



HAL
open science

Réalisation d'un logiciel de calcul des intégrales moléculaires impliquées dans le tenseur d'écran magnétique nucléaire sur orbitales atomiques de Slater

Lilian Berlu

► **To cite this version:**

Lilian Berlu. Réalisation d'un logiciel de calcul des intégrales moléculaires impliquées dans le tenseur d'écran magnétique nucléaire sur orbitales atomiques de Slater. Chimie théorique et/ou physique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2003. Français. NNT: . tel-00660778

HAL Id: tel-00660778

<https://theses.hal.science/tel-00660778>

Submitted on 17 Jan 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL - CLERMONT FERRAND II

(U.F.R. DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE)

École Doctorale des Sciences Fondamentales

N°: 395

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité Chimie Physique

par

Lilian Berlu

Diplômé d'Études Approfondies en Chimie Informatique et Théorique

**Réalisation d'un logiciel de calcul des
intégrales moléculaires impliquées dans
le tenseur d'écran magnétique nucléaire
sur orbitales atomiques de Slater**

Soutenue publiquement le 6 novembre 2003, devant la Commission d'Examen:

Président : X. Assfeld, Prof., Univ. Henri Poincaré (Nancy I)

Rapporteurs : M. Caffarel, D.R.2, Univ. Pierre et Marie Curie (Paris VI)

J. Fernández Rico, Prof., Univ. Autonome de Madrid

Examineur : P. Malfreyt, MCF, Univ. Blaise Pascal (Clermont II)

Directeur de thèse : D. Rinaldi, D.R.2, Univ. Henri Poincaré (Nancy I)

Remerciements

Le travail rapporté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Synthèse Et Étude de Systèmes d'Intérêt Biologique (SEESIB – UMR 6504) de l'université Blaise Pascal de Clermont Ferrand II.

J'exprime ma plus profonde gratitude au professeur Jean Bolt pour m'avoir soutenu et donné les moyens de finir cette thèse dans de bonnes conditions.

Je remercie mon directeur de thèse, Monsieur Daniel Rinaldi, pour m'avoir permis de terminer ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur J. Fernández Rico de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur sur cette thèse.

Je remercie également Monsieur Caffarel pour avoir accepté de rapporter ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur Assfeld et Monsieur Malfreyt pour leur participation à mon jury de thèse.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Hassan Safouhi, professeur à la Faculté Saint-Jean de l'université d'Alberta, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire au cours d'un stage et pour les nombreuses discussions fructueuses en résultats que nous avons eu ensemble. Il ne fait nul doute que la collaboration engagée ne fait que commencer.

Je ne saurais oublier Madame Claudette Tardif, doyenne de la Faculté Saint-Jean, ainsi que Monsieur Denis Gignac pour leur accueil chaleureux et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je voudrais également remercier Vincent They pour son soutien technique et amical.

Table des matières

Table des figures	vii
Liste des tableaux	viii
Introduction	1
Chapitre 1	
Théorie du tenseur d'écran nucléaire	3
1.1 Introduction	4
1.2 Théorie du tenseur d'écran magnétique nucléaire	5
1.2.1 La constante d'écran nucléaire :	5
1.2.2 Formulation du tenseur d'écran :	7
1.2.3 Le problème de la dépendance de jauge :	12
1.2.4 Techniques variationnelles :	14
1.3 L'approximation Hartree-Fock	14
1.3.1 Méthode à origine commune :	14
1.3.2 Dépendance d'origine de jauge dans les méthodes à origine commune :	20
1.3.3 La méthode GIAO :	23
1.3.4 La méthode IGLO :	27
1.3.5 La méthode LORG :	31

1.3.6	Autres méthodes Hartree-Fock :	36
1.4	Les méthodes post-Hartree-Fock	37
1.5	Conclusion	39

Chapitre 2

Méthode des perturbations couplées	41
---	-----------

2.1	Équations de Roothaan et Hall à l'ordre M	42
2.1.1	Rappels et définitions :	42
2.1.2	Développements à l'ordre M :	43
2.2	Équations de Roothaan et Hall au premier et au second ordres	44
2.2.1	Premier ordre :	45
2.2.2	Second ordre :	47
2.3	Correction d'ordre deux à l'énergie électronique	48
2.3.1	Développements :	48
2.3.2	Théorème d'échange de perturbations :	52
2.3.3	Application au magnétisme moléculaire :	56
2.4	Conclusion	58

Chapitre 3

Équations du tenseur d'écran magnétique nucléaire sur GIAO	60
---	-----------

3.1	Expression du tenseur d'écran sur GIAO	62
3.2	Évaluation de la matrice densité d'ordre un	63
3.3	Forme explicite des matrices impliquées dans le tenseur d'écran sur GIAO .	65
3.4	Conclusion	68

Chapitre 4

Développement analytique des intégrales moléculaires	69
---	-----------

4.1	Définitions et propriétés générales	72
-----	---	----

4.2	Les intégrales d'ordre zéro	79
4.2.1	Principe de la méthode :	79
4.2.2	L'intégrale de recouvrement :	81
4.2.3	L'intégrale d'énergie cinétique :	83
4.2.4	L'intégrale d'attraction nucléaire :	85
4.3	Les intégrales biélectroniques	89
4.3.1	Définition générale :	90
4.3.2	L'intégrale coulombienne monocentrique :	91
4.3.3	L'intégrale coulombienne bicentrique :	93
4.3.4	L'intégrale coulombienne tricentrique :	96
4.3.5	L'intégrale hybride :	100
4.3.6	Les intégrales tétracentrique et d'échange :	101
4.4	Les intégrales d'ordres non nuls	104
4.4.1	Premier ordre par rapport au champ magnétique :	104
4.4.2	L'intégrale monoélectronique $h_{AB}^{1\mu^N}$:	108
4.4.3	L'intégrale monoélectronique $h_{AB}^{2B\mu_{\alpha\beta}^N}$:	118
4.5	Conclusion	124

Chapitre 5

Méthodes d'accélération de la convergence
--

125

5.1	Introduction	125
5.2	Situation du problème	126
5.3	Les algorithmes d'accélération de la convergence	127
5.3.1	L'épsilon algorithme de Wynn :	128
5.3.2	La transformation u de Levin :	129
5.4	Les transformations non-linéaires	130

5.4.1	Les transformations non-linéaires D et \overline{D} :	130
5.4.2	La transformation non-linéaire $S\overline{D}$:	133
5.5	Développement de l'algorithme de $S\overline{D}$	135
5.5.1	Intégrales de recouvrement et coulombienne bicentriques :	135
5.5.2	L'intégrale tricentrique d'attraction nucléaire :	139
5.5.3	Les intégrales tricentrique de Coulomb et hybride :	139
5.5.4	Les intégrales de Coulomb et d'échange multicentriques :	140
5.5.5	Les intégrales multicentriques perturbées :	141
5.5.6	L'algorithme de $S\overline{D}$ et les formules de récurrence :	142
5.6	Conclusion	146

Chapitre 6

Évaluation numérique

148

6.1	Introduction	149
6.2	Fonctionnement des tests	150
6.3	Les intégrales de recouvrement et coulombiennes bicentriques	154
6.3.1	Évaluation des séries infinies :	154
6.3.2	Calculs sur fonctions B :	156
6.3.3	Calculs sur STO :	160
6.4	L'intégrale tricentrique d'attraction nucléaire	161
6.4.1	Évaluation des séries infinies :	161
6.4.2	Calculs sur fonctions B :	168
6.4.3	Calculs sur STO :	169
6.5	Les intégrales tricentriques de Coulomb et hybrides	172
6.5.1	Évaluation des séries infinies :	172
6.5.2	Calculs sur STO :	178

6.6	Les intégrales tétracentrique et d'échange	181
6.6.1	Évaluation des séries infinies :	181
6.6.2	Calculs sur fonctions B :	187
6.6.3	Calculs sur STO :	189
6.7	Conclusion	190
Conclusion		192
Bibliographie		194
Annexes		
Annexe A		
Commutateurs et leurs applications		203
A.1	Relations de commutations	203
A.2	Application au cadre GIAO	206
A.3	Application au cadre IGLO	207
Annexe B		
Identités mathématiques		211
B.1	Relations impliquant l'opérateur de Fock	211
B.2	Relations pour l'énergie de répulsion électronique	213
Annexe C		
Algorithmes des accélérateurs de la convergence		215
C.1	L'épsilon algorithme de Wynn	215
C.2	La transformation u de Levin	217

Table des figures

6.1	Intégrande $\mathcal{F}_{\mathcal{V},\alpha}(x)$ de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$	163
6.2	Intégrande $\tilde{\mathcal{F}}_{\mathcal{V},\alpha}(x)$ de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$	163
6.3	Intégrande $\mathcal{F}_{\mathcal{K},\alpha}(x)$ de $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$	173
6.4	Intégrande $\tilde{\mathcal{F}}_{\mathcal{K},\alpha}(x)$ de $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$	173
6.5	Intégrande $\mathcal{F}_{\mathcal{J},\alpha,\beta}(x)$ de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$	182
6.6	Intégrande $\tilde{\mathcal{F}}_{\mathcal{J},\alpha,\beta}(x)$ de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$	182

Liste des tableaux

6.1	Contrôle de la précision des valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ en utilisant $S\overline{D}_n^{(2,0)}$. Exemple 1	151
6.2	Contrôle de la précision des valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ en utilisant $S\overline{D}_n^{(2,0)}$. Exemple 2	151
6.3	Contrôle de la précision des valeurs de $\tilde{\mathcal{S}}$ et $\tilde{\mathcal{J}}$ en utilisant u_n et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$	152
6.4	Évaluation de $S\overline{D}_{10}^{(2,0)}$ avec les équations (5.53), (5.58) et (5.60)	153
6.5	Valeurs de $\tilde{\mathcal{I}}$ obtenues avec la série (5.2)	155
6.6	Valeurs de $\tilde{\mathcal{I}}$ obtenues en utilisant ε_n et u_n	155
6.7	Valeurs de $\tilde{\mathcal{I}}$ obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(2,0)}$ et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$	156
6.8	Intégrales de recouvrement bicentriques sur BTO. Exemple1	157
6.9	Intégrales de recouvrement bicentriques sur BTO. Exemple2	158
6.10	Intégrales de Coulomb bicentriques sur BTO.	159
6.11	Intégrales de recouvrement bicentriques sur STO pour HCN	160
6.12	Intégrales de Coulomb bicentriques sur STO pour HCN	160
6.13	Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ obtenues en utilisant la série (5.19). Exemple 1	164
6.14	Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ obtenues en utilisant ε_n et u_n . Exemple 1	164
6.15	Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(4,0)}$ et $\overline{D}_n^{(2,0)}$. Exemple 1	165
6.16	Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ obtenues en utilisant la série (5.2) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$. Exemple 1	165
6.17	Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ obtenues en utilisant la série (5.19). Exemple 2	166

6.18	Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ obtenues en utilisant ε_n et u_n . Exemple 2	166
6.19	Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(4,0)}$ et $\overline{D}_n^{(2,0)}$. Exemple 2	167
6.20	Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ obtenues en utilisant la série (5.2) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$. Exemple 2	167
6.21	Intégrales tricentriques d'attraction nucléaire sur BTO.	168
6.22	Intégrales tricentriques d'attraction nucléaire sur STO pour NCCH.	169
6.23	Intégrales tricentriques d'attraction nucléaire sur STO pour NCCCH.	170
6.24	Intégrales tricentriques d'attraction nucléaire sur STO pour des systèmes linéaires et non-linéaires.	170
6.25	Intégrales tricentriques d'attraction nucléaire sur STO pour H ₂ O.	171
6.26	Valeurs de $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$ obtenues en utilisant la série (5.19).	174
6.27	Valeurs de $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$ obtenues en utilisant ε_n et u_n	174
6.28	Valeurs de $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$ obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(4,0)}$ et $\overline{D}_n^{(2,0)}$	175
6.29	Valeurs de $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$ obtenues en utilisant la série (5.2) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$	175
6.30	Valeurs de $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$ obtenues en utilisant la série (5.19).	176
6.31	Valeurs de $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$ obtenues en utilisant ε_n et u_n	176
6.32	Valeurs de $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$ obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(4,0)}$ et $\overline{D}_n^{(2,0)}$	177
6.33	Valeurs de $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$ obtenues en utilisant la série (5.2) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$	177
6.34	Intégrales tricentriques de Coulomb et hybride sur STO pour H ₂ O.	179
6.35	Intégrales tricentriques de Coulomb et hybride sur STO pour C ₂ H ₄	180
6.36	Valeurs de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$ obtenues en utilisant la série (5.19).	183
6.37	Valeurs de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$ obtenues en utilisant ε_n et u_n	184
6.38	Valeurs de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$ obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(6,0)}$ et $\overline{D}_n^{(2,0)}$	185
6.39	Valeurs de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$ obtenues en utilisant la série (5.2) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$	186

6.40	Intégrales biélectroniques multicentriques sur BTO.	187
6.41	Intégrales tétracentriques de Coulomb sur BTO.	188
6.42	Intégrales tétracentriques de Coulomb sur STO pour C_2H_4	189
6.43	Intégrales tétracentriques de Coulomb sur STO pour CH_4	190

Introduction

L'établissement de l'équation de Schrödinger, en 1926, décrivant le mouvement de l'électron autour du noyau et le développement de la méthode LCAO furent de véritables révolutions en physique qui allaient voir naître la chimie quantique.

Déjà, les intégrales multicentriques apparaissaient comme un véritable problème mathématique, tant leur évaluation est compliquée. Les difficultés soulevées par le calcul des intégrales moléculaires dépendent pour beaucoup du choix des fonctions de base utilisées pour approcher les solutions de l'équation de Schrödinger.

Les orbitales atomiques de Slater, malgré leur simplicité analytique, conduisent à des calculs d'une complexité telle que durant des années il fut impossible de développer un algorithme efficace permettant de mener les calculs à bien, tant les ordinateurs étaient peu puissants.

Le recours aux fonctions de type gaussiennes était alors une nécessité technique. Malheureusement, ces fonctions ne satisfont pas les conditions aux limites des solutions analytiques de l'équation de Schrödinger, à savoir un point de rebroussement à l'origine et une décroissance exponentielle. Ceci constitue le principal inconvénient des fonctions gaussiennes et celui-ci n'est pas sans conséquences. La mauvaise description de la densité électronique à proximité du noyau et à longues distances qui en résulte, interfère avec la qualité du calcul de propriétés physico-chimiques telles que le tenseur d'écran magnétique nucléaire et la polarisabilité électronique. Afin de pallier à ce problème une solution consiste à utiliser des bases de fonctions gaussiennes de plus en plus étendues, ceci se traduisant par l'augmentation quasi exponentielle du nombre d'intégrales à évaluer et faisant

perdre leur avantage aux fonctions gaussiennes.

Les progrès de l'informatique au siècle dernier avec l'apparition de supercalculateurs, ont permis d'envisager la mise au point de logiciels *ab initio* utilisant des orbitales de type exponentiel et notamment les orbitales atomiques de Slater. Des techniques de plus en plus évoluées ont vu le jour sans pour autant avoir été utilisées dans des logiciels de chimie quantique.

Dans ce travail, nous nous proposons de traiter les problèmes posés par l'évaluation des intégrales impliquées dans le calcul *ab initio* du tenseur d'écran magnétique nucléaire sur une base d'orbitales atomiques de Slater.

Après une introduction visant à exposer les différentes techniques développées pour assurer l'invariance de jauge de ce type de calculs, nous identifierons chaque intégrale à évaluer. Ensuite, nous montrerons comment le formalisme de la transformée de Fourier permet d'établir de façon homogène l'expression analytique de toutes les intégrales moléculaires multicentriques nécessaires à ce calcul. Un développement original des termes d'ordres un et deux par rapport au moment magnétique nucléaire et au champ magnétique extérieur sera exposé. Puis, nous présenterons les différents algorithmes que nous avons utilisés et les améliorations que nous leur avons apportées. Enfin, au travers de tests numériques, nous montrerons l'efficacité de nos programmes de calcul pour l'évaluation rapide et précise des intégrales moléculaires multicentriques.

Chapitre 1

Théorie et calcul du tenseur d'écran magnétique nucléaire

Ce chapitre constitue une introduction générale du diamagnétisme moléculaire appliqué au calcul des déplacements chimiques de RMN. La notion de tenseur d'écran magnétique nucléaire sera développée à l'aide du formalisme non relativiste de l'équation de Schrödinger stationnaire. Il ne sera donc pas fait mention des aspects cinétiques du phénomène de RMN qui impliquent un traitement quantique dépendant du temps. Un exposé détaillé de la théorie Hartree-Fock perturbée en présence d'un champ magnétique homogène et constant et de moments magnétiques nucléaires est fait. Dans la suite, nous présentons les différentes techniques Hartree-Fock assurant l'invariance de jauge ainsi que leurs avantages et inconvénients. Nous discuterons de l'importance de la prise en compte de la corrélation électronique par des méthodes de niveaux plus élevés telles que l'interaction multiconfigurationnelle et la DFT. Enfin, nous situerons le cadre de ce travail et décrirons les objectifs poursuivis.

1.1 Introduction

Le phénomène du diamagnétisme découvert au 19^{ième} siècle par Faraday, est une propriété universelle de la matière. L'étude du diamagnétisme moléculaire a débuté dans les années 40.

Sachant que l'interaction entre un champ magnétique incident et le moment magnétique nucléaire d'un noyau à spin est quantifiée, les physiciens se demandèrent si des transitions entre ces états quantiques étaient expérimentalement possibles. La mise en évidence du phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN), en 1939, par Rabi et al. [1], apparaissait alors comme un progrès en recherche fondamentale et son applicabilité expérimentale semblait limitée.

Les premières théories du diamagnétisme moléculaire et de la résonance magnétique nucléaire développées par Lamb [2] et Bloch et al. [3, 4], étaient basées sur la précession de Larmor et l'électromagnétisme classique.

C'est en 1950 que Ramsey [5] établit la théorie quantique rigoureuse de la RMN. Depuis sa découverte, les techniques expérimentales de la RMN pour l'étude du déplacement chimique, ont beaucoup évolué. Aujourd'hui, la RMN permet l'étude des solides et des liquides, et les noyaux utilisés couvrent une large partie du tableau périodique. Grâce aux techniques multidimensionnelles, par l'intermédiaire de l'effet Overhauser, la résonance magnétique nucléaire permet de déterminer les distances interatomiques et la structure moléculaire précise.

Aujourd'hui, bien que la théorie de la RMN puisse être considérée comme établie, aucune méthode de calcul réalisant un progrès décisif dans le domaine de l'interprétation et de la prédiction des spectres RMN, n'a encore été trouvée.

L'attribution d'un spectre de RMN à une structure moléculaire peut s'avérer difficile. La vérification peut passer par la synthèse de molécules hypothétiques afin de comparer leurs spectres avec celui obtenu expérimentalement. Cette procédure, longue et coûteuse, pourrait être limitée par des calculs quantiques de spectres RMN éliminant les hypo-

thèses de structures non correctes. Ainsi, l'efficacité des spectroscopies RMN pourrait être notablement améliorée si une compréhension détaillée des déplacements chimiques était atteinte.

1.2 Théorie du tenseur d'écran magnétique nucléaire

1.2.1 La constante d'écran nucléaire :

Tout noyau, N , ayant un nombre quantique de spin nucléaire, I , possède un moment nucléaire magnétique associé $\vec{\mu}_N$, qui peut interagir avec un champ magnétique extérieur \vec{B}_0 . L'énergie d'interaction entre \vec{B}_0 et $\vec{\mu}_N$ s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_N \cdot \vec{B}_0 = -\gamma\hbar\vec{I} \cdot \vec{B}_0, \quad (1.1)$$

où γ est la constante gyromagnétique du noyau concerné.

Selon la théorie quantique, la projection de \vec{I} le long d'une direction donnée est quantifiée. Si on choisit \vec{B}_0 comme direction de quantification, on a l'énergie d'interaction :

$$E = -\gamma\hbar m_I B_0, \quad (1.2)$$

où m_I est le nombre quantique magnétique de spin nucléaire possédant une des valeurs permises suivantes :

$$m_I = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I. \quad (1.3)$$

Ainsi un noyau à spin $1/2$ aura 2 niveaux d'énergie distincts correspondant à $m_I = \pm 1/2$. La séparation des niveaux d'énergie, due au nombre quantique m_I , est appelée effet Zeeman. La différence d'énergie entre deux niveaux successifs a pour expression :

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0. \quad (1.4)$$

Une transition entre deux niveaux d'énergie voisins peut être induite par l'application d'un champ électromagnétique externe, perpendiculaire à \vec{B}_0 , et de fréquence :

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi. \quad (1.5)$$

La différence d'énergie, ΔE , entre les états quantiques de spin nucléaire étant très faible, l'onde électromagnétique capable d'induire de telles transitions se situe dans le domaine des radiofréquences. Lorsque la transition entre deux niveaux voisins s'effectue à la fréquence ν , on dit que le noyau résonne à la fréquence ν .

Chaque noyau possède ses propres caractéristiques magnétiques (γ) et des noyaux de types différents conduisent à des fréquences de résonance différentes. De plus, deux noyaux identiques, mais occupant des positions moléculaires non équivalentes, ont des fréquences de résonance légèrement différentes l'une de l'autre.

Lorsqu'un système atomique ou moléculaire est plongé dans un champ magnétique celui-ci modifie le mouvement des électrons. Il s'ensuit une déformation du nuage électronique et la création d'un champ magnétique secondaire induit sur chaque type de noyau. Ainsi, selon que ce champ secondaire s'ajoute ou se soustrait à \vec{B}_0 , les noyaux perçoivent un champ local plus grand (déblindage) ou plus petit (blindage) en amplitude que le champ appliqué \vec{B}_0 . Le champ magnétique local subit par les noyaux peut être exprimé comme suit :

$$\vec{B}_0^{loc} = (\mathcal{I} - \sigma)\vec{B}_0, \quad (1.6)$$

où σ est le tenseur d'écran magnétique nucléaire du noyau concerné et \mathcal{I} la matrice identité.

En conséquence, les équations (1.1) et (1.5) sont modifiées :

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_N \cdot (\mathcal{I} - \sigma)\vec{B}_0, \quad (1.7)$$

$$\nu = \gamma(1 - \sigma_{zz})B_0/2\pi. \quad (1.8)$$

Ici nous choisissons \vec{B}_0 comme axe de quantification, lui-même choisit parallèle à l'axe Z du laboratoire. L'équation (1.7) peut être réécrite en fonction des composantes tensorielles α, β ($\alpha, \beta \in x, y, z$) comme suit :

$$\mathcal{H} = - \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mu_{N,\alpha} (\delta_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\beta}) B_{0,\beta}. \quad (1.9)$$

Le tenseur d'écran est un tenseur de rang deux non symétrique ayant neuf composantes indépendantes, observables séparément en phase solide. En phase liquide ou gazeuse, suite

à l'agitation thermique, seule une valeur moyenne du tenseur d'écran est observable. On parle alors de la constante d'écran isotropique, σ_{iso} :

$$\sigma_{iso} = \langle \sigma_{zz} \rangle = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3. \quad (1.10)$$

Les instruments de RMN ne permettent pas la détermination directe de la constante d'écran absolue d'un noyau. C'est pourquoi on mesure la valeur relative de σ par rapport à une substance de référence. On obtient alors le déplacement chimique, δ , qui est un nombre sans dimension défini par la relation :

$$\delta = (\nu - \nu_{ref})/\nu_{ref} = (\sigma_{iso,ref} - \sigma_{iso})/(1 - \sigma_{iso,ref}), \quad (1.11)$$

où ν et ν_{ref} sont respectivement les fréquences de résonance de la molécule concernée et de la substance de référence. La valeur du déplacement chimique du noyau à spin considéré, est déterminée par l'environnement électronique qui est responsable de l'écrantage du champ magnétique incident \vec{B}_0 , et varie d'un site moléculaire à l'autre. L'existence du déplacement chimique résulte directement du fait que les noyaux des molécules ne sont pas dans le vide, isolés et non affectés par les électrons.

1.2.2 Formulation du tenseur d'écran :

L'équation (1.9) nous apprend que les composantes, $\sigma_{\alpha\beta}^N$, du tenseur d'écran sont liées à l'énergie électronique totale du système par la relation suivante :

$$\sigma_{\alpha\beta}^N = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mu_{N,\alpha} \partial B_{0,\beta}} \right)_{\{\vec{\mu}_N = \vec{0}\}, \vec{B}_0 = \vec{0}}. \quad (1.12)$$

Soit un système moléculaire à $2n$ électrons, contenant des moments magnétiques nucléaires, $\{\vec{\mu}_N\}$, et plongé dans un champ magnétique extérieur homogène et constant, \vec{B}_0 . La présence du champ et des moments magnétiques se traduit par la modification de l'impulsion électronique :

$$\vec{p}(j) = \left(-i\hbar \vec{\nabla}_j + e\vec{A}(j) \right). \quad (1.13)$$

L'hamiltonien électronique total s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{2n} \left[\frac{1}{2m_e} \left(-i\hbar \vec{\nabla}_j + e\vec{A}(j) \right)^2 + V(j) + \sum_{j<k}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \right]$$

$$= \sum_{j=1}^{2n} \left[\hat{h}(j) + \sum_{j < k}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \right] \quad (1.14)$$

avec

$$\vec{A}(j) = \frac{1}{2} \left(\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_{j0} \right) + \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_N \frac{\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_{jN}}{r_{jN}^3} \quad (1.15)$$

et

$$V(j) = \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jA}}. \quad (1.16)$$

$\vec{A}(j)$ est le vecteur potentiel produit par \vec{B}_0 et $\{\vec{\mu}^N\}$, $V(j)$ son énergie potentielle dans le champ des charges nucléaires. Ici $\vec{r}_{j0} = \vec{r}_j - \vec{R}_0$ est la position de l'électron j par rapport à l'origine de jauge du système de position arbitraire \vec{R}_0 ; \vec{r}_{jX} est la position de l'électron j par rapport au noyau X , nous notons r_{jX} sa norme. \vec{R}_N est la position du moment nucléaire $\vec{\mu}_N$, M est le nombre de noyaux, Z_A est le numéro atomique du noyau A de position \vec{R}_A , ϵ_0 et μ_0 sont respectivement la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du vide, m_e et $-e$ sont la masse restante et la charge de l'électron.

Pour obtenir l'expression du tenseur d'écran magnétique nucléaire, on développe l'énergie électronique totale en ordres de $\mu_{N,\alpha}$ et $B_{0,\beta}$:

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)} + \mu_{N,\alpha} E_\alpha^{(1,0)} + B_{0,\beta} E_\beta^{(0,1)} + \mu_{N,\alpha} B_{0,\beta} E_{\alpha\beta}^{(1,1)} \\ &+ \mu_{N,\alpha} \mu_{N,\beta} E_{\alpha\beta}^{(2,0)} + B_{0,\alpha} B_{0,\beta} E_{\alpha\beta}^{(0,2)} + \dots \end{aligned} \quad (1.17)$$

La théorie quantique de la RMN de Ramsey [5], utilisait la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger appliquée à un système moléculaire plongé dans un champ magnétique et possédant un noyau ayant un moment magnétique de spin. Ramsey obtint l'expression des composantes du tenseur d'écran, $\sigma_{\alpha\beta}$:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= E_{\alpha\beta}^{(1,1)} = \langle 0 | \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(1,1)} | 0 \rangle \\ &+ \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_\alpha^{(1,0)} | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_\beta^{(0,1)} | 0 \rangle + \langle 0 | \mathcal{H}_\beta^{(0,1)} | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_\alpha^{(1,0)} | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &\equiv \sigma_{\alpha\beta}^d + \sigma_{\alpha\beta}^p, \end{aligned} \quad (1.18)$$

où $|0\rangle$ et $|m\rangle$ sont l'état propre fondamental et le $m^{\text{ième}}$ état excité de l'hamiltonien non perturbé $\mathcal{H}^{(0)}$, de valeurs propres associées $E_0^{(0)}$ et $E_m^{(0)}$. Les termes $\mathcal{H}_\alpha^{(i,j)}$ et $\mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(i,j)}$ sont

obtenus en développant l'expression de l'hamiltonien, (1.14), en ordres de perturbations en fonction de $\mu_{N,\alpha}$ et $B_{0,\beta}$ comme suit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}^{(0)} + \sum_{\alpha} \mu_{N,\alpha} \mathcal{H}_{\alpha}^{(1,0)} + \sum_{\beta} B_{0,\beta} \mathcal{H}_{\beta}^{(0,1)} + \sum_{\alpha,\beta} \mu_{N,\alpha} B_{0,\beta} \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(1,1)} \\ &+ \sum_{\alpha,\beta} \mu_{N,\alpha} \mu_{N,\beta} \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(2,0)} + \sum_{\alpha,\beta} B_{0,\alpha} B_{0,\beta} \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(0,2)} + \dots \end{aligned} \quad (1.19)$$

Pour obtenir les expressions complètes de $\mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(1,1)}$, $\mathcal{H}_{\alpha}^{(1,0)}$ et $\mathcal{H}_{\beta}^{(0,1)}$, commençons par développer le terme d'énergie cinétique de l'équation (1.14) :

$$\begin{aligned} T(j) &= \frac{1}{2m_e} \left(-i\hbar \vec{\nabla} + e\vec{A} \right)^2 \\ &= \frac{1}{2m_e} \left[(-i\hbar \vec{\nabla})^2 - ie\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A} - ie\hbar \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + (e\vec{A})^2 \right]. \end{aligned} \quad (1.20)$$

La relation de commutation $[\vec{\nabla}; \vec{A}] = 0$ (A.3), permet de récrire l'équation (1.20) sous la forme :

$$\begin{aligned} T(j) &= \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{ie\hbar}{m_e} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2m_e} A^2 \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{ie\hbar}{2m_e} \left(\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_{j0} \right) \cdot \vec{\nabla} - \frac{ie\hbar \mu_0}{m_e 4\pi} \sum_N \frac{(\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_{jN}) \cdot \vec{\nabla}}{r_{jN}^3} \\ &+ \frac{e^2}{8m_e} \left(\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_{j0} \right)^2 + \frac{e^2 \mu_0}{2m_e 4\pi} \sum_N \frac{\left(\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_{j0} \right) \cdot (\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_{jN})}{r_{jN}^3} \\ &+ \frac{e^2}{2m_e} \sum_N \sum_M \frac{(\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_{jN}) \cdot (\vec{\mu}_M \wedge \vec{r}_{jM})}{r_{jN}^3 r_{jM}^3}. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Grâce aux relations vectorielles :

$$(\vec{A} \wedge \vec{B}) \cdot \vec{C} = \vec{A} \cdot (\vec{B} \wedge \vec{C}) \quad (1.22)$$

et

$$(\vec{A} \wedge \vec{B}) \cdot (\vec{C} \wedge \vec{D}) = (\vec{A} \cdot \vec{C})(\vec{B} \cdot \vec{D}) - (\vec{A} \cdot \vec{D})(\vec{B} \cdot \vec{C}), \quad (1.23)$$

en posant \vec{u}_{α} , \vec{u}_{β} et \vec{u}_{γ} les vecteurs unitaires du référentiel cartésien orthonormé et en utilisant les relations (A.12)-(A.16), on peut écrire :

$$T(j) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta + \frac{e}{2m_e} \sum_{\beta} B_{0,\beta} l_{j0,\beta} + \frac{e \mu_0}{m_e 4\pi} \sum_N \sum_{\alpha} \mu_{N,\alpha} \frac{l_{jN,\alpha}}{r_{jN}^3}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{e^2}{8m_e} \left(\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_{j0} \right)^2 + \frac{e^2}{2m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_N \sum_\alpha \sum_\beta \mu_{N,\alpha} B_{0,\beta} \frac{\vec{r}_{j0} \cdot \vec{r}_{jN} \delta_{\alpha,\beta} - r_{j0,\alpha} r_{Nj,\beta}}{r_{jN}^3} \\
 & + \frac{e^2}{2m_e} \sum_N \sum_M \frac{(\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_{jN}) \cdot (\vec{\mu}_M \wedge \vec{r}_{jM})}{r_{jN}^3 r_{jM}^3}.
 \end{aligned} \tag{1.24}$$

avec le moment cinétique orbital autour du noyau X :

$$\vec{l}_{jX} = -i\hbar \left(\vec{r}_{jX} \wedge \vec{\nabla} \right). \tag{1.25}$$

Ainsi, en substituant (1.24) dans l'expression de l'hamiltonien électronique total (1.14), on obtient finalement :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}^{(0)} & = \sum_{j=1}^{2n} \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_j + V(j) + \sum_{j<k}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \right] \\
 & = \sum_{j=1}^{2n} \left[\hat{h}^{(0)}(j) + \sum_{j<k}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \right]
 \end{aligned} \tag{1.26}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_\alpha^{(1,0)} & = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mu_{N,\alpha}} \right)_{\{\vec{\mu}_N = \vec{0}\}, \vec{B}_0 = \vec{0}} \\
 & = \sum_{j=1}^{2n} \hat{h}_\alpha^{(1,0)}(j) = \frac{e}{m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{j=1}^{2n} \frac{l_{jN,\alpha}}{r_{jN}^3}
 \end{aligned} \tag{1.27}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_\beta^{(0,1)} & = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial B_{0,\beta}} \right)_{\{\vec{\mu}_N = \vec{0}\}, \vec{B}_0 = \vec{0}} \\
 & = \sum_{j=1}^{2n} \hat{h}_\beta^{(0,1)}(j) = \frac{e}{2m_e} \sum_{j=1}^{2n} l_{j0,\beta}
 \end{aligned} \tag{1.28}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(1,1)} & = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \mu_{N,\alpha} \partial B_{0,\beta}} \right)_{\{\vec{\mu}_N = \vec{0}\}, \vec{B}_0 = \vec{0}} \\
 & = \sum_{j=1}^{2n} \hat{h}_{\alpha\beta}^{(1,1)}(j) = \frac{e^2}{2m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{j=1}^{2n} \frac{\vec{r}_{j0} \cdot \vec{r}_{jN} \delta_{\alpha,\beta} - r_{j0,\alpha} r_{Nj,\beta}}{r_{jN}^3}.
 \end{aligned} \tag{1.29}$$

Nous n'avons pas considéré $\mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(2,0)}$ et $\mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(0,2)}$ qui correspondent respectivement au tenseur de susceptibilité diamagnétique locale et au tenseur de susceptibilité diamagnétique moléculaire. On remarquera que l'expression de l'hamiltonien donnée dans l'équation (1.14) n'est valable qu'au niveau non relativiste.

Finalement, en substituant les équations (1.27)-(1.29) dans (1.18), on obtient l'expres-

sion des composantes du tenseur d'écran magnétique du noyau N :

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta}^N &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m_e} \left\langle 0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \frac{\vec{r}_{j0} \cdot \vec{r}_{jN} \delta_{\alpha,\beta} - r_{j0,\alpha} r_{Nj,\beta}}{r_{jN}^3} \right| 0 \right\rangle \\
 &+ \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m_e^2} \sum_{m \neq 0} \left[\frac{\left\langle 0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \frac{l_{jN,\alpha}}{r_{jN}^3} \right| m \right\rangle \left\langle m \left| \sum_{j=1}^{2n} l_{j0,\beta} \right| 0 \right\rangle}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\left\langle 0 \left| \sum_{j=1}^{2n} l_{j0,\beta} \right| m \right\rangle \left\langle m \left| \sum_{j=1}^{2n} \frac{l_{jN,\alpha}}{r_{jN}^3} \right| 0 \right\rangle}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \right]. \quad (1.30)
 \end{aligned}$$

L'équation (1.30) montre que les composantes, $\sigma_{\alpha\beta}^N$, du tenseur d'écran magnétique nucléaire peuvent être séparées en deux parties $\sigma_{\alpha\beta}^d$ et $\sigma_{\alpha\beta}^p$. La compréhension du tenseur d'écran passe par la précession du nuage électronique par rapport au champ magnétique incident \vec{B}_0 . Cette précession est celle du moment cinétique orbital, \vec{l} , décrivant le mouvement des électrons. Il y a alors apparition d'un champ magnétique secondaire s'opposant à \vec{B}_0 . Il s'agit d'un effet diamagnétique responsable de la partie $\sigma_{\alpha\beta}^d$ de $\sigma_{\alpha\beta}$. $\sigma_{\alpha\beta}^d$, appelé contribution diamagnétique, peut être évalué à partir de l'état fondamental uniquement. D'autre part, l'impulsion des électrons est fonction de \vec{B}_0 . Ce phénomène est responsable de $\sigma_{\alpha\beta}^p$ appelée contribution paramagnétique. Le calcul de celle-ci nécessite la connaissance des états excités $|m\rangle$.

L'équation (1.30) est exacte, mais son traitement est difficile. En effet :

- $|0\rangle$ et $|m\rangle$ sont les vecteurs propres de $\mathcal{H}^{(0)}$ qui ne peuvent pas être obtenus explicitement pour une molécule,
- l'équation (1.18) comporte une somme infinie sur les états excités. En conséquence, cette équation, importante du point de vue théorique, se révèle peu pratique avec la nécessité de prendre en compte le continuum dans les programmes de calculs.

1.2.3 Le problème de la dépendance de jauge :

L'expression des hamiltoniens perturbés $\mathcal{H}_\beta^{(0,1)}$ et $\mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(1,1)}$ contient l'origine de jauge, \vec{R}_0 , qui a été choisie de façon arbitraire pour le calcul. Évidemment, l'énergie électronique d'une molécule placée dans un champ magnétique ne dépend pas de ce choix d'origine de jauge, étant donné que les molécules ne possèdent pas d'origine propre. Cependant, il n'est pas évident que les composantes du tenseur d'écran, $\sigma_{\alpha\beta}$, données par l'équation (1.18), soient indépendantes de \vec{R}_0 . Il est donc nécessaire de le prouver mathématiquement.

On note $|0\rangle$ et $|m\rangle$ les vecteurs propres de $\mathcal{H}^{(0)}$ ayant les valeurs propres associées $E_0^{(0)}$ et $E_m^{(0)}$, respectivement.

À partir de la relation de commutation [Eq. (A.4)] :

$$[\Delta_j, \vec{r}_j] = 2\vec{\nabla}_j, \quad (1.31)$$

on peut obtenir une équation identique pour l'hamiltonien électronique total non perturbé [Eq. (A.11)] :

$$\left[\mathcal{H}^{(0)}, \sum_{j=1}^{2n} \vec{r}_j \right] = -(\hbar^2/m_e) \sum_{j=1}^{2n} \vec{\nabla}_j, \quad (1.32)$$

de laquelle on déduit les relations :

$$\left\langle m \left| \sum_{j=1}^{2n} \vec{\nabla}_j \right| 0 \right\rangle = \frac{m_e}{\hbar^2} (E_0^{(0)} - E_m^{(0)}) \left\langle m \left| \sum_{j=1}^{2n} \vec{r}_j \right| 0 \right\rangle \quad (1.33)$$

$$\left\langle 0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \vec{\nabla}_j \right| m \right\rangle = \frac{m_e}{\hbar^2} (E_m^{(0)} - E_0^{(0)}) \left\langle 0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \vec{r}_j \right| m \right\rangle. \quad (1.34)$$

On note $\sigma_{\alpha\beta}^N(\vec{R}_0)$, les composantes du tenseur d'écran définies avec l'origine de jauge \vec{R}_0 . Ainsi, $\sigma_{\alpha\beta}^N(\vec{0})$ représente $\sigma_{\alpha\beta}^N(\vec{R}_0 = \vec{0})$. On obtient alors :

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^N(\vec{R}_0) - \sigma_{\alpha\beta}^N(\vec{0}) &= \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{e^2}{2m_e} \left\langle 0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \frac{-\vec{R}_0 \cdot \vec{r}_{jN} \delta_{\alpha,\beta} + R_{0,\alpha} r_{jN,\beta}}{r_{jN}^3} \right| 0 \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{e^2 \hbar^2}{2m_e^2} \sum_{m \neq 0} \frac{\left\langle 0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \frac{(\vec{r}_{jN} \wedge \vec{\nabla}_j)_\alpha}{r_{jN}^3} \right| m \right\rangle \left\langle m \left| \sum_{j=1}^{2n} (\vec{R}_0 \wedge \vec{\nabla}_j)_\beta \right| 0 \right\rangle}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \right\} \end{aligned}$$

$$+ \left. \frac{\left\langle 0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \left(\vec{R}_0 \wedge \vec{\nabla}_j \right)_\beta \right| m \right\rangle \left\langle m \left| \sum_{j=1}^{2n} \frac{(\vec{r}_{jN} \wedge \vec{\nabla}_j)_\alpha}{r_{jN}^3} \right| 0 \right\rangle}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \right\}. \quad (1.35)$$

Puis, en appliquant (1.33) et (1.34), on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^N(\vec{R}_0) - \sigma_{\alpha\beta}^N(\vec{0}) &= \frac{\mu_0 e^2}{4\pi 2m_e} \left\{ \left\langle 0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \frac{-\vec{R}_0 \cdot \vec{r}_{jN} \delta_{\alpha\beta} + R_{0,\alpha} r_{jN,\beta}}{r_{jN}^3} \right| 0 \right\rangle \right. \\ &+ \sum_{m \neq 0} \left\langle 0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \frac{(\vec{r}_{jN} \wedge \vec{\nabla}_j)_\alpha}{r_{jN}^3} \right| m \right\rangle \left\langle m \left| \sum_{j=1}^{2n} \left(\vec{R}_0 \wedge \vec{r}_j \right)_\beta \right| 0 \right\rangle \\ &\left. - \left\langle 0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \left(\vec{R}_0 \wedge \vec{r}_j \right)_\beta \right| m \right\rangle \left\langle m \left| \sum_{j=1}^{2n} \frac{(\vec{r}_{jN} \wedge \vec{\nabla}_j)_\alpha}{r_{jN}^3} \right| 0 \right\rangle \right\}. \quad (1.36) \end{aligned}$$

Finalement, en utilisant la relation de clôture :

$$\sum_m |m\rangle \langle m| = 1, \quad (1.37)$$

en remarquant que dans l'équation (1.36), la somme sur m peut être étendue à l'état fondamental puisque le terme tel que $m = 0$ est nul, et en appliquant la relation de commutation [Eq. (A.16)] :

$$\left[\frac{(\vec{r}_{jN} \wedge \vec{\nabla}_j)_\alpha}{r_{jN}^3}, (\vec{R}_0 \wedge \vec{r}_j)_\beta \right] = \frac{\vec{R}_0 \cdot \vec{r}_{jN} \delta_{\alpha\beta} - R_{0,\alpha} r_{jN,\beta}}{r_{jN}^3}, \quad (1.38)$$

on arrive à :

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^N(\vec{R}_0) - \sigma_{\alpha\beta}^N(\vec{0}) &= \frac{\mu_0 e^2}{4\pi 2m_e} \\ &\times \left\langle 0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \left[\frac{(\vec{r}_{jN} \wedge \vec{\nabla}_j)_\alpha}{r_{jN}^3}, (\vec{R}_0 \wedge \vec{r}_j)_\beta \right] - \frac{\vec{R}_0 \cdot \vec{r}_{jN} \delta_{\alpha\beta} - R_{0,\alpha} r_{jN,\beta}}{r_{jN}^3} \right| 0 \right\rangle \\ &= 0. \quad (1.39) \end{aligned}$$

L'équation (1.39) montre que les composantes, $\sigma_{\alpha\beta}$, du tenseur d'écran ne dépendent pas du choix de l'origine de jauge, \vec{R}_0 . Cependant, elle ne garantit pas que le calcul d'une valeur particulière de $\sigma_{\alpha\beta}$ soit réellement indépendant de jauge. Ceci à cause du fait que les valeurs propres et vecteurs propres de $\mathcal{H}^{(0)}$ ne sont pas connues avec exactitude, et qu'une sommation infinie ne peut pas être effectivement employée dans un calcul.

1.2.4 Techniques variationnelles :

La méthode des variations constitue une alternative à la théorie de Ramsey. Une telle approche a été développée par Tillieu et al. [6] pour les susceptibilités diamagnétiques moléculaires. Ces auteurs utilisaient une fonction d'onde dépendant explicitement du champ magnétique \vec{B}_0 , de la forme :

$$\phi = \psi_0 \left(1 + \vec{B}_0 \cdot \vec{g} \right), \quad (1.40)$$

où ψ_0 est la fonction d'onde de l'état fondamental du système non perturbé et \vec{g} une fonction des coordonnées électroniques.

Une technique similaire a été mise en œuvre par Das et al. [7] pour le tenseur d'écran avec une fonction d'onde de la forme :

$$\phi = \psi_0 \left(1 + \vec{B}_0 \cdot \vec{g} + \vec{\mu} \cdot \vec{f} \right). \quad (1.41)$$

La technique variationnelle appliquée au calcul du tenseur d'écran reste cependant peu utilisée. On lui préfère le traitement perturbatif des équations de Hartree-Fock.

1.3 L'approximation Hartree-Fock

1.3.1 Méthode à origine commune :

Il a été établi dans la section précédente que les valeurs propres et les fonctions propres de l'état fondamental, nécessaires dans l'équation (1.18), ne peuvent pas être obtenues avec exactitude pour une molécule. Une excellente alternative pour évaluer des propriétés électroniques moléculaires comme le tenseur d'écran, est l'approximation Hartree-Fock (HF) pour les molécules perturbées. Les procédés rigoureux sont connus sous le nom de méthodes Hartree-Fock des perturbations couplées (Coupled Perturbed HF : CPHF). La première technique de ce type a été formulée par Hall et al. [8] en 1962. Des approches équivalentes ont été proposées par Stevens et al. [9] ainsi que par McWeeny et al. [10, 11]. Les premiers calculs de propriétés magnétiques, avec une base indépendante du champ et

des moments magnétiques, ont été réalisés par Stevens et al. [12–15] et concernaient des molécules diatomiques. Plus tard, Arrighini et al. [16–20] ont effectué un travail similaire avec des molécules polyatomiques. Une étude détaillée des constantes d'écran de ^1H , ^{13}C , ^{14}N et ^{17}O a été réalisée par Ditchfield et al. [21, 22]. Ces auteurs utilisaient une base de gaussiennes (GTO) indépendantes de \vec{B}_0 et $\vec{\mu}$, leurs calculs étaient faits au moyen de la technique des perturbations SCF.

Dans la théorie HF, on représente la fonction d'onde de l'état fondamental à $2n$ électrons, par un simple déterminant de Slater composé des orbitales moléculaires perturbées doublement occupées. On note $\|1\bar{1}2\bar{2}\dots i\bar{i}\dots n\bar{n}\|$ le déterminant de Slater.

Comme l'indique l'équation (1.17), l'élément $\sigma_{\alpha\beta}^N$ du tenseur d'écran magnétique nucléaire du noyau N , a pour expression :

$$\sigma_{\alpha\beta}^N = \left[\frac{\partial^2 \langle 0 | \mathcal{H}(\vec{\mu}_N, \vec{B}_0) | 0 \rangle}{\partial \mu_{N,\alpha} \partial B_{0,\beta}} \right]_{\{\vec{\mu}_N=\vec{0}, \vec{B}_0=\vec{0}\}}, \quad (1.42)$$

où $|0\rangle$ représente le déterminant de Slater $\|1\bar{1}2\bar{2}\dots i\bar{i}\dots n\bar{n}\|$.

Si les fonctions de base ne dépendent pas du moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}_N$, le théorème de Hellmann-Feynman permet de réduire l'équation (1.42) :

$$\sigma_{\alpha\beta}^N = \frac{\partial}{\partial B_{0,\beta}} \left\langle 0 \left| \left(\frac{\partial \mathcal{H}(\vec{\mu}_N, \vec{B}_0)}{\partial \mu_{N,\alpha}} \right)_{\{\vec{\mu}_N=\vec{0}\}} \right| 0 \right\rangle_{\vec{B}_0=0}. \quad (1.43)$$

En utilisant le développement de \mathcal{H} en série de Taylor par rapport à $\vec{\mu}_{N,\alpha}$ et $\vec{B}_{0,\beta}$, donné dans (1.19), on a :

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mu_{N,\alpha}} \right)_{\{\vec{\mu}_N=\vec{0}\}} = \mathcal{H}_\alpha^{(1,0)} + \sum_\beta B_{0,\beta} \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(1,1)}. \quad (1.44)$$

Dans la suite, on utilise i, j, k, l pour les orbitales moléculaires occupées, a, b, c, d pour les orbitales virtuelles et p, q, r, s dans le cas général. Dans les calculs SCF, les orbitales moléculaires (OMs), $\{\psi\}$, sont écrites comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, $\{\phi\}$:

$$\psi_j = \sum_\nu C_{\nu j} \phi_\nu. \quad (1.45)$$

Pour le système à $2n$ électrons, dans le cadre de l'approximation LCAO, les composantes du tenseur d'écran magnétique nucléaire s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta}^N &= 2 \sum_{j=1}^n \frac{\partial}{\partial B_{0,\beta}} \left\langle j \left| \left(\frac{\partial \hat{h}(\vec{\mu}_N, \vec{B}_0)}{\partial \mu_{N,\alpha}} \right)_{\{\vec{\mu}_N=\vec{0}\}} \right| j \right\rangle_{\vec{B}_0=0} \\
 &= 2 \sum_{j=1}^n \sum_{\mu,\nu} \frac{\partial}{\partial B_{0,\beta}} \left[C_{\mu j}^* C_{\nu j} \left\langle \phi_\mu \left| \left(\frac{\partial \hat{h}(\vec{\mu}_N, \vec{B}_0)}{\partial \mu_{N,\alpha}} \right)_{\{\vec{\mu}_N=\vec{0}\}} \right| \phi_\nu \right\rangle_{\vec{B}_0=0} \right] \\
 &= \sum_{\mu,\nu} \frac{\partial}{\partial B_{0,\beta}} \left[P_{\mu\nu} \left\langle \phi_\mu \left| \left(\frac{\partial \hat{h}(\vec{\mu}_N, \vec{B}_0)}{\partial \mu_{N,\alpha}} \right)_{\{\vec{\mu}_N=\vec{0}\}} \right| \phi_\nu \right\rangle_{\vec{B}_0=0} \right]. \quad (1.46)
 \end{aligned}$$

Dans l'équation (1.46), la dérivée par rapport à $B_{0,\beta}$ porte soit sur l'opérateur, soit sur la matrice densité. Si on considère que les coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires, dépendent du champ magnétique \vec{B}_0 , alors la matrice densité peut être développée en ordres de perturbations :

$$\begin{aligned}
 P_{\mu\nu} &= 2 \sum_{j=1}^n C_{\mu j}^* \cdot C_{\nu j} \\
 &= P_{\mu\nu}^{(0)} + \sum_{\alpha} \mu_{N,\alpha} P_{\mu\nu,\alpha}^{(1,0)} + \sum_{\beta} B_{0,\beta} P_{\mu\nu,\beta}^{(0,1)} + \sum_{\alpha,\beta} \mu_{N,\alpha} B_{0,\beta} P_{\mu\nu,\alpha\beta}^{(1,1)} \\
 &\quad + \sum_{\alpha,\beta} \mu_{N,\alpha} \mu_{N,\beta} P_{\mu\nu,\alpha\beta}^{(2,0)} + \sum_{\alpha,\beta} B_{0,\alpha} B_{0,\beta} P_{\mu\nu,\alpha\beta}^{(0,2)} + \dots \quad (1.47)
 \end{aligned}$$

Ainsi, les équations (1.44)-(1.47) donnent pour le tenseur d'écran :

$$\sigma_{\alpha\beta}^N = \sum_{\mu,\nu} \left[P_{\mu\nu}^{(0)} \langle \phi_\mu | \hat{h}_{\alpha\beta}^{(1,1)} | \phi_\nu \rangle + P_{\mu\nu,\beta}^{(0,1)} \langle \phi_\mu | \hat{h}_{\alpha}^{(1,0)} | \phi_\nu \rangle \right]. \quad (1.48)$$

On constate que le calcul de σ nécessite la connaissance des différents termes perturbés intervenant dans son expression.

Une dérivée analytique de l'énergie HF perturbée a été formulée pour la première fois par Stevens et al. [9]. Pour obtenir les formules de Stevens, on développe les orbitales moléculaires perturbées occupées, ψ_j , en puissances de $B_{0,\beta}$, en l'absence de $\vec{\mu}_N$:

$$\psi_j = \psi_j^{(0)} + \sum_{\alpha} B_{0,\alpha} \psi_{j,\alpha}^{(0,1)} + \sum_{\alpha,\beta} B_{0,\alpha} B_{0,\beta} \psi_{j,\alpha\beta}^{(0,2)} + \dots \quad (1.49)$$

Grâce aux propriétés d'hermiticité de $\hat{h}_\alpha^{(1,0)}$, l'expression des composantes du tenseur d'écran magnétique nucléaire [Eq. (1.43)] devient :

$$\sigma_{\alpha\beta}^N = 2 \sum_{j=1}^n \left[\langle \psi_j^{(0)} | \hat{h}_{\alpha\beta}^{(1,1)} | \psi_j^{(0)} \rangle + 2 \langle \psi_j^{(0)} | \hat{h}_\alpha^{(1,0)} | \psi_{j,\beta}^{(0,1)} \rangle \right]. \quad (1.50)$$

Les orbitales moléculaires HF sont définies comme étant les fonctions propres de l'opérateur de Fock, \hat{f} :

$$\hat{f} \psi_q = \epsilon_q \psi_q. \quad (1.51)$$

Cette relation et la condition d'orthogonalité :

$$\langle \psi_p | \psi_q \rangle = \delta_{pq}, \quad (1.52)$$

sont développées en ordres de perturbations par rapport à $B_{0,\beta}$:

$$\hat{f}^{(0)} \psi_q^{(0)} = \epsilon_q^{(0)} \psi_q^{(0)}, \quad (1.53)$$

$$(\hat{f}^{(0)} - \epsilon_q^{(0)}) \psi_{q,\beta}^{(0,1)} + (\hat{f}_\beta^{(0,1)} - \epsilon_{q,\beta}^{(0,1)}) \psi_q^{(0)} = 0, \quad (1.54)$$

$$\langle \psi_p^{(0)} | \psi_q^{(0)} \rangle = \delta_{pq}, \quad (1.55)$$

$$\langle \psi_{p,\beta}^{(0,1)} | \psi_q^{(0)} \rangle + \langle \psi_p^{(0)} | \psi_{q,\beta}^{(0,1)} \rangle = 0. \quad (1.56)$$

Ensuite, pour déterminer $\psi_{j,\beta}^{(0,1)}$, on développe $\psi_{j,\beta}^{(0,1)}$ sur la base des orbitales moléculaires non occupées et non perturbées $\{\psi_b^{(0)}\}$:

$$\psi_{j,\beta}^{(0,1)} = \sum_a d_{aj,\beta}^{(0,1)} \psi_a^{(0)}. \quad (1.57)$$

Il en résulte l'expression des composantes du tenseur d'écran [Eq. (1.50)] :

$$\sigma_{\alpha\beta}^N = 2 \sum_j h_{jj,\alpha\beta}^{(1,1)} + 4 \sum_j \sum_a h_{ja,\alpha}^{(1,0)} d_{aj,\beta}^{(0,1)}, \quad (1.58)$$

dans laquelle on a posé :

$$h_{jj,\alpha\beta}^{(1,1)} = \langle \psi_j^{(0)} | \hat{h}_{\alpha\beta}^{(1,1)} | \psi_j^{(0)} \rangle \quad (1.59)$$

$$h_{ja,\alpha}^{(1,0)} = \langle \psi_j^{(0)} | \hat{h}_\alpha^{(1,0)} | \psi_a^{(0)} \rangle. \quad (1.60)$$

Puisque $\sigma_{\alpha\beta}^N$ est un réel et que $\hat{h}^{(1,0)}$ est un opérateur imaginaire [Eq. (1.27)], les coefficients $d_{aj,\beta}^{(0,1)}$ sont des imaginaires purs.

Le calcul de $\sigma_{\alpha\beta}$ nécessite l'évaluation des coefficients $d_{\alpha j, \beta}^{(0,1)}$. Pour cela, on commence par substituer (1.57) dans (1.54), on remplace q par j et on multiplie à gauche par $\psi_a^{(0)*}$, puis on intègre. La condition d'orthogonalité donnée par (1.55), conduit à l'équation du premier ordre :

$$(\epsilon_a^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}) d_{\alpha j, \beta}^{(0,1)} + \langle \psi_a^{(0)} | \hat{f}_\beta^{(0,1)} | \psi_j^{(0)} \rangle = 0. \quad (1.61)$$

L'opérateur de Fock perturbé est défini par :

$$\hat{f} = \hat{h} + \hat{g}, \quad (1.62)$$

où pour toute fonction $\varphi(1)$ des coordonnées de l'électron 1, \hat{g} satisfait :

$$\begin{aligned} \hat{g} \varphi(1) &= \sum_{j=1}^n \left[2 \int \psi_j^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \varphi(1) \right. \\ &\quad \left. - \int \psi_j^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi(2) d\tau_2 \psi_j(1) \right] \\ &= \sum_{j=1}^n \left[2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] \varphi(1). \end{aligned} \quad (1.63)$$

Ici, \hat{J}_i et \hat{K}_i sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange.

Le développement de l'opérateur \hat{f} en ordres de perturbations en fonction de $B_{0,\beta}$ donne :

$$\hat{f}_\beta^{(0,1)} = \hat{h}_\beta^{(0,1)} + \hat{g}_\beta^{(0,1)}, \quad (1.64)$$

avec

$$\begin{aligned} \hat{g}_\beta^{(0,1)}(1)\varphi(1) &= \sum_{j=1}^n \left[2 \int \psi_{j,\beta}^{(0,1)*}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_j^{(0)}(2) d\tau_2 \varphi(1) \right. \\ &\quad + 2 \int \psi_j^{(0)*}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_{j,\beta}^{(0,1)}(2) d\tau_2 \varphi(1) \\ &\quad - \int \psi_{j,\beta}^{(0,1)*}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi(2) d\tau_2 \psi_j^{(0)}(1) \\ &\quad \left. - \int \psi_j^{(0)*}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi(2) d\tau_2 \psi_{j,\beta}^{(0,1)}(1) \right]. \end{aligned} \quad (1.65)$$

En utilisant les équations (1.57), (1.64) et (1.65), l'équation (1.61) devient :

$$-\hat{h}_{\alpha j, \beta}^{(0,1)} = (\epsilon_a^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}) d_{\alpha j, \beta}^{(0,1)}$$

$$+ \sum_k \sum_b \left[(2\langle ab|jk\rangle^{(0)} - \langle ab|kj\rangle^{(0)}) d_{bk,\beta}^{(0,1)*} + (2\langle ak|jb\rangle^{(0)} - \langle ak|bj\rangle^{(0)}) d_{bk,\beta}^{(0,1)} \right], \quad (1.66)$$

où on a posé :

$$\langle ab|jk\rangle^{(0)} = \iint \psi_a^{(0)*}(1) \psi_b^{(0)*}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_j^{(0)}(1) \psi_k^{(0)}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (1.67)$$

et

$$h_{aj,\beta}^{(0,1)} = \langle \psi_a^{(0)} | \hat{h}_\beta^{(0,1)} | \psi_j^{(0)} \rangle. \quad (1.68)$$

En utilisant le fait que les coefficients $d_{bk,\beta}^{(0,1)}$ sont des imaginaires purs et que les orbitales moléculaires d'ordre zéro sont réelles, l'équation du premier ordre, (1.66), s'écrit :

$$(\epsilon_a^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}) d_{aj,\beta}^{(0,1)} + \sum_k \sum_b [(ak|bj)^{(0)} - (ab|jk)^{(0)}] d_{bk,\beta}^{(0,1)} = -h_{aj,\beta}^{(0,1)} \quad (1.69)$$

avec

$$(ak|bj)^{(0)} = \iint \psi_a^{(0)}(1) \psi_b^{(0)}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_j^{(0)}(2) \psi_k^{(0)}(1) d\tau_1 d\tau_2. \quad (1.70)$$

La résolution du système d'équations (1.69), conduit aux coefficients $d_{bk,\beta}^{(0,1)}$, et donc, grâce à l'équation (1.58), au tenseur d'écran. Mais, l'équation (1.69) nécessite les intégrales biélectroniques moléculaires. Habituellement, on évalue les intégrales biélectroniques pour les orbitales atomiques. L'équation (1.69) demande donc une transformation à 4 indices des intégrales biélectroniques de la base des orbitales atomiques vers celle des orbitales moléculaires, qui représente une quantité considérable de calculs. Une formule plus efficace pour le calcul du tenseur d'écran magnétique nucléaire, présentée ci-dessous, a été proposée par Dodds et al. [23].

L'équation (1.48) montre que les composantes du tenseur d'écran sont données par :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\mu,\nu} \left[P_{\mu\nu}^{(0)} h_{\mu\nu,\alpha\beta}^{(1,1)} + P_{\mu\nu,\beta}^{(0,1)} h_{\mu\nu,\alpha}^{(1,0)} \right], \quad (1.71)$$

avec

$$h_{\mu\nu,\alpha\beta}^{(1,1)} = \langle \phi_\mu | \hat{h}_{\alpha\beta}^{(1,1)} | \phi_\nu \rangle \quad (1.72)$$

$$h_{\mu\nu,\alpha}^{(1,0)} = \langle \phi_\mu | \hat{h}_\alpha^{(1,0)} | \phi_\nu \rangle. \quad (1.73)$$

Dans l'approche proposée par Dodds, on calcule directement la matrice densité P , définie par l'équation (1.47), dans la procédure SCF. Dodds a montré que les éléments d'ordre un, $P_{\mu\nu,\beta}^{(0,1)}$, de la matrice densité s'écrivent :

$$P_{\mu\nu,\beta}^{(0,1)} = 2 \sum_j \sum_a \sum_{\lambda,\sigma} \frac{C_{\lambda j}^{(0)} f_{\lambda\sigma,\beta}^{(0,1)} C_{\sigma a}^{(0)}}{\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_a^{(0)}} \left[C_{\mu a}^{(0)} C_{\nu j}^{(0)} - C_{\nu a}^{(0)} C_{\mu j}^{(0)} \right], \quad (1.74)$$

avec

$$\begin{aligned} f_{\lambda\sigma,\beta}^{(0,1)} &= \left\langle \phi_\lambda \left| \hat{f}_\beta^{(0,1)} \right| \phi_\sigma \right\rangle \\ &= h_{\lambda\sigma,\beta}^{(0,1)} + \sum_{\lambda'\sigma'} P_{\lambda'\sigma',\beta}^{(0,1)} \left[(\lambda\sigma|\lambda'\sigma')^{(0)} - (1/2)(\lambda\sigma'|\lambda'\sigma)^{(0)} \right] \end{aligned} \quad (1.75)$$

et

$$h_{\lambda\sigma,\beta}^{(0,1)} = \left\langle \phi_\lambda \left| \hat{h}_\beta^{(0,1)} \right| \phi_\sigma \right\rangle. \quad (1.76)$$

Les relations (1.74) et (1.75) donnent les équations simultanées pour les éléments de la matrice densité d'ordre un, $P_{\mu\nu,\beta}^{(0,1)}$. On remarquera que cette méthode ne nécessite aucune intégrale biélectronique moléculaire, ϕ_λ et ϕ_σ représentant des orbitales atomiques.

1.3.2 Dépendance d'origine de jauge dans les méthodes à origine commune :

La démonstration qui suit est similaire à celle faite précédemment (section 1.2.3), l'opérateur de Fock, \hat{f} , ayant remplacé l'hamiltonien électronique total. On notera la présence de $\hat{h}_\alpha^{(1,0)}$ et non celle de $\hat{f}_\alpha^{(1,0)}$. Cela provient du fait que les orbitales moléculaires sont supposées être indépendantes du moment magnétique nucléaire [Eq. (1.43)], ce qui se traduit par : $\hat{f}_\alpha^{(1,0)} = \hat{h}_\alpha^{(1,0)}$.

Les équations (1.50), (1.57) et (1.61) conduisent à une expression de $\sigma_{\alpha\beta}$ du type :

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= 2 \sum_j \left\langle j \left| \hat{h}_{\alpha\beta}^{(1,1)} \right| j \right\rangle \\ &+ 2 \sum_j \sum_a \frac{\left\langle j \left| \hat{h}_\alpha^{(1,0)} \right| a \right\rangle \left\langle a \left| \hat{f}_\beta^{(0,1)} \right| j \right\rangle + \left\langle j \left| \hat{f}_\beta^{(0,1)} \right| a \right\rangle \left\langle a \left| \hat{h}_\alpha^{(1,0)} \right| j \right\rangle}{\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_a^{(0)}}, \end{aligned} \quad (1.77)$$

où $|j\rangle$ et $|a\rangle$ sont respectivement $|\psi_j^{(0)}\rangle$ et $|\psi_a^{(0)}\rangle$.

Afin d'évaluer la différence $(\sigma_{\alpha,\beta}^N(\vec{R}_0) - \sigma_{\alpha,\beta}^N(\vec{0}))$, développons $\hat{f}_\beta^{(0,1)}$:

$$\hat{f}_\beta^{(0,1)} = \hat{h}_\beta^{(0,1)} + \hat{g}_\beta^{(0,1)}. \quad (1.78)$$

À ce stade, nous remarquerons que, d'après l'équation (1.65), $\hat{g}_\beta^{(0,1)}$ ne dépend pas de l'origine de jauge. Ainsi, les termes faisant apparaître $\hat{g}_\beta^{(0,1)}$ dans l'expression de la différence $(\sigma_{\alpha,\beta}^N(\vec{R}_0) - \sigma_{\alpha,\beta}^N(\vec{0}))$ s'annihilent. Seuls les hamiltoniens de cœur perturbés, $\hat{h}_\alpha^{(1,0)}$, $\hat{h}_\beta^{(0,1)}$ et $\hat{h}_{\alpha\beta}^{(1,1)}$, restent.

Les équations (1.27), (1.28) et (1.29) permettent d'écrire :

$$\begin{aligned} \hat{h}_\alpha^{(1,0)} &= \left(\frac{\partial \hat{h}}{\partial \mu_{N,\alpha}} \right)_{\{\vec{\mu}_N=\vec{0}\}, \vec{B}_0=\vec{0}} \\ &= \frac{-ie\hbar}{m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3}, \end{aligned} \quad (1.79)$$

$$\begin{aligned} \hat{h}_\beta^{(0,1)} &= \left(\frac{\partial \hat{h}}{\partial B_{0,\beta}} \right)_{\{\vec{\mu}_N=\vec{0}\}, \vec{B}_0=\vec{0}} \\ &= \frac{-ie\hbar}{2m_e} (\vec{r}_0 \wedge \vec{\nabla})_\beta, \end{aligned} \quad (1.80)$$

$$\begin{aligned} \hat{h}_{\alpha\beta}^{(1,1)} &= \left(\frac{\partial^2 \hat{h}}{\partial \mu_{N,\alpha} \partial B_{0,\beta}} \right)_{\{\vec{\mu}_N=\vec{0}\}, \vec{B}_0=\vec{0}} \\ &= \frac{e^2}{2m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{r}_0 \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha,\beta} - r_{0,\alpha} r_{N,\beta}}{r_N^3}. \end{aligned} \quad (1.81)$$

On obtient alors pour la différence $(\sigma_{\alpha,\beta}^N(\vec{R}_0) - \sigma_{\alpha,\beta}^N(\vec{0}))$:

$$\begin{aligned} (\sigma_{\alpha\beta}^N(\vec{R}_0) - \sigma_{\alpha\beta}^N(0)) &= \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_j \left\{ \frac{e^2}{m_e} \left\langle j \left| \frac{-\vec{R}_0 \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha,\beta} + R_{0,\alpha} r_{N,\beta}}{r_N^3} \right| j \right\rangle \right. \\ &\quad + \frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2} \sum_a \frac{\left\langle j \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| a \right\rangle \left\langle a \left| (\vec{R}_0 \wedge \vec{\nabla})_\beta \right| j \right\rangle}{\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_a^{(0)}} \\ &\quad \left. + \frac{\left\langle j \left| (\vec{R}_0 \wedge \vec{\nabla})_\beta \right| a \right\rangle \left\langle a \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| j \right\rangle}{\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_a^{(0)}} \right\}. \end{aligned} \quad (1.82)$$

Le commutateur [Eq. (A.10)] :

$$\left[\hat{f}^{(0)}, \vec{r} \right] = -(\hbar^2/m_e)\vec{\nabla}, \quad (1.83)$$

conduit aux relations :

$$\langle a | \vec{\nabla} | j \rangle = (m_e/\hbar^2)(\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_a^{(0)})\langle a | \vec{r} | j \rangle, \quad (1.84)$$

$$\langle j | \vec{\nabla} | a \rangle = (m_e/\hbar^2)(\epsilon_a^{(0)} - \epsilon_j^{(0)})\langle j | \vec{r} | a \rangle. \quad (1.85)$$

En substituant (1.84) et (1.85) dans l'équation (1.82), on obtient :

$$\begin{aligned} \left(\sigma_{\alpha\beta}^N(\vec{R}_0) - \sigma_{\alpha\beta}^N(0) \right) &= \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \sum_j \left\{ \left\langle j \left| \frac{R_{0,\alpha} r_{N,\beta} - \vec{R}_0 \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta}}{r_N^3} \right| j \right\rangle \right. \\ &+ \sum_a \left\langle j \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| a \right\rangle \left\langle a \left| (\vec{R}_0 \wedge \vec{r})_\beta \right| j \right\rangle \\ &\quad \left. - \left\langle j \left| (\vec{R}_0 \wedge \vec{r})_\beta \right| a \right\rangle \left\langle a \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| j \right\rangle \right\}. \quad (1.86) \end{aligned}$$

Finalement, en utilisant le théorème de clôture sous la forme :

$$\sum_a |a\rangle\langle a| = 1 - \sum_j |j\rangle\langle j|, \quad (1.87)$$

et le fait que les termes faisant apparaître $|j\rangle\langle j|$ ont une contribution nulle dans l'équation (1.86), puis en appliquant la relation de commutation donnée par l'équation (1.38), la dépendance des composantes du tenseur d'écran avec le choix d'origine de jauge devient :

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^N(\vec{R}_0) - \sigma_{\alpha\beta}^N(0) &= \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \sum_j \left\langle j \left| \left[\frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3}, (\vec{R}_0 \wedge \vec{r})_\beta \right] - \frac{\vec{R}_0 \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - R_{0,\alpha} r_{N,\beta}}{r_N^3} \right| j \right\rangle \\ &= 0. \end{aligned} \quad (1.88)$$

Comme le montre l'équation (1.88), pour que les composantes du tenseur d'écran soient indépendantes de l'origine de jauge choisie, \vec{R}_0 , on doit utiliser une base complète. Par conséquent, cette indépendance n'est pas réalisée dans le cas pratique d'une base finie.

1.3.3 La méthode GIAO (*Gauge Including Atomic Orbital*) :

Dans la section précédente, on a vu qu'une large erreur lors du calcul des constantes d'écran provient du choix de l'origine de jauge. Il est alors raisonnable de penser que si on pouvait se défaire du problème de dépendance de jauge dans les calculs de tenseurs d'écran, de meilleurs résultats seraient obtenus.

C'est en 1937 que London [24], présente une méthode pour supprimer le problème de dépendance d'origine de jauge dans les calculs d'énergie électronique d'une molécule placée dans un champ magnétique. La méthode proposée par London utilise des orbitales atomiques incluant l'origine de jauge (GIAO : *Gauge Including Atomic Orbital*). La méthode GIAO a été employée pour la première fois pour des calculs de constante d'écran magnétique nucléaire par Pople [25, 26]. Les premiers calculs *ab initio* utilisant la technique des perturbations couplée Hartree-Fock, sur une base de GIAO, ont été menés par Ditchfield [27, 28]. Depuis, cette méthode est encore très largement utilisée.

Les fonctions GIAO, $\{\phi_\nu\}$, sont définies comme suit :

$$\phi_\nu(\vec{B}_0) = \chi_\nu e^{-ie(\vec{A}_{\nu 0} \cdot \vec{r})/\hbar} = \chi_\nu \cdot \theta_\nu(\vec{B}_0), \quad (1.89)$$

où χ_ν est une orbitale atomique indépendante du champ magnétique extérieur \vec{B}_0 . La forme de χ_ν n'influence en rien la suite des développements. Ainsi, χ_ν peut être de type hydrogénoïde (HTO), de type Slater (STO), d'un quelconque type exponentiel (ETO ou BTO), ou encore de type gaussienne (GTO).

On définit $\vec{A}_{\nu 0}$ le vecteur potentiel magnétique :

$$\vec{A}_{\nu 0} = (1/2) \left(\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{\nu 0} \right), \quad (1.90)$$

avec $\vec{R}_{\nu 0} = \vec{R}_\nu - \vec{R}_0$. La fonction complexe, θ_ν , désigne le facteur de phase de ϕ_ν et \vec{R}_ν le vecteur position du noyau portant χ_ν .

Dans la théorie GIAO-CPHF, la fonction d'onde de l'état fondamental perturbé à $2n$ électrons, $\Psi(\vec{B}_0, \vec{\mu}_N)$, est représentée par un déterminant de Slater de dimension $2n$, $\|\psi_1, \bar{\psi}_1, \psi_2, \bar{\psi}_2, \dots, \psi_n, \bar{\psi}_n\|$, composé des spin-orbitales dépendantes du champ. Chaque or-

bitale moléculaire indépendante de spin, $\{\psi\}$, est développée en combinaison linéaire d'orbitales atomiques comme dans l'équation (1.45). On note que, dans cette approche, non seulement les coefficients LCAO, $C_{\nu j}$, mais également les orbitales atomiques dépendent du champ magnétique extérieur \vec{B}_0 .

Afin de déterminer l'action de l'opérateur d'énergie cinétique en présence de champ et de moments magnétiques, sur une GIAO, on utilise le commutateur [Eq. (A.18)] :

$$[\vec{\nabla}, \theta_\nu] = -\frac{ie}{\hbar} \vec{A}_{\nu 0} \theta_\nu = -\frac{ie}{2\hbar} (\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{\nu 0}) \theta_\nu. \quad (1.91)$$

Ainsi, le moment cinétique d'un électron sur la GIAO, ϕ_ν , en présence d'un champ magnétique extérieur, \vec{B}_0 , et de moments magnétiques nucléaires, $\vec{\mu}_N$, a pour expression :

$$\hat{p} \phi_\nu = (-i\hbar \vec{\nabla} + e\vec{A}_0 + e\vec{A}_N) \phi_\nu = \theta_\nu (-i\hbar \vec{\nabla} + e\vec{A}_\nu + e\vec{A}_N) \chi_\nu, \quad (1.92)$$

où on a posé :

$$\vec{A}_0 = \frac{\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_0}{2}, \quad (1.93)$$

$$\vec{A}_N = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_N \frac{\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_N}{r_N^3}, \quad (1.94)$$

$$\vec{A}_\nu = \frac{\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_\nu}{2}, \quad (1.95)$$

avec $\vec{r}_X = \vec{r} - \vec{R}_X$. L'équation (1.95) montre que l'origine de jauge est décalée de l'origine commune \vec{R}_0 vers l'origine locale \vec{R}_ν .

De l'expression (1.92), on déduit que les intégrales mono-électroniques :

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu} &= \left\langle \phi_\mu \left| \frac{(-i\hbar \vec{\nabla} + e\vec{A}_0 + e\vec{A}_N)^2}{2m_e} + V(\vec{r}) \right| \phi_\nu \right\rangle \\ &= \left\langle \chi_\mu \left| e^{(ie/2\hbar)[(\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{\mu\nu}) \cdot \vec{r}]} \left(\frac{(-i\hbar \vec{\nabla} + e\vec{A}_\nu + e\vec{A}_N)^2}{2m_e} + V(\vec{r}) \right) \right| \chi_\nu \right\rangle \end{aligned} \quad (1.96)$$

et biélectroniques :

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\lambda\sigma) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \chi_\mu^*(1) \chi_\nu(1) \frac{e^{(ie/2\hbar)[(\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{\mu\nu}) \cdot \vec{r}_1 + (\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{\lambda\sigma}) \cdot \vec{r}_2]} }{r_{12}} \chi_\lambda^*(2) \chi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

$$(1.97)$$

sont indépendantes du choix d'origine de jauge \vec{R}_0 .

Dans les équations (1.96) et (1.97), on a posé :

$$\vec{R}_{\mu\nu} = \vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu \quad (1.98)$$

$$\vec{R}_{\lambda\sigma} = \vec{R}_\lambda - \vec{R}_\sigma. \quad (1.99)$$

Il en résulte que les éléments de matrice de l'opérateur de Fock perturbé, \hat{f} , s'écrivent :

$$f_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - (1/2)(\mu\sigma|\lambda\nu)], \quad (1.100)$$

sont également indépendants de \vec{R}_0 .

Il est alors évident que l'énergie électronique perturbée :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} + f_{\mu\nu}), \quad (1.101)$$

est invariante dans le choix de l'origine de jauge.

La forme de l'équation (1.71) donnant $\sigma_{\alpha\beta}$ est valable sur GIAO. La dérivée de l'équation (1.96) par rapport à $\mu_{N,\alpha}$ et à $B_{0,\beta}$ donne :

$$h_{\mu\nu,\alpha}^{(1,0)} = -i \frac{\mu_0 e \hbar}{4\pi m_e} \left\langle \chi_\mu \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| \chi_\nu \right\rangle, \quad (1.102)$$

$$h_{\mu\nu,\beta}^{(0,1)} = i \left\langle \chi_\mu \left| \frac{e}{2\hbar} (\vec{R}_{\mu\nu} \wedge \vec{r})_\beta \hat{h}^{(0)} - \frac{e\hbar}{2m_e} (\vec{r}_\nu \wedge \vec{\nabla})_\beta \right| \chi_\nu \right\rangle, \quad (1.103)$$

$$h_{\mu\nu,\alpha\beta}^{(1,1)} = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi 2m_e} \left\langle \chi_\mu \left| \frac{\vec{r}_\nu \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_{\nu,\alpha} r_{N,\beta}}{r_N^3} + \frac{(\vec{R}_{\mu\nu} \wedge \vec{r})_\beta (\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| \chi_\nu \right\rangle. \quad (1.104)$$

Les éléments, $P_{\mu\nu,\beta}^{(0,1)}$, de la matrice densité d'ordre un, sont donnés par la relation :

$$\begin{aligned} P_{\mu\nu,\beta}^{(0,1)} &= -\frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma} P_{\nu\lambda}^{(0)} S_{\lambda\sigma,\beta}^{(0,1)} P_{\sigma\nu}^{(0)} \\ &+ 2 \sum_j \sum_a \sum_{\lambda,\sigma} \frac{C_{\lambda j}^{(0)} \left(f_{\lambda\sigma,\beta}^{(0,1)} - \epsilon_j^{(0)} S_{\lambda\sigma,\beta}^{(0,1)} \right) C_{\sigma a}^{(0)}}{\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_a^{(0)}} \left[C_{\mu a}^{(0)} C_{\nu j}^{(0)} - C_{\nu a}^{(0)} C_{\mu j}^{(0)} \right] \end{aligned} \quad (1.105)$$

où

$$S_{\mu\nu,\beta}^{(0,1)} = i \frac{e}{2\hbar} \left\langle \chi_\mu \left| \left(\vec{R}_{\mu\nu} \wedge \vec{r} \right)_\beta \right| \chi_\nu \right\rangle, \quad (1.106)$$

$$f_{\lambda\sigma,\beta}^{(0,1)} = h_{\lambda\sigma,\beta}^{(0,1)} + \sum_{\lambda',\sigma'} \left[P_{\lambda'\sigma',\beta}^{(0,1)} g_{\lambda\sigma\lambda'\sigma'}^{(0)} + P_{\lambda'\sigma'}^{(0)} g_{\lambda\sigma\lambda'\sigma',\beta}^{(0,1)} \right], \quad (1.107)$$

$$g_{\lambda\sigma\lambda'\sigma'}^{(0)} = (\lambda\sigma | \lambda'\sigma') - (1/2)(\lambda\sigma' | \lambda'\sigma), \quad (1.108)$$

$$g_{\lambda\sigma\lambda'\sigma',\beta}^{(0,1)} = \frac{ie}{2\hbar} \left[(\lambda\sigma | (\vec{R}_{\lambda\sigma} \wedge \vec{r}_1)_\beta + (\vec{R}_{\lambda'\sigma'} \wedge \vec{r}_2)_\beta | \lambda'\sigma') - (1/2)(\lambda\sigma' | (\vec{R}_{\lambda\sigma'} \wedge \vec{r}_1)_\beta + (\vec{R}_{\lambda'\sigma} \wedge \vec{r}_2)_\beta | \lambda'\sigma) \right]. \quad (1.109)$$

La méthode GIAO fournit des résultats indépendants de jauge d'une bonne précision même en utilisant une base réduite. Mais, l'approche GIAO consomme beaucoup de ressources de calcul à cause de la nécessité d'évaluer les intégrales biélectroniques perturbées [Eq. (1.109)]. L'efficacité des GIAO est discutée par Fukui et al. [29,30] puis par Sugimoto et al. [31]. Un algorithme pour une implémentation performante des GIAO dans un code SCF *ab initio* a été proposé par Wolinski et al. [32]. Ces auteurs donnent plusieurs techniques pour éviter les calculs redondants d'intégrales et proposent de stocker le produit $P^{(0)}g^{(0,1)}$ plutôt que les deux matrices séparées. Ainsi, les temps de calcul et la quantité de mémoire utilisée sont optimisés.

Un autre procédé intéressant pour réduire les besoins en puissance de calcul des méthodes GIAO, a été proposé par Chesnut et al. [33–35]. Ces auteurs ont utilisé une base localement dense qui consiste à employer une base étendue uniquement sur le noyau sous investigation et sur ceux qui lui sont liés. Cette approche se justifie par le fait que le tenseur d'écran d'un noyau dépend surtout de son environnement électronique. Cette idée fait apparaître la notion de site moléculaire utilisée par les expérimentateurs en RMN.

L'idée des sites moléculaires a été reprise par Joudieh [36], puis généralisée à l'ensemble du tableau périodique par Vieille et al. [37], pour des calculs GIAO-NDDO du tenseur d'écran. Dans cette approche, différente de celle de Chesnut, nous définissons des sites moléculaires en fonction de l'hybridation des atomes et de leurs voisins, puis nous optimisons les paramètres quantiques orbitaux (exposants de Slater) afin de reproduire les résultats expérimentaux sur une famille de molécules. Cette méthode s'est avérée efficace

pour prédire correctement les déplacements chimiques de molécules dont la structure est proche de celle des molécules de la série d'optimisation. Cependant, dans cette approche, on suppose a priori connaître la structure moléculaire alors que ceci devrait être le résultat d'un calcul quantique.

1.3.4 La méthode IGLO (*Individual Gauge for Localized Orbitals*) :

La seconde méthode produisant des résultats indépendants de jauge pour le calcul du tenseur d'écran magnétique nucléaire a été proposée par Kutzelnigg en 1980 [38].

L'idée de base de cette méthode appelée IGLO (*Individual Gauge for Localized Orbitals*) consiste à utiliser des orbitales moléculaires localisées (OML). À chaque OML, on associe un facteur de jauge qui lui est propre et qui est indépendant de celui des autres orbitales. Ainsi, dans la méthode IGLO, les facteurs de jauge sont attachés aux orbitales moléculaires et non aux orbitales atomiques comme c'est le cas dans la méthode GIAO. Il résulte que toutes les orbitales atomiques intervenant dans une orbitale moléculaire localisée ont le même facteur de jauge. En conséquence, la méthode IGLO ne nécessite pas la coûteuse évaluation des intégrales biélectroniques perturbées [38–42]. Ceci entraînant une réduction considérable de la masse de calculs par rapport à l'approche GIAO.

Les équations de la méthode IGLO découlent de celles de Hartree Fock. Les solutions d'ordre un, du système perturbé, ne sont pas entièrement déterminées par l'équation (1.54). En effet, on peut librement ajouter à $\psi_{q,\beta}^{(0,1)}$ n'importe quel multiple de $\psi_q^{(0)}$ sans que ceci n'ait une quelconque influence sur le résultat de l'équation (1.54). Si $\psi_{q,\beta}^{(0,1)}$ a une contribution proportionnelle à $\psi_q^{(0)}$, l'équation (1.56) impose que cette contribution soit un multiple imaginaire de $\psi_q^{(0)}$. Par conséquent, nous avons la liberté de multiplier $\psi_q^{(0)}$ par un facteur de phase imaginaire dans le système perturbé par le champ magnétique.

On introduit une nouvelle fonction orbitale φ_q via :

$$\psi_q = e^{i\Lambda_q} \varphi_q, \quad (1.110)$$

où Λ_q est une fonction bilinéaire en \vec{r} et \vec{B} . Λ_q est appelée fonction de jauge.

L'équation (1.51) impose à φ_q de satisfaire l'équation :

$$\tilde{f}_q \varphi_q = \epsilon_q \varphi_q, \quad (1.111)$$

avec

$$\tilde{f}_q = e^{-i\Lambda_q} \hat{f} e^{i\Lambda_q} = \hat{f} + i[\hat{f}, \Lambda_q] - \frac{1}{2} [[\hat{f}, \Lambda_q], \Lambda_q] + \dots \quad (1.112)$$

Par analogie avec l'équation (1.89), Λ_q dans l'équation (1.110) prend la forme suivante :

$$\Lambda_q = -\frac{e}{2\hbar} (\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{q0}) \cdot \vec{r}, \quad (1.113)$$

avec $\vec{R}_{q0} = \vec{R}_q - \vec{R}_0$.

En procédant comme pour le cas GIAO, on montre que l'hamiltonien \tilde{h}_q s'écrit :

$$\tilde{h}_q = e^{-i\Lambda_q} \hat{h} e^{i\Lambda_q} = \frac{1}{2m_e} (-i\hbar \vec{\nabla} + e\vec{A}_q + e\vec{A}_N)^2 + V, \quad (1.114)$$

avec

$$\vec{A}_q = 1/2 \vec{B}_0 \wedge \vec{r}_q \text{ et } \vec{r}_q = \vec{r} - \vec{R}_q. \quad (1.115)$$

L'origine de jauge, \vec{R}_q , est choisie comme étant la position du barycentre de la distribution du nuage électronique dans l'orbitale Hartree-Fock non perturbée $\varphi_q^{(0)} = \psi_q^{(0)}$. Ainsi, on a une origine de jauge, \vec{R}_q , différente pour chaque orbitale moléculaire HF φ_q .

On obtient l'expression des composantes du tenseur d'écran, $\sigma_{\alpha\beta}$, en remplaçant ψ par φ dans l'équation (1.50) qui reste valable dans l'approche IGLO :

$$\sigma_{\alpha\beta}^N = 2 \sum_{j=1}^n \left[\langle \varphi_j^{(0)} | \tilde{h}_{j,\alpha\beta}^{(1,1)} | \varphi_j^{(0)} \rangle + 2 \langle \varphi_j^{(0)} | \hat{h}_\alpha^{(0,1)} | \varphi_{j,\beta}^{(1,0)} \rangle \right], \quad (1.116)$$

où

$$\tilde{h}_{j,\alpha\beta}^{(1,1)} = \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m_e} \left[\frac{\vec{r}_j \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_{j,\alpha} r_{N,\beta}}{r_N^3} \right] \quad (1.117)$$

et $\vec{r}_j = (\vec{r} - \vec{R}_j)$.

Il est connu que les orbitales moléculaires Hartree-Fock occupées sont définies à une transformation unitaire près, c'est à dire que l'énergie électronique Hartree-Fock n'est pas modifiée par une telle transformation. Habituellement, on choisit les fonctions propres de

l'opérateur de Fock, \hat{f} , comme orbitales moléculaires. Ces fonctions sont appelées orbitales canoniques. Cependant, n'importe quelle combinaison linéaire de ces orbitales peut être utilisée pour construire le déterminant de Slater de la molécule.

La méthode IGLO utilise des orbitales moléculaires Hartree-Fock localisées et non les orbitales canoniques qui sont souvent délocalisées sur l'ensemble de la molécule.

Les orbitales moléculaires occupées, $\{\psi_j\}$, satisfont l'équation :

$$\hat{f} \psi_j = \sum_{k=1}^n \langle \psi_k | f | \psi_j \rangle \psi_k. \quad (1.118)$$

En utilisant l'opérateur de projection :

$$\hat{P} = \sum_{k=1}^n |\psi_k\rangle \langle \psi_k|, \quad (1.119)$$

on peut récrire l'équation (1.118) sous la forme :

$$(1 - \hat{P}) \hat{f} \psi_j = 0. \quad (1.120)$$

En combinant les équations (1.110), (1.112) et (1.120), on obtient l'équation suivante pour les orbitales φ_j localisées :

$$(1 - \tilde{P}_j) \tilde{f}_j \varphi_j = 0, \quad (1.121)$$

où

$$\tilde{P}_j = e^{-i\Lambda_j} \hat{P} e^{i\Lambda_j} = \sum_{k=1}^n e^{i(\Lambda_k - \Lambda_j)} |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| e^{-i(\Lambda_k - \Lambda_j)}. \quad (1.122)$$

Si on connaît l'orbitale moléculaire localisée non perturbée $\varphi_p^{(0)} = \psi_p^{(0)}$, on peut obtenir l'OM localisée perturbée $\varphi_{j,\beta}^{(0,1)}$ nécessaire à l'évaluation du tenseur d'écran (1.116).

L'équation d'ordre un obtenue à partir de la relation (1.121), s'écrit [Eqs. (A.30)-(A.45)] :

$$\left[(1 - \hat{P}^{(0)}) \tilde{f}_{j,\beta}^{(0,1)} - \tilde{P}_{j,\beta}^{(0,1)} \hat{f}^{(0)} \right] \varphi_j^{(0)} + (1 - \hat{P}^{(0)}) \hat{f}^{(0)} \varphi_{j,\beta}^{(0,1)} = 0, \quad (1.123)$$

avec

$$\tilde{f}_{j,\beta}^{(0,1)} = \hat{f}_{\beta}^{(0,1)} + i \left[\hat{f}^{(0)}, \Lambda_{j,\beta}^{(0,1)} \right]$$

$$= \frac{e}{2m_e} l_{j,\beta} - \sum_{k=1}^n \tilde{K}_{k,\beta}^{(0,1)} + i \sum_{k=1}^n \left[\hat{K}_k^{(0)}, \Lambda_{k,\beta}^{(0,1)} - \Lambda_{j,\beta}^{(0,1)} \right], \quad (1.124)$$

où

$$\vec{l}_j = -i\hbar \left(\vec{r}_j \wedge \vec{\nabla} \right) \quad \text{et} \quad \vec{r}_j = \left(\vec{r} - \vec{R}_j \right) \quad (1.125)$$

et

$$\Lambda_{j,\beta}^{(0,1)} = -\frac{e}{2\hbar} |\vec{R}_{j0} \wedge \vec{r}|_\beta \quad \text{et} \quad \vec{R}_{j0} = \left(\vec{R}_j - \vec{R}_0 \right). \quad (1.126)$$

Les opérateurs d'échange $\hat{K}_j^{(0)}$ et $\tilde{K}_{j,\beta}^{(0,1)}$ sont définis pour toute fonction φ par :

$$\tilde{K}_j^{(0)}(1) \varphi(1) = \int \varphi_j^{(0)*}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi(2) d\tau_2 \varphi_j^{(0)}(1), \quad (1.127)$$

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{j,\beta}^{(0,1)}(1) \varphi(1) &= \int \varphi_{j,\beta}^{(0,1)*}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi(2) d\tau_2 \varphi_j^{(0)}(1) \\ &+ \int \varphi_j^{(0)*}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi(2) d\tau_2 \varphi_{j,\beta}^{(0,1)}(1). \end{aligned} \quad (1.128)$$

L'emploi de facteurs d'origine de jauge différents pour des orbitales moléculaires localisées différentes, fait apparaître des termes de couplage. Ainsi, l'équation (1.123) nécessite l'évaluation de deux nouveaux types d'intégrales propres à l'approche IGLO :

- le terme de couplage (ou correction) d'échange, ECT (*exchange correction term*),
- le terme de couplage (ou correction) de résonance, RCT (*resonance correction term*).

Les ECT sont dus au fait que la fonction de jauge ne commute pas avec l'opérateur d'échange. Les RCT apparaissent parce que les orbitales localisées, $\varphi^{(0)}$, ne diagonalisent pas la matrice de Fock.

Si l'intégration des RCT est relativement facile :

$$\left\langle \varphi_p^{(0)} \left| \Lambda_{k,\beta}^{(0,1)} - \Lambda_{j,\beta}^{(0,1)} \right| \varphi_q^{(0)} \right\rangle, \quad (1.129)$$

il en est tout autrement pour celle des ECT :

$$\left\langle \varphi_p^{(0)} \left| \left[\hat{K}_k^{(0)}, \Lambda_{k,\beta}^{(0,1)} - \Lambda_{j,\beta}^{(0,1)} \right] \right| \varphi_q^{(0)} \right\rangle, \quad (1.130)$$

qui est rigoureusement impossible sans évaluer les intégrales biélectroniques perturbées [Eq. (1.109)], ce qui ferait perdre son avantage à la méthode IGLO sur la méthode GIAO.

Les termes de correction d'échange sont faibles si les origines de jauge \vec{R}_k et \vec{R}_j sont proches, car dans ce cas $|\Lambda_{k,\beta}^{(0,1)} - \Lambda_{j,\beta}^{(0,1)}|$ est petit. Et, ils sont faibles encore si les origines de jauge, donc les centroïdes des distributions de charge, sont éloignées, car le terme d'échange décroît exponentiellement avec la distance. Grâce à leur faible poids, on se contente d'évaluer ces intégrales de façon approchée.

Avantages de la méthode IGLO :

- L'invariance de jauge est assurée sans qu'il soit nécessaire de faire le coûteux calcul des intégrales biélectroniques perturbées comme c'est le cas pour la méthode GIAO. La méthode IGLO est par conséquent plus rapide que la méthode GIAO.
- Puisque la méthode IGLO utilise des orbitales moléculaires localisées à la place des orbitales canoniques HF, elle a, du point de vue chimique, l'avantage de distinguer les contributions des diverses parties du système moléculaire. En particulier, le tenseur d'écran magnétique nucléaire peut être décrit comme la somme des contributions des liaisons chimiques, des paires libres ou des systèmes conjugués. Ceci conduit à une interprétation du déplacement chimique plus proche de celle de l'expérience.

La méthode IGLO *ab initio* est devenue très populaire et a été largement appliquée par le groupe Kutzelnigg [43–45] et par de nombreux chercheurs.

1.3.5 La méthode LORG (*Localized Orbital / Local Origin*) :

La troisième méthode assurant l'invariance de jauge du tenseur d'écran a été formulée par Hansen et Bouman en 1985 [46–48]. Cette méthode appelée LORG (*Localized Orbital / Local Origin*) constitue une alternative à la méthode IGLO. Cependant la méthodologie de l'approche LORG, utilisant l'approximation de phase aléatoire (RPA *Random Phase Approximation*) formulée sur des orbitales moléculaires localisées, est complètement différente de celle IGLO. La RPA est une variante de la méthode CPHF. Le point de départ des développements LORG est l'équation de Ramsey du tenseur d'écran [Eq. (1.18)] dans laquelle Hansen et Bouman identifient les différences d'énergies et les intégrales moléculaires impliquées dans l'expression des éléments $\sigma_{\alpha\beta}^p$, avec les énergies et les moments de

transition de la théorie RPA.

La RPA fournit l'expression [46] :

$$\langle 0 | \mathcal{H}^{lm} | m \rangle = \sum_j \sum_a T_{ja,m} \langle 0 | \mathcal{H}^{lm} | ja \rangle, \quad (1.131)$$

où \mathcal{H}^{lm} est l'hamiltonien d'ordres l et m . Ici, $|0\rangle$ est le déterminant de Slater de l'état fondamental et $|ja\rangle$ représente les configurations générées par la promotion monoélectronique d'un électron de l'orbitale occupée j vers l'orbitale virtuelle a .

Dans les approches CPHF et RPA, les états excités $|m\rangle$ sont représentés par une combinaison linéaire d'une série de configurations monoexcitées incluant toutes les possibilités de promotions monoélectroniques d'une orbitale occupée vers une orbitale vacante. Le nombre réel $T_{ja,m}$, dans l'équation (1.131), représente le poids de la configuration $|ja\rangle$ dans l'état $|m\rangle$.

Si on note $\hbar\omega_m^{RPA} = (E_m^{(0)} - E_0^{(0)})$, la valeur de l'énergie de transition RPA du système non perturbé de l'état fondamental $|0\rangle$ vers l'état excité $|m\rangle$, la théorie RPA conduit à la relation :

$$\sum_{m \neq 0} \frac{T_{ja,m} T_{kb,m}}{\hbar\omega_m^{RPA}} = (A - B)_{ja, kb}^{-1}, \quad (1.132)$$

avec

$$A_{ja, kb} = \langle ja | \mathcal{H}^{(0)} - E^{(0)} | kb \rangle \quad (1.133)$$

et

$$B_{ja, kb} = \langle ja, kb | \mathcal{H}^{(0)} | 0 \rangle. \quad (1.134)$$

Ici $|ja, kb\rangle$ est la configuration doublement excitée générée par la promotion de deux électrons de j et k vers a et b respectivement. Les matrices A et B sont réelles et symétriques.

On remarquera que l'équation (1.132) est également valable avec un jeu tronqué de configurations et aussi bien avec une base finie que complète.

Dans le cas d'une base complète, on a la relation sur le moment :

$$\sum_{k, b} (A - B)_{ja, kb}^{-1} \langle 0 | \vec{p} | kb \rangle = -i \frac{m_e}{\hbar} \langle 0 | \vec{r} | ja \rangle, \quad (1.135)$$

avec $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ le moment cinétique électronique.

Dans la méthode RPA, l'équation (1.18) conduit à :

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta}^d &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{m_e} \sum_j \left\langle j \left| \frac{\vec{r}_0 \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_{0,\alpha} r_{N,\beta}}{r_N^3} \right| j \right\rangle \\
 &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{m_e} \sum_j \left\langle j \left| \frac{\vec{r}_j \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_{j,\alpha} r_{N,\beta}}{r_N^3} \right| j \right\rangle \\
 &+ \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{m_e} \sum_j \left\langle j \left| \frac{\vec{R}_{j0} \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - R_{j0,\alpha} r_{N,\beta}}{r_N^3} \right| j \right\rangle \\
 &\equiv \sigma_{\alpha\beta}^d(I) + \sigma_{\alpha\beta}^d(II)
 \end{aligned} \tag{1.136}$$

et

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta}^p &= - \sum_{m \neq 0} \sum_{j,a} \sum_{k,b} \frac{T_{ja,m} T_{kb,m}}{\hbar\omega_m^{RPA}} \\
 &\times \left[\langle 0 | \mathcal{H}_\alpha^{(1,0)} | ja \rangle \langle kb | \mathcal{H}_\beta^{(0,1)} | 0 \rangle + \langle 0 | \mathcal{H}_\beta^{(0,1)} | kb \rangle \langle ja | \mathcal{H}_\alpha^{(1,0)} | 0 \rangle \right] \\
 &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2} \sum_{j,a} \sum_{k,b} \left[\frac{\langle j | \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} | a \rangle \langle b | (\vec{r}_j \wedge \vec{\nabla})_\beta | k \rangle}{(A-B)_{ja,kb}} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\langle k | (\vec{r}_j \wedge \vec{\nabla})_\beta | b \rangle \langle a | \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} | j \rangle}{(A-B)_{ja,kb}} \right] \\
 &+ \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2} \sum_{j,a} \sum_{k,b} \left[\frac{\langle j | \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} | a \rangle \langle b | (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{\nabla})_\beta | k \rangle}{(A-B)_{ja,kb}} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\langle k | (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{\nabla})_\beta | b \rangle \langle a | \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} | j \rangle}{(A-B)_{ja,kb}} \right] \\
 &\equiv \sigma_{\alpha\beta}^p(I) + \sigma_{\alpha\beta}^p(II).
 \end{aligned} \tag{1.137}$$

Précédemment, nous avons utilisé le développement suivant pour le moment cinétique orbital :

$$\begin{aligned}
 \vec{l}_0 &= -i\hbar (\vec{r} - \vec{R}_0) \wedge \vec{\nabla} = -i\hbar (\vec{r} - \vec{R}_j) \wedge \vec{\nabla} - i\hbar (\vec{R}_j - \vec{R}_0) \wedge \vec{\nabla} \\
 &= \vec{l}_j - i\hbar \vec{R}_{j0} \wedge \vec{\nabla},
 \end{aligned} \tag{1.138}$$

le fait que l'état fondamental est défini par le déterminant $|0\rangle = \|1\bar{1}2\bar{2} \cdots j\bar{j} \cdots n\bar{n}\|$, que la configuration singulet excitée est déterminée par $|ja\rangle = \|1\bar{1}2\bar{2} \cdots (a\bar{j} - j\bar{a})/\sqrt{2} \cdots n\bar{n}\|$

et que pour tout opérateur monoélectronique hermitique indépendant de spin \hat{h} , on a :

$$\begin{aligned}\langle 0|\mathcal{H}|ja\rangle &= \frac{\langle j|\hat{h}|a\rangle + \langle \bar{j}|\hat{h}|\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}} \\ &= \sqrt{2}\langle j|\hat{h}|a\rangle, \quad \text{avec } \mathcal{H} = \sum_{k=1}^{2n} \hat{h}(k).\end{aligned}\tag{1.139}$$

Désormais, les occurrences à l'origine moléculaire, \vec{R}_0 , se produisent uniquement dans le second terme des équations (1.136) et (1.137), c'est à dire dans $\sigma_{\alpha\beta}^d(II)$ et $\sigma_{\alpha\beta}^p(II)$.

Grâce à l'équation (1.135), $\sigma_{\alpha\beta}^p(II)$ devient :

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta}^p(II) &= \frac{\mu_0 ie^2\hbar}{4\pi m_e^2} \sum_{j,a} \sum_{k,b} \frac{\langle j | \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} | a \rangle \langle b | (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{p})_\beta | k \rangle}{(A-B)_{ja,kb}} \\ &\quad + \frac{\langle k | (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{p})_\beta | b \rangle \langle a | \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} | j \rangle}{(A-B)_{ja,kb}} \\ &= -\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \sum_{j,a} \left\langle j \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| a \right\rangle \left\langle a \left| (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{r})_\beta \right| j \right\rangle \\ &\quad - \left\langle j \left| (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{r})_\beta \right| a \right\rangle \left\langle a \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| j \right\rangle.\end{aligned}\tag{1.140}$$

En utilisant la relation de clôture des bases complètes :

$$\sum_a^{\text{virtuelles}} |a\rangle\langle a| = 1 - \sum_k^{\text{occupées}} |k\rangle\langle k|\tag{1.141}$$

et la relation de commutation [Eq. (A.16)] :

$$\left[\frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3}; (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{r})_\beta \right] = \frac{\vec{R}_{j0} \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - R_{j0,\alpha} r_{N,\beta}}{r_N^3},\tag{1.142}$$

on arrive à :

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta}^p(II) &= -\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \sum_j \left\langle j \left| \left[\frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3}; (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{r})_\beta \right] \right| j \right\rangle \\ &\quad + \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \sum_{j,k} \left\langle j \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| k \right\rangle \left\langle k \left| (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{r})_\beta \right| j \right\rangle \\ &\quad - \left\langle j \left| (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{r})_\beta \right| k \right\rangle \left\langle k \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| j \right\rangle.\end{aligned}\tag{1.143}$$

Compte tenu du fait que les indices j et k de la seconde somme du membre de droite parcourent l'ensemble des orbitales occupées, on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 & \sum_{j,k} \left\langle j \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| k \right\rangle \left\langle k \left| (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{r})_\beta \right| j \right\rangle - \left\langle j \left| (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{r})_\beta \right| k \right\rangle \left\langle k \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| j \right\rangle \\
 &= \sum_{j,k} \left\langle j \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| k \right\rangle \left[\left\langle k \left| (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{r})_\beta \right| j \right\rangle - \left\langle k \left| (\vec{R}_{k0} \wedge \vec{r})_\beta \right| j \right\rangle \right] \\
 &= \sum_{j,k} \left\langle j \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| k \right\rangle \left\langle k \left| (\vec{R}_{jk} \wedge \vec{r})_\beta \right| j \right\rangle. \tag{1.144}
 \end{aligned}$$

Et finalement, en identifiant (1.144) dans $\sigma_{\alpha\beta}^p(II)$:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta}^p(II) &= -\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \sum_j \left\langle j \left| \left[\frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3}; (\vec{R}_{j0} \wedge \vec{r}) \right] \right| j \right\rangle \\
 &+ \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \sum_{j,k} \left\langle j \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| k \right\rangle \left\langle k \left| (\vec{R}_{jk} \wedge \vec{r})_\beta \right| j \right\rangle. \tag{1.145}
 \end{aligned}$$

Après avoir additionné les différents termes, on obtient finalement les composantes du tenseur d'écran magnétique nucléaire :

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta}^N &= \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \sum_j \left\langle j \left| \frac{\vec{r}_j \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_{j,\alpha} r_{N,\beta}}{r_N^3} \right| j \right\rangle \\
 &+ \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \sum_{j,k} \left\{ \left\langle j \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| k \right\rangle \left\langle k \left| (\vec{R}_{jk} \wedge \vec{r})_\beta \right| j \right\rangle \right\} \\
 &- \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \sum_{j,a} \sum_{k,b} \frac{\left\langle j \left| \frac{l_{N,\alpha}}{r_N^3} \right| a \right\rangle \langle b | l_{j,\beta} | k \rangle + \langle k | l_{j,\beta} | b \rangle \left\langle a \left| \frac{l_{N,\alpha}}{r_N^3} \right| j \right\rangle}{(A - B)_{ja, kb}}. \tag{1.146}
 \end{aligned}$$

L'équation (1.146) ne contient aucune référence à l'origine de jauge \vec{R}_0 . Les composantes du tenseur d'écran dans l'approche LORG sont donc indépendantes de jauge.

Comme l'approche IGLO, la méthode LORG utilise des orbitales moléculaires localisées. Dans cette approche l'origine locale \vec{R}_j , pour l'OML ψ_j , est choisie telle que $\vec{R}_j = \vec{R}_N$, si les orbitales de l'atome N pour lequel on calcule σ^N , participent à l'OML ψ_j . Sinon, $\vec{R}_j = \langle j | \vec{r} | j \rangle = \vec{\rho}_j$, avec $\vec{\rho}_j$ le barycentre de la distribution électronique dans l'orbitale moléculaire localisée ψ_j .

Il est intéressant de comparer le choix de l'origine de jauge, \vec{R}_j , pour LORG avec les deux cas limites suivants :

$$\vec{R}_j = \vec{R}_0 \quad \forall j \text{ (CPHF origine commune)} \quad (1.147)$$

et

$$\vec{R}_j = \vec{\rho}_j \quad \forall j \text{ (full LORG)}. \quad (1.148)$$

Le choix d'origine obtenu avec la méthode "full LORG" est similaire à celui de la méthode IGLO.

Dans le cas d'une base complète, le choix de \vec{R}_j est arbitraire puisque le problème de dépendance de jauge ne se pose pas. Mais dans le cas pratique d'une base finie, des choix différents d'origine de jauge peuvent conduire à des résultats différents pour le calcul du déplacement chimique.

Pour le calcul du déplacement chimique du noyau N , Hansen et Bouman [46] indiquent que, si G est l'origine de jauge, alors l'erreur réalisée varie comme $1/|\vec{R}_N - \vec{R}_G|^2$ avec la méthode LORG, alors qu'elle varie comme $1/|\vec{R}_N - \vec{R}_G|$ pour CPHF à origine commune. Ils montrent également que les valeurs obtenues par les méthodes IGLO et LORG convergent vers celles obtenues par CPHF-OC lorsque la base tend vers une base complète.

1.3.6 Autres méthodes Hartree-Fock :

Toujours de niveau HF, nous citerons la méthode PPA (*Polarization Propagator Approximation*). Il s'agit d'une méthode invariante de jauge implémentée pour le calcul du tenseur d'écran magnétique nucléaire en 1991 par Geertsens [49]. Les propagateurs de polarisation, parfois appelés fonctions de Green, constituent une alternative à l'approche CPHF.

La dernière méthode HF indépendante de jauge, proposée en 1994 par Lazzeretti et al. [50, 51], est nommée CTOCD (*Continuous Transformation of Origin of Current Density*). Dans cette méthode l'origine de jauge \vec{R}_0 est choisie comme étant une fonction continue de la position électronique \vec{r} . La limite qui consiste à choisir $\vec{R}_0(\vec{r}) = \vec{r}$, conduit à

l'annulation du terme diamagnétique, σ^d . Cependant, dans une étude du tenseur d'écran de CH_4 et CO_2 , Coriani et al. [51] font observer que CTOCD est mal adaptée et concluent que, pour le choix $\vec{R}_0(\vec{r}) = \vec{r}$, CTOCD est moins performante que les approches CPHF.

1.4 Les méthodes post-Hartree-Fock

Les méthodes Hartree-Fock supposent les électrons indépendants les uns des autres, en mouvement dans un champ électrique moyen produit par les noyaux et tous les autres électrons du système moléculaire. Il est connu que cette hypothèse est une approximation de la réalité et que l'erreur commise provient de la corrélation électronique. L'effet de la corrélation électronique sur les niveaux d'énergie peut être important. Un certain nombre de méthodes destinées à la prendre en compte sont donc apparues et ont été adaptées au calcul du tenseur d'écran magnétique nucléaire.

La première de ces méthodes est l'interaction de configurations (CI). Cette approche est dite complète (*Full CI : FCI*) lorsque l'état quantique, Ψ , d'un système moléculaire à $2n$ électrons, est construit à partir d'une combinaison linéaire de tous les déterminants de Slater (de taille $2n$) que l'on peut générer à partir de m fonctions de base. Le nombre de déterminants possibles varie selon la loi binomiale : $\mathcal{N} = \binom{2m}{2n}$. Ainsi, les calculs FCI ne sont réalisables que sur de petites bases pour de petits systèmes. Ce type de calculs reste donc très rare [52].

Une variante de FCI consiste à utiliser un espace de configurations tronqué (TCI). Cependant ces méthodes souffrent d'un défaut d'homogénéité avec la taille du système. Ainsi, l'énergie de corrélation de n molécules de dihydrogène n'est pas égale à n fois celle d'une molécule lorsque l'on emploie une TCI.

La seconde approche pour prendre en compte l'effet de la corrélation électronique est la méthode MCSCF (*MultiConfigurational SCF*), dont une variante très populaire est celle dite de l'espace actif complet (*Complet Active Space : CAS*). Ici, l'énergie est minimisée par rapport aux coefficients des OA dans les OM, et aux coefficients des déterminants

de Slater dans l'expression de l'état fondamental, le nombre de configurations prises en compte étant arbitraire. La méthode MCSCF a été adaptée à IGLO [53] (MC-IGLO) et appliquée au calcul du tenseur d'écran magnétique nucléaire de molécules telles que l'ozone et le cyclobutadiène pour lesquelles un traitement monoconfigurationnel n'est pas adapté [54]. Une méthode MC-GIAO a été développée et comparée à MC-IGLO par Ruud et al. en 1994 [55]. Ruud a montré que MC-GIAO converge plus vite que MC-IGLO vers la limite MCSCF en fonction de la taille de la base, et que le choix de l'espace des configurations est d'une grande importance pour la précision des résultats.

L'emploi de clusters couplés (CC : *Coupled Clusters*) est une façon de régler le problème d'homogénéité avec la taille du système des méthodes TCI. Une application GIAO-CC a été réalisée par Gauss et Stanton en 1995 [56]. Ils montrent la nécessité de prendre en compte les triples excitations de CC pour avoir des déplacements chimiques quantitatifs.

La troisième alternative à FCI est la théorie des perturbations et les méthodes de Møller-Plesset [57]. Dans ces méthodes, on introduit successivement les énergies de perturbation d'ordre 1, 2, 3, etc... L'énergie Hartree-Fock s'identifie comme étant la somme des énergies d'ordre zéro et d'ordre un. Les énergies d'ordres $n \geq 2$ sont les énergies de corrélation d'ordre n de Møller-Plesset. Les calculs de ce type sont notés MP_n en rapport avec l'ordre de corrélation pris en compte.

Le premier calcul MP_2 -GIAO du tenseur d'écran magnétique nucléaire est du à Vauthier et al. en 1988 [58]. Depuis des calculs MP_3 [59] et MP_4 [60] ont été réalisés. Le principal désavantage des calculs MP_n est la nécessité de monter à des ordres élevés ($n \geq 3$) pour obtenir une bonne prise en compte de la corrélation électronique, ce qui se répercute en augmentant les temps de calcul. De plus il a été montré que les méthodes de clusters couplés fournissent des résultats plus précis que les méthodes Møller-Plesset pour le calcul du tenseur d'écran magnétique nucléaire [61].

Finalement, la dernière méthode post-HF adaptée au calcul des déplacements chimiques qu'on citera, est due à Bouman et Hansen [62]. En 1990, ces auteurs ont combiné la méthode SOPPA (*Seconde Order Polarization Propagator Approximation*) avec LORG sous le nom de SOLO (*Second Order LORG*).

La dernière méthode dont nous voudrions parler ici, est la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). Celle-ci a été adaptée pour l'utilisation des méthodes GIAO [63, 64], IGLO [65, 66] et LORG [67]. Compte tenu de son faible coût en termes de puissance de calcul, la DFT est devenue très populaire dans le domaine de la chimie quantique. Ainsi, de nombreux chimistes théoriciens l'utilisent désormais de façon routinière. Cependant, la fonction d'échange-corrélation utilisée par la DFT, pour mimer la corrélation électronique, est ajustée de façon empirique sur des résultats expérimentaux, mais jamais elle ne prend en compte des grandeurs magnétiques. Par ailleurs, il existe de nombreuses fonctions d'échange corrélation, chacune mieux adaptée au calcul d'un type de grandeurs chimiques plutôt qu'un autre. Ainsi, le choix de la fonction d'échange-corrélation est crucial pour la précision des résultats [68]. On notera que la fonctionnelle B3LYP est sans doute la plus utilisée. Cependant la difficulté pour reproduire les résultats expérimentaux incite certains chimistes à utiliser des fonctions de correction d'erreur basées sur un traitement statistique d'une série de calculs [69–73].

Bien qu'étant une méthode plus puissante, l'utilisation de la DFT ne suffit pas à garantir de meilleurs résultats que ceux obtenus par un simple calcul Hartree-Fock.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait l'inventaire non exhaustif des méthodes Hartree-Fock et post Hartree-Fock permettant le calcul des déplacements chimiques de résonance magnétique nucléaire. Une démonstration sommaire des équations conduisant au tenseur d'écran est présentée. Ces méthodes ont toutes été implémentées dans des logiciels de calculs utilisant des fonctions de base gaussiennes. Or, il est connu que les orbitales Gaussiennes, introduites par Boys [74] pour des raisons de performances des codes de calculs, ne décrivent pas correctement la densité électronique à proximité du noyau. Il est également connu que les calculs du déplacement chimique sont très sensibles à la qualité de la base, puisqu'il s'agit d'une grandeur directement liée à l'interaction de la densité

électronique avec un champ magnétique. Par ailleurs, il a été montré que les méthodes GIAO convergent plus rapidement que les méthodes IGLO et LORG. C'est pourquoi, nous avons choisi de développer les méthodes permettant le calcul *ab initio* SCF-GIAO du tenseur d'écran magnétique nucléaire sur une base d'orbitales atomiques de Slater [75, 76]. Pour ce faire, nous allons développer les équations Hartree-Fock en présence de champs et de moments, avant d'identifier les intégrales moléculaires nécessaires à ces calculs sur GIAO. Enfin nous présenterons les méthodes d'évaluations de ces intégrales sur une base d'orbitales atomiques de type Slater.

On remarquera, que le choix *ab initio* n'est pas limitatif. En effet, les calculs sur GIAO utiliseront les mêmes intégrales qu'ils soient de niveau Hartree-Fock ou post Hartree-Fock. Et pour un calcul semi-empirique, il suffira de garder uniquement les intégrales considérées par la méthode choisie. Ainsi, les jeux d'intégrales programmées dans ce travail, pourra servir au développement d'un code SCF-Hartree-Fock *ab initio* ou semi-empirique, mais aussi multiconfigurationnel.

Chapitre 2

Méthode des perturbations couplées dans le cadre SCF de Roothaan et Hall

Dans ce chapitre, nous développons les équations de Roothaan et Hall en série de perturbations à l'ordre M , puis aux premier et second ordres. Notre but est de montrer comment le champ magnétique extérieur \vec{B} modifie l'expression de l'énergie, et comment les grandeurs du second ordre comme le tenseur d'écran magnétique nucléaire peuvent être obtenues.

On remarquera que ces développements sont généraux et qu'aucune hypothèse n'est faite quant à la nature de la ou des perturbations extérieures. Les résultats obtenus sont donc valables quel que soit le nombre et la nature des perturbations pourvu qu'elles soient indépendantes.

Contrairement à ce que nous avons fait dans le chapitre précédent, et afin d'alléger les expressions, nous utiliserons le système d'unités atomiques. Ce choix sera conservé dans toute la suite de ce mémoire.

Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, lorsque le système moléculaire est plongé dans un champ magnétique, l'impulsion des électrons devient fonction de ce champ. Par ailleurs, les orbitales atomiques de type GIAO sont également fonction du champ magnétique. Ainsi, le développement perturbatif rigoureux des équations de Roothaan et Hall en présence de champs et de moments magnétiques, ne peut se faire qu'en prenant en compte la dépendance des opérateurs et de la base d'orbitales atomiques avec ces perturbations.

Pour ce faire, nous utilisons la technique dite CPHF (Coupled Perturbation Hartree Fock) [9] qui permet de prendre en compte la dépendance de la base et des opérateurs de perturbation avec la perturbation elle-même.

2.1 Équations de Roothaan et Hall à l'ordre M

2.1.1 Rappels et définitions :

Avant de commencer tout développement théorique, on rappelle les équations de Roothaan et Hall et l'équation de normation :

$$\begin{cases} F \cdot C_k = e_k \cdot S \cdot C_k \\ C_k^\dagger \cdot S \cdot C_l = \delta_{kl}, \end{cases} \quad (2.1)$$

avec C_k le vecteur colonne des coefficients LCAO de l'orbitale moléculaire ψ_k d'énergie Hartree-Fock associée e_k . F est la matrice de Fock et S la matrice de recouvrement dont les éléments sont définis sur la base des orbitales atomiques, $\{\phi_r\}$, par :

$$F_{rs} = h_{rs} + G_{rs} \quad (2.2)$$

et

$$S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle. \quad (2.3)$$

Dans l'équation (2.2), nous avons posé :

– l'hamiltonien de cœur :

$$h_{rs} = \left\langle \phi_r \left| \frac{1}{2} \vec{p}^2 - \sum_B \frac{Z_B}{r_B} \right| \phi_s \right\rangle, \quad (2.4)$$

– l'énergie de répulsion biélectronique :

$$\begin{aligned} G_{rs} &= \sum_{t,u} P_{tu} \left\{ (\phi_r \phi_s | \phi_t \phi_u) - \frac{1}{2} (\phi_r \phi_u | \phi_t \phi_s) \right\} \\ &= \sum_{t,u} P_{tu} g_{rstu}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

avec l'intégrale biélectronique :

$$(\phi_r \phi_s | \phi_t \phi_u) = \int_{\vec{r}_1} \int_{\vec{r}_2} \phi_r(\vec{r}_1)^* \phi_s(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_t(\vec{r}_2)^* \phi_u(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.6)$$

et les éléments de la matrice densité :

$$P_{tu} = 2 \sum_j^{\text{occupées}} C_{jt}^* C_{ju}. \quad (2.7)$$

L'énergie électronique totale, de la molécule à $2n$ électrons, s'écrit :

$$E = \sum_{k=1}^n C_k^\dagger \cdot (2h + G) \cdot C_k, \quad (2.8)$$

soit encore, en développant C_k sur la base des orbitales atomiques :

$$E = \sum_{t,u} P_{tu} \left(h_{tu} + \frac{1}{2} G_{tu} \right). \quad (2.9)$$

2.1.2 Développements à l'ordre M :

On développe les différentes grandeurs physiques qui apparaissent dans les équations de Roothaan et Hall en séries de perturbations :

$$X = \sum_{a=0}^{\infty} X^a \quad \text{avec} \quad X = E, F, S, h, G, C_k, e_k, \dots \quad (2.10)$$

Ainsi, on peut récrire les équations de Roothaan et de normation sous la forme :

$$\sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} F^a \cdot C_k^b = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} e_k^a \cdot S^b \cdot C_k^c, \quad (2.11)$$

$$\sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} C_k^{a\dagger} \cdot S^b \cdot C_l^c = \delta_{kl}. \quad (2.12)$$

De même, l'énergie électronique totale peut être développée en séries de perturbations :

$$E = \sum_{k=1}^n \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} C_k^{a\dagger} \cdot (2h^b + G^b) \cdot C_k^c. \quad (2.13)$$

On regroupe les termes par ordres de perturbations. C'est à dire que la somme des ordres de perturbations a la même valeur pour chaque terme de la série. À l'ordre M , on obtient les équations suivantes :

$$\sum_{a=0}^M F^a \cdot C_k^{M-a} = \sum_{a=0}^M \sum_{b=0}^{M-a} e_k^a \cdot S^b \cdot C_k^{M-(a+b)}, \quad (2.14)$$

$$\sum_{a=0}^M \sum_{b=0}^{M-a} C_k^{a\dagger} \cdot S^b \cdot C_l^{M-(a+b)} = 0, \quad (2.15)$$

$$E^M = \sum_{k=1}^n \sum_{a=0}^M \sum_{b=0}^{M-a} C_k^{a\dagger} \cdot (2h^b + G^b) \cdot C_k^{M-(a+b)}. \quad (2.16)$$

Remarque : l'énergie biélectronique d'ordre a s'écrit :

$$G_{rs}^a = \sum_{t,u} \{P_{tu} g_{rstu}\}^a = \sum_{t,u} \sum_{b=0}^a \{P_{tu}^a g_{rstu}^{b-a}\} \quad (2.17)$$

où

$$g_{rstu}^a = \sum_{b=0}^a \sum_{c=0}^{a-b} \sum_{d=0}^{a-(b+c)} (\phi_r^b \phi_s^c | \phi_t^d \phi_u^{a-(b+c+d)}) - \frac{1}{2} (\phi_r^b \phi_u^c | \phi_t^d \phi_s^{a-(b+c+d)}). \quad (2.18)$$

2.2 Équations de Roothaan et Hall au premier et au second ordres

Le tenseur d'écran magnétique nucléaire étant une grandeur du second ordre, nous allons tout particulièrement nous intéresser aux équations de Roothaan et Hall au premier et au second ordres.

2.2.1 Premier ordre :

On reprend les équations à l'ordre M en posant $M = 1$. Les équations (2.14) et (2.15) deviennent :

$$\sum_{a=0}^1 F^a \cdot C_k^{1-a} = \sum_{a=0}^1 \sum_{b=0}^{1-a} e_k^a \cdot S^b \cdot C_k^{1-(a+b)}, \quad (2.19)$$

$$\sum_{a=0}^1 \sum_{b=0}^{1-a} C_k^{a\dagger} \cdot S^b \cdot C_l^{1-(a+b)} = 0. \quad (2.20)$$

L'énergie électronique totale d'ordre 1 s'écrit :

$$E^1 = \sum_{k=1}^n \sum_{a=0}^1 \sum_{b=0}^{1-a} C_k^{a\dagger} \cdot (2h^b + G^b) \cdot C_k^{1-(a+b)}. \quad (2.21)$$

Soit encore, en développant les sommes dans (2.19), (2.20) et (2.21) :

$$F^0 \cdot C_k^1 + F^1 \cdot C_k^0 = e_k^0 \cdot S^0 \cdot C_k^1 + e_k^0 \cdot S^1 \cdot C_k^0 + e_k^1 \cdot S^0 \cdot C_k^0, \quad (2.22)$$

$$C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_j^1 + C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_j^0 + C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_j^0 = 0, \quad (2.23)$$

$$E^1 = \sum_{k=1}^n C_k^{0\dagger} \cdot (2h^0 + G^0) \cdot C_k^1 + C_k^{0\dagger} \cdot (2h^1 + G^1) \cdot C_k^0 + C_k^{1\dagger} \cdot (2h^0 + G^0) \cdot C_k^0. \quad (2.24)$$

Le relâchement de toutes les contraintes exercées sur le système moléculaire entraîne l'annihilation des termes d'ordres non nuls. Ce qui se caractérise par $X = X^0$ dans (2.10). Ainsi, les vecteurs propres du système non perturbé sont solutions des équations de Roothaan et Hall d'ordre zéro du système perturbé. Ils constituent une base complète sur laquelle on peut développer les vecteurs propres d'ordres supérieurs. Ceci se traduit par :

$$(F^0 - e_k^0 \cdot S^0) \cdot C_k^0 = 0, \quad (2.25)$$

$$C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_l^0 = \delta_{kl}, \quad (2.26)$$

$$C_k^1 = \sum_{i=1}^{2n} a_{ki}^1 \cdot C_i^0, \quad (2.27)$$

avec a_{ki}^1 le poids de C_i^0 dans C_k^1 .

On substitue les équations (2.25), (2.26) et (2.27) dans les équations de Roothaan (2.22) et (2.23) et on obtient :

$$\sum_{i=1}^{2n} a_{ki}^1 \cdot (F^0 - e_k^0 \cdot S^0) \cdot C_i^0 + (F^1 - e_k^0 \cdot S^1 - e_k^1 \cdot S^0) \cdot C_k^0 = 0 \quad (2.28)$$

$$\sum_{i=1}^{2n} a_{ji}^1 \cdot C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_i^0 + C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_j^0 + \sum_{i=1}^{2n} a_{ki}^{1*} \cdot C_i^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_j^0 = 0. \quad (2.29)$$

Compte tenu des équations à l'ordre zéro, (2.25) et (2.26), on a les relations :

$$(F^0 - e_k^0 \cdot S^0) \cdot C_i^0 = (e_i^0 - e_k^0) \cdot S^0 \cdot C_i^0, \quad (2.30)$$

$$C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_l^0 = \delta_{kl}. \quad (2.31)$$

Dans la suite, nous poserons :

$$X_{kl}^1 = C_k^{0\dagger} \cdot X^1 \cdot C_l^0 \quad \text{avec} \quad X = F, h, S, G, P, \dots \quad (2.32)$$

En utilisant les équations (2.30)-(2.32), les équations de Roothaan d'ordre un, (2.28) et (2.29), deviennent :

$$a_{kj}^1 \cdot (e_j^0 - e_k^0) + (F_{jk}^1 - e_k^0 \cdot S_{jk}^1 - e_k^1 \delta_{jk}) = 0, \quad (2.33)$$

$$a_{jk}^1 + S_{kj}^1 + a_{kj}^{1*} = 0, \quad (2.34)$$

ce qui conduit à deux jeux d'équations :

– si $j \neq k$, l'équation (2.33) donne :

$$a_{kj}^1 = \frac{F_{jk}^1 - e_k^0 \cdot S_{jk}^1}{e_k^0 - e_j^0}, \quad (2.35)$$

– si $j = k$, on a les équations :

$$e_k^1 = (F_{kk}^1 - e_k^0 \cdot S_{kk}^1), \quad (2.36)$$

$$a_{kk}^{1*} + a_{kk}^1 = -S_{kk}^1. \quad (2.37)$$

On remarquera que la condition de compatibilité des équations (2.34) et (2.35), est la relation d'hermiticité des opérateurs F^1 et S^1 , s'écrivant :

$$F_{jk}^1 = F_{kj}^{1*} \quad \text{et} \quad S_{jk}^1 = S_{kj}^{1*}. \quad (2.38)$$

Les coefficients a_{kk}^1 sont contraints par la relation unique donnée par l'équation (2.34). Cette relation impose : S_{kk}^1 réel. Nous ferons l'hypothèse supplémentaire qui consiste à dire que les coefficients a_{kk}^1 sont réels. Ainsi, on a :

$$a_{kk}^1 = -\frac{1}{2} S_{kk}^1. \quad (2.39)$$

Pour finir, on a l'expression des corrections d'ordre un :

$$\boxed{\begin{aligned} e_k^1 &= F_{kk}^1 - e_k^0 \cdot S_{kk}^1, \\ C_k^1 &= -\frac{1}{2} S_{kk}^1 \cdot C_k^0 + \sum_{j \neq k} \frac{F_{jk}^1 - e_k^0 \cdot S_{jk}^1}{e_k^0 - e_j^0} \cdot C_j^0. \end{aligned}} \quad (2.40)$$

2.2.2 Second ordre :

Comme nous l'avons fait pour l'ordre un, nous remplaçons M par 2 dans les équations d'ordre M , (2.14) et (2.15), pour obtenir les équations de Roothaan du second ordre :

$$\begin{aligned} F^0 \cdot C_k^2 + F^1 \cdot C_k^1 + F^2 \cdot C_k^0 &= e_k^0 \cdot S^0 \cdot C_k^2 + e_k^0 \cdot S^1 \cdot C_k^1 + e_k^1 \cdot S^0 \cdot C_k^1 \\ &- e_k^1 \cdot S^1 \cdot C_k^0 + e_k^0 \cdot S^2 \cdot C_k^0 + e_k^2 \cdot S^0 \cdot C_k^0, \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_j^2 + C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_j^1 + C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_j^1 + C_k^{1\dagger} \cdot S^1 \cdot C_j^0 \\ + C_k^{0\dagger} \cdot S^2 \cdot C_j^0 + C_k^{2\dagger} \cdot S^0 \cdot C_j^0 = 0. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Puis, on développe les corrections d'ordre un et deux sur la base des vecteurs propres C_k^0 de F^0 :

$$C_k^1 = \sum_{i=1}^{2n} a_{ki}^1 \cdot C_i^0 \quad \text{et} \quad C_k^2 = \sum_{i=1}^{2n} b_{ki}^2 \cdot C_i^0. \quad (2.43)$$

Ensuite, on multiplie à gauche l'équation (2.41) par $C_j^{0\dagger}$, en tenant compte des relations d'ordre zéro données par les équations (2.30) et (2.31), et on obtient :

$$\begin{aligned} b_{kj}^2 \cdot (e_j^0 - e_k^0) + \sum_{i=1}^{2n} a_{ki}^1 \cdot (F_{ji}^1 - e_k^0 \cdot S_{ji}^1) - a_{kj}^1 \cdot e_k^1 + (F_{jk}^2 - e_k^0 \cdot S_{jk}^2) \\ - e_k^1 \cdot S_{jk}^1 - e_k^2 \cdot \delta_{jk} = 0, \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$b_{jk}^2 + b_{kj}^{2*} + S_{kj}^2 + \sum_{i=1}^n [a_{ji}^1 \cdot S_{ki}^1 + a_{ki}^{1*} \cdot S_{ij}^1 + a_{ki}^{1*} \cdot a_{ji}^1] = 0. \quad (2.45)$$

Pour $j = k$, l'équation (2.44) donne :

$$e_k^2 = \sum_{i=1}^{2n} a_{ki}^1 \cdot (F_{ki}^1 - e_k^0 \cdot S_{ki}^1) - a_{kk}^1 \cdot e_k^1 + (F_{kk}^2 - e_k^0 \cdot S_{kk}^2) - e_k^1 \cdot S_{kk}^1. \quad (2.46)$$

En tenant compte des relations (2.35), (2.39) et (2.40) obtenues pour le premier ordre, l'équation précédente se réécrit sous la forme suivante :

$$e_k^2 = -e_k^1 \cdot S_{kk}^1 + (F_{kk}^2 - e_k^0 \cdot S_{kk}^2) + \sum_{i \neq k}^{2n} \frac{(F_{ik}^1 - e_k^0 \cdot S_{ik}^1)(F_{ki}^1 - e_k^0 \cdot S_{ki}^1)}{e_k^0 - e_i^0}. \quad (2.47)$$

L'équation (2.45) permet d'écrire :

$$b_{kk}^2 + b_{kk}^{2*} + S_{kk}^2 + \sum_{i=1}^{2n} [a_{ki}^1 \cdot S_{ki}^1 + a_{ki}^{1*} \cdot S_{ik}^1 + a_{ki}^{1*} \cdot a_{ki}^1] = 0, \quad (2.48)$$

et en procédant comme pour les coefficients a_{kk}^1 :

$$b_{kk}^2 = -\frac{1}{2} \left\{ S_{kk}^2 + \sum_{i=1}^{2n} [a_{ki}^1 \cdot S_{ki}^1 + a_{ki}^{1*} \cdot S_{ik}^1 + a_{ki}^{1*} \cdot a_{ki}^1] \right\}. \quad (2.49)$$

Lorsque $j \neq k$, l'équation (2.44) donne :

$$b_{kj}^2 = \frac{\left\{ (F_{jk}^2 - e_k^0 \cdot S_{jk}^2) - (a_{kj}^1 + S_{jk}^1) \cdot e_k^1 + \sum_{i=1}^n a_{ki}^1 \cdot (F_{ji}^1 - e_k^0 \cdot S_{ji}^1) \right\}}{e_k^0 - e_j^0}. \quad (2.50)$$

2.3 Correction d'ordre deux à l'énergie électronique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le tenseur d'écran magnétique nucléaire est une grandeur du second ordre. Dans cette section, nous allons présenter une méthode permettant d'obtenir l'énergie électronique totale d'ordre deux. Notre approche s'appuie sur les équations de Roothaan et Hall précédemment établies.

2.3.1 Développements :

En appliquant la relation (2.16) avec $M = 2$, on obtient :

$$E^2 = \sum_{k=1}^n \left\{ C_k^{0\dagger} \cdot (2h^0 + G^0) \cdot C_k^2 + C_k^{0\dagger} \cdot (2h^1 + G^1) \cdot C_k^1 \right. \\ \left. + C_k^{1\dagger} \cdot (2h^0 + G^0) \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot (2h^1 + G^1) \cdot C_k^0 \right\}$$

$$+ C_k^{0\dagger} \cdot (2h^2 + G^2) \cdot C_k^0 + C_k^{2\dagger} \cdot (2h^0 + G^0) \cdot C_k^0 \}. \quad (2.51)$$

En se souvenant de la relation (2.2) entre h , G et F , l'équation précédente peut se mettre sous la forme :

$$E^2 = E_1^2 + E_2^2, \quad (2.52)$$

où on a posé :

$$E_1^2 = 2 \sum_{k=1}^n \left\{ C_k^{0\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^2 + C_k^{0\dagger} \cdot F^1 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^1 \right. \\ \left. + C_k^{1\dagger} \cdot F^1 \cdot C_k^0 + C_k^{0\dagger} \cdot F^2 \cdot C_k^0 + C_k^{2\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^0 \right\} \quad (2.53)$$

et

$$E_2^2 = - \sum_{k=1}^n \left\{ C_k^{0\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^2 + C_k^{0\dagger} \cdot G^1 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^1 \right. \\ \left. + C_k^{1\dagger} \cdot G^1 \cdot C_k^0 + C_k^{0\dagger} \cdot G^2 \cdot C_k^0 + C_k^{2\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^0 \right\}. \quad (2.54)$$

À partir de l'identité mathématique (B.11) développée en annexe page 213, en posant $M = 2$, on déduit la relation suivante :

$$C_k^{0\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^2 + C_k^{1\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^1 + C_k^{2\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^0 + C_k^{1\dagger} \cdot F^1 \cdot C_k^0 \\ + e_k^0 \left(C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^1 + C_k^{0\dagger} \cdot S^2 \cdot C_k^0 \right) + e_k^1 \left(C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^1 + C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0 \right) = 0. \quad (2.55)$$

On ajoute à (2.55) son adjoint :

$$2C_k^{0\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^2 + C_k^{0\dagger} \cdot F^1 \cdot C_k^1 + 2C_k^{1\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot F^1 \cdot C_k^0 + 2C_k^{2\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^0 \\ + e_k^0 \left(C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0 + 2C_k^{0\dagger} \cdot S^2 \cdot C_k^0 \right) \\ + e_k^1 \left(C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^0 + 2C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0 \right) = 0. \quad (2.56)$$

Par ailleurs, les relations d'orthogonalité au premier et au second ordres, (2.23) et (2.42) conduisent à :

$$C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^0 + 2C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0 = C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0 \quad (2.57)$$

et

$$\begin{aligned}
 & C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0 + 2C_k^{0\dagger} \cdot S^2 \cdot C_k^0 = \\
 & C_k^{0\dagger} \cdot S^2 \cdot C_k^0 - C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^2 - C_k^{2\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^0 - C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^1.
 \end{aligned} \tag{2.58}$$

Les équations d'ordre zéro donnent :

$$C_k^{2\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^0 = e_k^0 C_k^{2\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^0 \tag{2.59}$$

et

$$C_k^{0\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^2 = e_k^0 C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^2. \tag{2.60}$$

On substitue (2.57)-(2.60) dans (2.56), pour obtenir :

$$\begin{aligned}
 & C_k^{0\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^2 + C_k^{0\dagger} \cdot F^1 \cdot C_k^1 + 2C_k^{1\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot F^1 \cdot C_k^0 + C_k^{2\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^0 = \\
 & e_k^0 \left(C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^1 - C_k^{0\dagger} \cdot S^2 \cdot C_k^0 \right) - e_k^1 C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0.
 \end{aligned} \tag{2.61}$$

Ainsi, en introduisant la relation précédente dans l'expression de E_1^2 , on a :

$$\begin{aligned}
 E_1^2 = & 2 \sum_{k=1}^n \left\{ C_k^{0\dagger} \cdot F^2 \cdot C_k^0 - C_k^{1\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^1 \right. \\
 & \left. + e_k^0 \left(C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^1 - C_k^{0\dagger} \cdot S^2 \cdot C_k^0 \right) - e_k^1 C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0 \right\}.
 \end{aligned} \tag{2.62}$$

L'étape suivante consiste à remplacer E_1^2 par (2.62) dans (2.52) :

$$\begin{aligned}
 E^2 = & \sum_{k=1}^n 2 \left[C_k^{0\dagger} \cdot F^2 \cdot C_k^0 - C_k^{1\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^1 \right. \\
 & \left. + e_k^0 \left(C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^1 - C_k^{0\dagger} \cdot S^2 \cdot C_k^0 \right) - e_k^1 C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0 \right] \\
 & - \left[C_k^{0\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^2 + C_k^{0\dagger} \cdot G^1 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^1 \right. \\
 & \left. + C_k^{1\dagger} \cdot G^1 \cdot C_k^0 + C_k^{2\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^0 + C_k^{0\dagger} \cdot G^2 \cdot C_k^0 \right].
 \end{aligned} \tag{2.63}$$

$F = h + G$ conduit à :

$$\begin{aligned}
 E^2 = & \sum_{k=1}^n 2 \left[C_k^{0\dagger} \cdot h^2 \cdot C_k^0 - C_k^{1\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^1 - e_k^1 C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0 \right. \\
 & \left. + e_k^0 \left(C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^1 - C_k^{0\dagger} \cdot S^2 \cdot C_k^0 \right) \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left[C_k^{0\dagger} \cdot G^2 \cdot C_k^0 - \left(C_k^{0\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^2 + C_k^{0\dagger} \cdot G^1 \cdot C_k^1 \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + C_k^{1\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot G^1 \cdot C_k^0 + C_k^{2\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^0 \right) \right]. \quad (2.64)
 \end{aligned}$$

On développe l'équation (B.26) page 214 au second ordre :

$$\begin{aligned}
 \sum_{k=1}^n C_k^{0\dagger} \cdot G^2 \cdot C_k^0 - \left(C_k^{0\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^2 + C_k^{1\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^1 + C_k^{2\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^0 \right) = \\
 \sum_{k=1}^n \left(C_k^{0\dagger} \cdot \bar{G}^2 \cdot C_k^0 + C_k^{0\dagger} \cdot \bar{G}^1 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot \bar{G}^1 \cdot C_k^0 \right) \quad (2.65)
 \end{aligned}$$

avec

$$\bar{G}_{rs}^i = \sum_{t,u} P_{tu}^0 g_{rstu}^i. \quad (2.66)$$

Cette dernière relation permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
 E^2 = \sum_{k=1}^n 2 \left[C_k^{0\dagger} \cdot h^2 \cdot C_k^0 - C_k^{1\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^1 - e_k^1 C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0 \right. \\
 \quad \left. + e_k^0 \left(C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^1 - C_k^{0\dagger} \cdot S^2 \cdot C_k^0 \right) \right] \\
 + \left[C_k^{0\dagger} \cdot \bar{G}^2 \cdot C_k^0 + C_k^{0\dagger} \cdot \bar{G}^1 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot \bar{G}^1 \cdot C_k^0 \right. \\
 \quad \left. - C_k^{0\dagger} \cdot G^1 \cdot C_k^1 - C_k^{1\dagger} \cdot G^1 \cdot C_k^0 \right]. \quad (2.67)
 \end{aligned}$$

À partir des équations de Roothaan d'ordre un, on obtient :

$$\begin{aligned}
 2 \left(C_k^{1\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^1 - e_k^0 C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^1 \right) = e_k^0 \left(C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0 \right) \\
 + e_k^1 \left(C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^0 \right) - C_k^{0\dagger} \cdot F^1 \cdot C_k^1 - C_k^{1\dagger} \cdot F^1 \cdot C_k^0 \quad (2.68)
 \end{aligned}$$

et

$$\left(C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^1 + C_k^{1\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^0 \right) = -C_k^{0\dagger} \cdot S^1 \cdot C_k^0. \quad (2.69)$$

On substitue (2.68) et (2.69) dans (2.67) :

$$\begin{aligned}
 E^2 = \sum_{k=1}^n \left\{ 2C_k^{0\dagger} \cdot \left(h^2 - e_k^0 S^2 + \frac{1}{2} \bar{G}^2 \right) \cdot C_k^0 - e_k^1 C_k^{0\dagger} S^1 C_k^0 \right. \\
 \quad \left. + C_k^{1\dagger} \cdot \left(h^1 + \bar{G}^1 - e_k^0 S^1 \right) \cdot C_k^0 + C_k^{0\dagger} \cdot \left(h^1 + \bar{G}^1 - e_k^0 S^1 \right) \cdot C_k^1 \right\} \\
 = \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} \sum_{k=1}^n \left\{ 2C_{kr}^{0*} C_{ks}^0 \left(h_{rs}^2 - e_k^0 S_{rs}^2 + \frac{1}{2} \bar{G}_{rs}^2 \right) - e_k^1 C_{kr}^{0*} C_{ks}^0 S_{rs}^1 \right\}
 \end{aligned}$$

$$+ (C_{kr}^{1*} C_{ks}^0 + C_{kr}^{0*} C_{ks}^1) \left(h_{rs}^1 + \bar{G}_{rs}^1 - e_k^0 S_{rs}^1 \right) \}. \quad (2.70)$$

Ce qui s'écrit sous la forme compacte :

$$\boxed{E^2 = \frac{1}{2} Tr \left[2P^{0T} \cdot h^2 + P^{0T} \cdot \bar{G}^2 - 2Q^{0T} \cdot S^2 + P^{1T} \cdot h^1 + P^{1T} \cdot \bar{G}^1 - Q^{1T} \cdot S^1 \right]}, \quad (2.71)$$

où on a posé :

$$P_{rs}^1 = 2 \sum_{k=1}^m (C_{kr}^{0*} C_{ks}^1 + C_{kr}^{1*} C_{ks}^0), \quad (2.72)$$

$$Q_{rs}^0 = 2 \sum_{k=1}^m e_k^0 C_{kr}^{0*} C_{ks}^0, \quad (2.73)$$

et

$$Q_{rs}^1 = 2 \sum_{k=1}^m [e_k^0 (C_{kr}^{0*} C_{ks}^1 + C_{kr}^{1*} C_{ks}^0) + e_k^1 C_{kr}^{0*} C_{ks}^0]. \quad (2.74)$$

Ici C_{kr}^i représente le coefficient LCAO de l'orbitale atomique r dans l'orbitale moléculaire k d'ordre i , A^T est la matrice transposée de A et $Tr[A \cdot B]$ est la trace du produit matriciel $A \cdot B$.

2.3.2 Théorème d'échange de perturbations :

Dans le paragraphe précédent, nous avons déterminé l'expression de la correction d'ordre deux à l'énergie électronique totale au moyen d'un traitement perturbatif. Ici, nous allons exposer la démonstration d'un théorème d'échange de perturbations, pour un nombre quelconque de perturbations physiquement indépendantes, dans le cas où la base d'orbitales atomiques dépend elle-même des perturbations [36].

Pour commencer, on suppose que le système subit deux perturbations indépendantes, qui pour fixer les idées pourront être un champ magnétique extérieur, \vec{B} , et un moment magnétique nucléaire, $\vec{\mu}_N$. Dans ce cas, toutes les perturbations du premier ordre sont le résultat de la somme des deux perturbations :

$$X^1 = X^{10} + X^{01} \quad \text{avec} \quad X = E, F, S, h, G, C_k, e_k, \dots, \quad (2.75)$$

X^{10} étant le terme dû à la première perturbation et X^{01} celui dû à la deuxième.

Ceci se généralise à un nombre quelconque de perturbations en posant :

$$X^1 = X^{1a} + X^{1b} + \dots + X^{1p}. \quad (2.76)$$

Dans la suite (10) et (01) sont deux perturbations différentes prises dans la liste $\{a, b, \dots\}$.

Les perturbations étant indépendantes, il n'y a pas de mélange entre X^{10} et X^{01} dans les équations de Roothaan et Hall d'ordre un. On a alors deux jeux d'équations :

$$F^0 \cdot C_k^{01} + F^{01} \cdot C_k^0 = e_k^0 S^0 \cdot C_k^{01} + e_k^0 S^{01} \cdot C_k^0 + e_k^{01} S^0 \cdot C_k^0, \quad (2.77)$$

$$C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^{01} + C_k^{0\dagger} \cdot S^{01} \cdot C_k^0 + C_k^{01\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^0 = 0 \quad (2.78)$$

et

$$F^0 \cdot C_k^{10} + F^{10} \cdot C_k^0 = e_k^0 S^0 \cdot C_k^{10} + e_k^0 S^{10} \cdot C_k^0 + e_k^{10} S^0 \cdot C_k^0, \quad (2.79)$$

$$C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^{10} + C_k^{0\dagger} \cdot S^{10} \cdot C_k^0 + C_k^{10\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^0 = 0. \quad (2.80)$$

On multiplie à gauche (2.77) et (2.79) respectivement par $C_k^{10\dagger}$ et $C_k^{01\dagger}$, pour avoir :

$$C_k^{10\dagger} \cdot (F^0 - e_k^0 S^0) \cdot C_k^{01} + C_k^{10\dagger} \cdot (F^{01} - e_k^0 S^{01} - e_k^{01} S^0) \cdot C_k^0 = 0 \quad (2.81)$$

et

$$C_k^{01\dagger} \cdot (F^0 - e_k^0 S^0) \cdot C_k^{10} + C_k^{01\dagger} \cdot (F^{10} - e_k^0 S^{10} - e_k^{10} S^0) \cdot C_k^0 = 0. \quad (2.82)$$

L'hermiticité de F^0 et de S^0 et le fait que les énergies d'ordre zéro soient réelles imposent :

$$C_k^{10\dagger} \cdot (F^0 - e_k^0 S^0) \cdot C_k^{01} = C_k^{01\dagger} \cdot (F^0 - e_k^0 S^0) \cdot C_k^{10} \quad (2.83)$$

d'où on tire la relation de perturbations croisées :

$$C_k^{10\dagger} \cdot (F^{01} - e_k^0 S^{01} - e_k^{01} S^0) \cdot C_k^0 = C_k^{01\dagger} \cdot (F^{10} - e_k^0 S^{10} - e_k^{10} S^0) \cdot C_k^0 \quad (2.84)$$

et son adjoint :

$$C_k^{0\dagger} \cdot (F^{01} - e_k^0 S^{01} - e_k^{01} S^0) \cdot C_k^{10} = C_k^{0\dagger} \cdot (F^{10} - e_k^0 S^{10} - e_k^{10} S^0) \cdot C_k^{01}. \quad (2.85)$$

On additionne membre à membre (2.84) et (2.85). Puis on somme le résultat sur l'ensemble des orbitales moléculaires occupées :

$$\sum_{k=1}^n \left\{ C_k^{0\dagger} \cdot F^{01} \cdot C_k^{10} + C_k^{10\dagger} \cdot F^{01} \cdot C_k^0 - e_k^0 \left(C_k^{0\dagger} \cdot S^{01} \cdot C_k^{10} + C_k^{10\dagger} \cdot S^{01} \cdot C_k^0 \right) \right.$$

$$\begin{aligned}
 & - e_k^{01} \left(C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^{10} + C_k^{10\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^0 \right) \Big\} = \\
 & \sum_{k=1}^n \left\{ C_k^{0\dagger} \cdot F^{10} \cdot C_k^{01} + C_k^{01\dagger} \cdot F^{10} \cdot C_k^0 - e_k^0 \left(C_k^{0\dagger} \cdot S^{10} \cdot C_k^{01} + C_k^{01\dagger} \cdot S^{10} \cdot C_k^0 \right) \right. \\
 & \quad \left. - e_k^{10} \left(C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^{01} + C_k^{01\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^0 \right) \right\}. \tag{2.86}
 \end{aligned}$$

Dans l'équation (2.86), on pose M_1 le membre de gauche et M_2 celui de droite. On peut passer de M_1 à M_2 en permutant l'ordre des perturbations ((01) \leftrightarrow (10)).

Grâce à la relation d'orthogonalité (2.80) M_1 devient :

$$\begin{aligned}
 M_1 &= \sum_{k=1}^n \left\{ C_k^{0\dagger} \cdot F^{01} \cdot C_k^{10} + C_k^{10\dagger} \cdot F^{01} \cdot C_k^0 \right. \\
 & \quad \left. - e_k^0 \left(C_k^{0\dagger} \cdot S^{01} \cdot C_k^{10} + C_k^{10\dagger} \cdot S^{01} \cdot C_k^0 \right) + e_k^{01} C_k^{0\dagger} \cdot S^{10} \cdot C_k^0 \right\}, \tag{2.87}
 \end{aligned}$$

puis en développant les vecteurs C_k^i sur la base des orbitales atomiques, on a :

$$\begin{aligned}
 M_1 &= \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} \sum_{k=1}^n \left\{ (C_{kr}^{0*} C_{ks}^{10} + C_{kr}^{10*} C_{ks}^0) F_{rs}^{01} \right. \\
 & \quad \left. - e_k^0 (C_{kr}^{0*} C_{ks}^{10} + C_{kr}^{10*} C_{ks}^0) S_{rs}^{01} + e_k^{01} C_{kr}^{0*} C_{ks}^0 S_{rs}^{10} \right\}. \tag{2.88}
 \end{aligned}$$

Par définition, la matrice densité pour la perturbation (10) s'écrit :

$$P_{rs}^{10} = 2 \sum_{k=1}^n (C_{kr}^{0*} C_{ks}^{10} + C_{kr}^{10*} C_{ks}^0), \tag{2.89}$$

de même :

$$Q_{rs}^{10} = 2 \sum_{k=1}^n \left[e_k^0 (C_{kr}^{0*} C_{ks}^{10} + C_{kr}^{10*} C_{ks}^0) + e_k^{10} C_{kr}^{0*} C_{ks}^0 \right]. \tag{2.90}$$

En identifiant (2.89) et (2.90) dans (2.88), on obtient :

$$M_1 = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} (P_{rs}^{10} F_{rs}^{01} - Q_{rs}^{10} S_{rs}^{01}) + \sum_{k=1}^n (e_k^{01} S_{kk}^{10} + e_k^{10} S_{kk}^{01}) \tag{2.91}$$

et pour M_2 :

$$M_2 = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} (P_{rs}^{01} F_{rs}^{10} - Q_{rs}^{01} S_{rs}^{10}) + \sum_{k=1}^n (e_k^{10} S_{kk}^{01} + e_k^{01} S_{kk}^{10}). \tag{2.92}$$

On en déduit le théorème d'échange de perturbations :

$$\sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} (P_{rs}^{10} F_{rs}^{01} - Q_{rs}^{10} S_{rs}^{01}) = \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} (P_{rs}^{01} F_{rs}^{10} - Q_{rs}^{01} S_{rs}^{10}). \quad (2.93)$$

Ce qui peut encore s'écrire sous la forme matricielle :

$$\boxed{Tr \left[P^{10T} \cdot F^{01} - Q^{10T} \cdot S^{01} \right] = Tr \left[P^{01T} \cdot F^{10} - Q^{01T} \cdot S^{10} \right]}. \quad (2.94)$$

Afin d'utiliser ce résultat, développons $F = h + G$:

$$F_{rs}^{01} = h_{rs}^{01} + G_{rs}^{01} = h_{rs}^{01} + \sum_{t,u}^{2n} (P_{tu}^0 g_{rstu}^{01} + P_{tu}^{01} g_{rstu}^0). \quad (2.95)$$

Multiplions (2.95) par P_{rs}^{10} et sommons sur l'ensemble des orbitales atomiques r et s :

$$\sum_{rs}^{2n} P_{rs}^{10} F_{rs}^{01} = \sum_{rs}^{2n} P_{rs}^{10} h_{rs}^{01} + \sum_{rs}^{2n} \sum_{t,u}^{2n} (P_{rs}^{10} P_{tu}^0 g_{rstu}^{01} + P_{rs}^{10} P_{tu}^{01} g_{rstu}^0), \quad (2.96)$$

de même en changeant l'ordre des perturbations :

$$\sum_{rs}^{2n} P_{rs}^{01} F_{rs}^{10} = \sum_{rs}^{2n} P_{rs}^{01} h_{rs}^{10} + \sum_{rs}^{2n} \sum_{t,u}^{2n} (P_{rs}^{01} P_{tu}^0 g_{rstu}^{10} + P_{rs}^{01} P_{tu}^{10} g_{rstu}^0). \quad (2.97)$$

Les électrons étant indépendants, les indices r, s et t, u peuvent être permutés dans les équations (2.96) et (2.97). Et, puisque $g_{rstu}^0 = g_{turs}^0$, on a :

$$\sum_{rs}^{2n} \sum_{t,u}^{2n} P_{rs}^{01} P_{tu}^{10} g_{rstu}^0 = \sum_{rs}^{2n} \sum_{t,u}^{2n} P_{rs}^{10} P_{tu}^{01} g_{rstu}^0. \quad (2.98)$$

Finalement, en posant :

$$\bar{G}_{rs}^{1i} = \sum_{t,u}^{2n} P_{tu}^0 g_{rstu}^{1i}, \quad (2.99)$$

le théorème d'échange de perturbations prend la forme :

$$\boxed{Tr \left[P^{10T} \cdot h^{01} + P^{10T} \cdot \bar{G}^{01} - Q^{10T} \cdot S^{01} \right] = Tr \left[P^{01T} \cdot F^{10} + P^{01T} \cdot \bar{G}^{10} - Q^{01T} \cdot S^{10} \right]}. \quad (2.100)$$

2.3.3 Application au magnétisme moléculaire :

Dans le cas du magnétisme moléculaire, le système subit deux perturbations :

- le champ magnétique extérieur \vec{B} ,
- le champ magnétique des moments magnétiques nucléaires, $\{\vec{\mu}^N\}$.

L'énergie électronique totale du système peut être développée en séries de perturbations par rapport au champ et aux moments magnétiques nucléaires [28] :

$$\begin{aligned}
 E(\vec{B}, \{\vec{\mu}^N\}, \vec{r}) = & E^{(0)} + \sum_{i=1}^3 E^{(1B_i)} B_i + \sum_N \sum_{i=1}^3 E^{(1\mu_i^N)} \mu_i^N + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_i E^{(2B_{ij})} B_j \\
 & + \sum_N \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_i E^{(2B\mu_{ij}^N)} \mu_j^N + \frac{1}{2} \sum_N \sum_M \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mu_i^N E^{(2\mu^N \mu_{ij}^M)} \mu_j^M + \dots . \quad (2.101)
 \end{aligned}$$

Une expression alternative de l'énergie est :

$$\begin{aligned}
 E(\vec{B}, \{\vec{\mu}^N\}, \vec{r}) = & E^{(0)} - \sum_{i=1}^3 \gamma_i B_i - \sum_N \sum_{i=1}^3 \mu_i^N B_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_i \chi_{ij} B_j \\
 & + \sum_N \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_i \sigma_{ij}^N \mu_j^N + \dots . \quad (2.102)
 \end{aligned}$$

On voit que l'énergie électronique moléculaire du second se décompose en plusieurs termes en fonction de la perturbation qui les engendre :

$$\begin{aligned}
 E^2(\vec{B}, \{\vec{\mu}^N\}, \vec{r}) = & \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left\{ \frac{1}{2} E^{(2B_{ij})} B_i B_j + \sum_N E^{(2B\mu_{ij}^N)} B_i \mu_j^N \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} \sum_N \sum_M E^{(2\mu^M \mu_{ij}^N)} \mu_i^M \mu_j^N \right\} . \quad (2.103)
 \end{aligned}$$

On peut alors identifier les différents termes de l'énergie magnétique :

- $\vec{\gamma}$ est le moment magnétique moléculaire permanent. Pour les molécules dont l'état fondamental est singulet avec un moment orbital nul, $\vec{\gamma} = \vec{0}$.
- $\sum_N \sum_i \mu_i^N B_i$ est le résultat de l'interaction directe du champ magnétique extérieur et des moments magnétiques nucléaires.
- χ est le tenseur de susceptibilité diamagnétique moléculaire. Il représente la polarisation diamagnétique du nuage électronique induite par le champ magnétique

extérieur \vec{B} . La $i^{\text{ième}}$ composante du champ diamagnétique moléculaire induit est donnée par $\sum_j \chi_{ij} B_j$. Les équations (2.101)-(2.103) permettent d'écrire :

$$E^{2B_{ij}} = \left(\frac{\partial^2 E(\vec{B}, \{\vec{\mu}^N\}, \vec{r})}{\partial B_i \partial B_j} \right)_{\vec{B}=\vec{0}, \vec{\mu}=\vec{0}} = -\chi_{ij}. \quad (2.104)$$

– Les variations locales du champ magnétique induit sont décrites par le tenseur d'écran magnétique nucléaire σ^N . $\sum_j \sigma_{ij}^N B_j$ représente la $i^{\text{ième}}$ composante du champ magnétique induit perçu par le noyau N . Les équations (2.101)-(2.103) donnent les composantes de σ^N :

$$E^{2B\mu_{ij}^N} = \left(\frac{\partial^2 E(\vec{B}, \{\vec{\mu}^N\}, \vec{r})}{\partial B_i \partial \mu_j^N} \right)_{\vec{B}=\vec{0}, \vec{\mu}=\vec{0}} = \sigma_{ij}^N. \quad (2.105)$$

De même qu'on a posé :

$$X^1 = X^{01} + X^{10}, \quad (2.106)$$

on a pour les termes du second ordre :

$$X^2 = X^{02} + X^{11} + X^{20}. \quad (2.107)$$

Cette dernière relation s'applique à l'énergie électronique moléculaire d'ordre deux (Eq. (2.71)) :

$$\begin{aligned} E^2 &= E^{02} + E^{11} + E^{20} \\ &= \frac{1}{2} Tr \left[2P^{0T} \cdot h^2 + P^{0T} \cdot \bar{G}^2 - 2Q^{0T} \cdot S^2 + P^{1T} \cdot h^1 + P^{1T} \cdot \bar{G}^1 - Q^{1T} \cdot S^1 \right] \\ &= \frac{1}{2} Tr \left[2P^{0T} \cdot h^{02} + P^{0T} \cdot \bar{G}^{02} - 2Q^{0T} \cdot S^{02} + P^{01T} \cdot h^{01} + P^{01T} \cdot \bar{G}^{01} - Q^{01T} \cdot S^{01} \right] \\ &+ \frac{1}{2} Tr \left[2P^{0T} \cdot h^{11} + P^{0T} \cdot \bar{G}^{11} - 2Q^{0T} \cdot S^{11} + P^{10T} \cdot h^{01} + P^{10T} \cdot \bar{G}^{01} - Q^{10T} \cdot S^{01} \right. \\ &\quad \left. + P^{01T} \cdot h^{10} + P^{01T} \cdot \bar{G}^{10} - Q^{01T} \cdot S^{10} \right] \\ &+ \frac{1}{2} Tr \left[2P^{0T} \cdot h^{20} + P^{0T} \cdot \bar{G}^{20} - 2Q^{0T} \cdot S^{20} + P^{10T} \cdot h^{10} + P^{10T} \cdot \bar{G}^{10} - Q^{10T} \cdot S^{10} \right]. \end{aligned} \quad (2.108)$$

Dans cette dernière équation on peut reconnaître les différents termes de l'énergie magnétique :

- Conformément à l'équation (2.104), les éléments du tenseur de susceptibilité diamagnétique moléculaire sont donnés par $\chi_{ij} = -E^{20}$. Cependant, pour arriver au résultat correct, il faut considérer B_i et B_j comme deux perturbations indépendantes. Ce qui conduit à :

$$\begin{aligned} \chi_{ij} = & -\frac{1}{2}Tr \left[2P^{0T} \cdot (h^{20ij} + h^{20ji}) + P^{0T} \cdot (\overline{G}^{20ij} + \overline{G}^{20ji}) \right. \\ & - 2Q^{0T} \cdot (S^{20ij} + S^{20ji}) - Q^{10i} \cdot S^{10j} - Q^{10j} \cdot S^{10i} \\ & \left. + P^{10i} \cdot h^{10j} + P^{10i} \cdot \overline{G}^{10j} + P^{10j} \cdot h^{10i} + P^{10j} \cdot \overline{G}^{10i} \right]. \end{aligned} \quad (2.109)$$

En utilisant le fait que la dérivée seconde par rapport à B_i et B_j est symétrique, c'est à dire $X^{20ij} = X^{20ji}$, et en appliquant le théorème d'échange de perturbation pour les termes d'ordre un, les éléments du tenseur de susceptibilité magnétique moléculaire s'écrivent :

$$\boxed{\chi_{ij} = -Tr \left[2P^{0T} \cdot h^{20ij} + P^{0T} \cdot \overline{G}^{20ij} - 2Q^{0T} \cdot S^{20ij} + P^{10i} \cdot h^{10j} + P^{10i} \cdot \overline{G}^{10j} - Q^{10i} \cdot S^{10j} \right]}. \quad (2.110)$$

- L'équation (2.105), définissant les éléments du tenseur d'écran magnétique nucléaire, permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^N = & \frac{1}{2}Tr \left[2P^{0T} \cdot h^{11ij} + P^{0T} \cdot \overline{G}^{11ij} - 2Q^{0T} \cdot S^{11ij} \right. \\ & + P^{10i} \cdot h^{01j} + P^{10i} \cdot \overline{G}^{01j} - Q^{10i} \cdot S^{01j} \\ & \left. + P^{01j} \cdot h^{10i} + P^{01j} \cdot \overline{G}^{10i} - Q^{01j} \cdot S^{10i} \right]. \end{aligned} \quad (2.111)$$

En utilisant le théorème d'échange de perturbations exposé plus haut, et en écrivant $X^{B_i} = X^{10i}$, $X^{\mu_j^N} = X^{01j}$ et $X^{B_i \mu_j^N} = X^{11ij}$, on peut montrer que :

$$\boxed{\sigma_{ij}^N = Tr \left[P^{0T} \cdot h^{2B_i \mu_j^N} + \frac{1}{2}P^{0T} \cdot \overline{G}^{2B_i \mu_j^N} - Q^{0T} \cdot S^{2B_i \mu_j^N} + P^{1B_i^T} \cdot h^{1\mu_j^N} + P^{1B_i^T} \cdot \overline{G}^{1\mu_j^N} - Q^{1B_i^T} \cdot S^{1\mu_j^N} \right]}. \quad (2.112)$$

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une méthode générale pour développer les équations de Roothaan et Hall à un ordre de perturbation quelconque. Nous avons appliqué

cette technique au premier et au second ordre et avons finalement obtenu l'expression du tenseur d'écran magnétique nucléaire, grâce à un théorème d'échange de perturbations. À ce stade, nous n'avons fait aucune hypothèse sur la nature des orbitales. Et pour reprendre la terminologie du chapitre précédent, l'équation (2.112) est valable aussi bien pour la méthode à origine commune que pour la méthode GIAO.

Le choix de la méthode GIAO modifiera l'expression des éléments des matrices impliquées. C'est ce que nous allons voir dans le prochain chapitre où nous exposerons de façon détaillée l'application de (2.112) dans le cas d'une base GIAO. Nous développerons chacun des termes afin d'obtenir une expression simplifiée pour le tenseur d'écran directement utilisable dans un calcul quantique.

Chapitre 3

Équations du tenseur d'écran magnétique nucléaire sur GIAO

Au chapitre précédent nous avons établi l'expression générale du tenseur d'écran dans le cadre Hartree-Fock ab initio. Cette expression a été obtenue grâce à un traitement perturbatif des équations de Roothaan et Hall. La méthode des perturbations couplées et un théorème d'échange de perturbation nous ont conduit à une expression extrêmement compacte du tenseur d'écran magnétique nucléaire. Dans la suite, nous présentons comment cette équation est modifiée dans le cas d'une base d'orbitales atomiques GIAO.

Introduction

Le but de ce travail est le développement de méthodes utiles à la création d'un logiciel *ab initio* pour le calcul des déplacements chimiques de RMN utilisant une base d'orbitales atomiques de type Slater (STO).

Les techniques *ab initio* qui sont intéressantes par leur côté sans approximation, doivent être simples à mettre en œuvre pour pouvoir être appliquées à des molécules de taille raisonnable sans nécessiter de trop gros efforts de calculs. Bien entendu, comme nous l'avons fait remarquer dans le premier chapitre, le calcul du tenseur d'écran doit être indépendant

de jauge. C'est pour cela que nous avons choisi d'utiliser une méthode perturbative avec des orbitales GIAO pour développer les équations de la mécanique quantique. Ce choix nous a semblé être le plus pertinent car l'approche GIAO ne comporte aucune approximation comme c'est le cas pour les autres techniques invariantes de jauge. Par ailleurs, bien que nécessitant le coûteux calcul des intégrales biélectroniques perturbées, la méthode GIAO est plus facile à mettre en œuvre que IGLO et LORG qui requièrent l'utilisation d'orbitales moléculaires localisées. Rappelons que les calculs sur GIAO sont invariants de jauge quelle que soit la base d'orbitales atomiques.

Définitions :

Une GIAO est le produit d'une orbitale atomique usuelle (ici une STO) par un facteur de phase dépendant de l'origine des potentiels magnétiques $\vec{A}(\vec{r})$:

$$\phi_\nu(\vec{r}_\nu, \vec{B}_0) = \chi_\nu(\vec{r}_\nu) e^{-\frac{i}{c}(\vec{A}_{\nu 0} \cdot \vec{r})} = \chi_\nu(\vec{r}_\nu) \cdot \eta_\nu(\vec{r}, \vec{B}_0), \quad (3.1)$$

où $\chi_\nu(\vec{r}_\nu)$ est une orbitale atomique centrée sur le noyau de position \vec{R}_ν , indépendante du champ magnétique extérieur \vec{B}_0 et où $\vec{A}_{\nu 0}$ est le vecteur potentiel magnétique défini par :

$$\vec{A}_{\nu 0} = \frac{1}{2} \vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{\nu 0}, \quad (3.2)$$

avec $\vec{R}_{\nu 0} = \vec{R}_\nu - \vec{R}_0$ et \vec{R}_0 la position de l'origine des potentiels magnétiques (ou origine de jauge).

C'est London [24] qui a introduit et utilisé ces fonctions pour l'étude du diamagnétisme des courants de cycle des systèmes aromatiques. Depuis cette méthode a été utilisée par de nombreux chercheurs dans le cadre Hartree-Fock *ab initio* [25–28], interaction de configurations [55, 56, 58–61] et DFT [63, 64].

La réalisation d'un logiciel quantique *ab initio* nécessite le calcul de tous les termes composant l'hamiltonien. Dans la suite, nous présentons l'expression analytique de chaque terme du premier et du second ordres impliqué dans le calcul des déplacements chimiques de résonance magnétique nucléaire.

3.1 Expression du tenseur d'écran sur GIAO

L'hamiltonien électronique décrivant une molécule couches fermées, plongée dans un champ magnétique extérieur homogène et uniforme \vec{B} et possédant des moments magnétiques nucléaires, $\vec{\mu}_B, \vec{\mu}_D \dots$, a la forme suivante (en unités atomiques) :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_j \left\{ \left(-i\vec{\nabla}_j + \frac{1}{c} \vec{A}'(\vec{r}_{j0}) \right)^2 - \sum_N \frac{Z_N}{r_{jN}} \right\} + \sum_j \sum_{l \neq j} \frac{1}{r_{jl}}. \quad (3.3)$$

Ici \sum_j et \sum_l signifient que l'on somme sur tous les électrons, et \sum_N sur tous les noyaux.

Le vecteur potentiel magnétique, $\vec{A}'(\vec{r}_{j0})$, décrit l'action du champ magnétique total sur l'électron j de position \vec{r}_{j0} :

$$\vec{A}'(\vec{r}_{j0}) = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}_{j0} + \sum_N \frac{\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_{jN}}{|\vec{r}_{jN}|^3} = \vec{A}(\vec{r}_{j0}) + \sum_N \frac{\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_{jN}}{|\vec{r}_{jN}|^3}. \quad (3.4)$$

Dans les équations précédentes, $\vec{r}_{j0} = (\vec{r}_j - \vec{R}_0)$ est la position de l'électron j vu depuis l'origine moléculaire de position \vec{R}_0 , $\vec{r}_{jN} = (\vec{r}_j - \vec{R}_N)$ est la position de l'électron j par rapport à l'atome N de position \vec{R}_N et de charge nucléaire Z_N et $\vec{r}_{jl} = (\vec{r}_j - \vec{r}_l)$ est la position relative de l'électron j par rapport à l'électron l .

Au chapitre précédent [Eq. (2.112) page 58], nous avons montré que les composantes du tenseur d'écran magnétique nucléaire du noyau N peuvent être évaluées grâce à la relation suivante :

$$\sigma_{\alpha\beta}^N = Tr \left[P^{0T} \cdot h^{2B\mu_{\alpha\beta}^N} + \frac{1}{2} P^{0T} \cdot \bar{G}^{2B\mu_{\alpha\beta}^N} - Q^{0T} \cdot S^{2B\mu_{\alpha\beta}^N} + P^{1B_{\alpha}^T} \cdot h^{1\mu_{\beta}^N} + P^{1B_{\alpha}^T} \cdot \bar{G}^{1\mu_{\beta}^N} - Q^{1B_{\alpha}^T} \cdot S^{1\mu_{\beta}^N} \right]. \quad (3.5)$$

Pour le calcul du tenseur d'écran, nous utilisons une base d'orbitales GIAO. Comme le montre la définition de ces orbitales, (3.1), cette base est indépendante des moments magnétiques nucléaires. Par conséquent, la dérivée d'une GIAO par rapport à une composante quelconque d'un moment magnétique nucléaire est nulle. On en déduit les relations simplificatrices suivantes :

$$S_{rs}^{1\mu_{\beta}^N} = \left(\frac{\partial}{\partial \mu_{\beta}^N} \right) \left[\int_{\vec{r}} \phi_r^*(\vec{r}, \vec{B}) \phi_s(\vec{r}, \vec{B}) d\vec{r} \right]_{\vec{B}=\vec{0}, \vec{\mu}=\vec{0}} = 0, \quad (3.6)$$

$$S_{rs}^{2B\mu_{\alpha\beta}^N} = \left(\frac{\partial^2}{\partial B_\alpha \partial \mu_\beta^N} \right) \left[\int_{\vec{r}} \phi_r^*(\vec{r}, \vec{B}) \phi_s(\vec{r}, \vec{B}) d\vec{r} \right]_{\vec{B}=\vec{0}, \vec{\mu}=\vec{0}} = 0, \quad (3.7)$$

$$g_{rstu}^{1\mu_\beta^N} = \left(\frac{\partial}{\partial \mu_\beta^N} \right) [g_{rstu}]_{\vec{B}=\vec{0}, \vec{\mu}=\vec{0}} = 0 \quad (3.8)$$

et

$$\bar{G}_{rs}^{1\mu_\beta^N} = \sum_{t,u} P_{tu}^0 \left(\frac{\partial}{\partial \mu_\beta^N} \right) [g_{rstu}]_{\vec{B}=\vec{0}, \vec{\mu}=\vec{0}} = 0, \quad (3.9)$$

$$\bar{G}_{rs}^{2B\mu_{\alpha\beta}^N} = \sum_{t,u} P_{tu}^0 \left(\frac{\partial^2}{\partial B_\alpha \partial \mu_\beta^N} \right) [g_{rstu}]_{\vec{B}=\vec{0}, \vec{\mu}=\vec{0}} = 0. \quad (3.10)$$

Finalement, le tenseur d'écran magnétique nucléaire du noyau N , peut être évalué sur une base de GIAO au moyen de la relation compacte suivante :

$$\boxed{\sigma_{\alpha\beta}^N = Tr \left[P^{0T} \cdot h^{2B\mu_{\alpha\beta}^N} + P^{1B_\alpha^T} \cdot h^{1\mu_\beta^N} \right]}. \quad (3.11)$$

Dans le but de programmer cette expression, nous allons présenter dans la suite la forme détaillée de l'hamiltonien électronique de cœur ainsi que celle des différentes intégrales intervenant dans $\sigma_{\alpha\beta}^N$, nous montrerons également comment la matrice densité d'ordre un peut être évaluée.

3.2 Évaluation de la matrice densité d'ordre un

Comme nous l'avons présenté plus haut, pour un système couches fermées à $2n$ électrons, la correction au premier ordre de la matrice densité est donnée par la relation :

$$P_{rs}^1 = 2 \sum_{k=1}^n (C_{kr}^{0*} C_{ks}^1 + C_{kr}^{1*} C_{ks}^0). \quad (3.12)$$

Soit, en développant les corrections d'ordre un sur la base des vecteurs propres du système non perturbé :

$$P_{rs}^1 = 2 \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^{2n} (a_{kj}^1 \cdot C_{kr}^{0*} C_{js}^0 + a_{kj}^{1*} \cdot C_{jr}^{0*} C_{ks}^0). \quad (3.13)$$

On sépare la somme sur j en deux sommes, l'une sur les n orbitales occupées, l'autre sur les orbitales vacantes :

$$\begin{aligned} P_{rs}^1 &= 2 \sum_{k=1}^n \sum_j^{occ} (a_{kj}^1 \cdot C_{kr}^{0*} C_{js}^0 + a_{kj}^{1*} \cdot C_{jr}^{0*} C_{ks}^0) + 2 \sum_{k=1}^n \sum_j^{vac} (a_{kj}^1 \cdot C_{kr}^{0*} C_{js}^0 + a_{kj}^{1*} \cdot C_{jr}^{0*} C_{ks}^0) \\ &= P_{rs}^{1A} + P_{rs}^{1B}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Le premier terme de cette somme peut être simplifié :

$$P_{rs}^{1A} = 2 \sum_{k=1}^n (a_{kk}^{1*} + a_{kk}^1) \cdot C_{kr}^{0*} C_{ks}^0 + \sum_{k=1}^n \sum_{j>k}^n [(a_{kj}^{1*} + a_{jk}^1) \cdot C_{jr}^{0*} C_{ks}^0 + (a_{jk}^{1*} + a_{kj}^1) \cdot C_{kr}^{0*} C_{js}^0]. \quad (3.15)$$

L'étude des équations de Roothaan et Hall d'ordre un (voir page 46), nous a conduit aux relations suivantes :

$$a_{kj}^1 + S_{jk}^1 + a_{jk}^{1*} = 0 \quad (3.16)$$

et

$$a_{kj}^1 = \frac{F_{jk}^1 - e_k^0 \cdot S_{jk}^1}{e_k^0 - e_j^0}. \quad (3.17)$$

Ainsi, on a :

$$\begin{aligned} P_{rs}^{1A} &= -2 \sum_{k=1}^n S_{kk}^1 C_{kr}^{0*} C_{ks}^0 - \sum_{k=1}^n \sum_{j>k}^n (C_{jr}^{0*} \cdot S_{kj}^1 \cdot C_{ks}^0 + C_{kr}^{0*} \cdot S_{jk}^1 \cdot C_{js}^0) \\ &= -2 \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n C_{kr}^{0*} \cdot S_{jk}^1 \cdot C_{js}^0. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Dans le second terme de (3.14), les orbitales k étant occupées et les j vacantes, on remplace les a_{kj}^1 par leur expression donnée dans (3.17) :

$$P_{rs}^{1B} = \sum_{k=1}^n \sum_{j=n+1}^{2n} 2 \left[\frac{F_{jk}^1 - e_k^0 \cdot S_{jk}^1}{e_k^0 - e_j^0} \cdot C_{kr}^{0*} C_{js}^0 + \frac{F_{kj}^1 - e_k^0 \cdot S_{kj}^1}{e_k^0 - e_j^0} \cdot C_{jr}^{0*} C_{ks}^0 \right]. \quad (3.19)$$

On déduit alors l'expression des éléments de la matrice densité d'ordre un :

$$\begin{aligned} P_{rs}^1 &= \sum_{k=1}^n \sum_{j=n+1}^{2n} 2 \left[\frac{F_{jk}^1 - e_k^0 \cdot S_{jk}^1}{e_k^0 - e_j^0} \cdot C_{kr}^{0*} C_{js}^0 + \frac{F_{kj}^1 - e_k^0 \cdot S_{kj}^1}{e_k^0 - e_j^0} \cdot C_{jr}^{0*} C_{ks}^0 \right] \\ &\quad - 2 \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n C_{kr}^{0*} \cdot S_{jk}^1 \cdot C_{js}^0. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Au chapitre précédent, on avait posé :

$$X_{jk}^1 = C_j^{0+} \cdot X^1 \cdot C_k^0, \quad (3.21)$$

en développant les C_k^0 sur la base des orbitales atomiques, ceci peut encore s'écrire :

$$X_{jk}^1 = \sum_{t=1}^{2n} \sum_{u=1}^{2n} C_{jt}^{0*} \cdot X_{tu}^1 \cdot C_{ku}^0. \quad (3.22)$$

À ce niveau, il faut remarquer que les opérateurs d'ordre un sont des imaginaires purs. On a donc la relation d'hermiticité :

$$X_{ij}^1 = X_{ji}^{1*} = -X_{ji}^1. \quad (3.23)$$

Finalement, en utilisant les propriétés d'hermiticité de F^1 et S^1 , la matrice densité d'ordre un, exprimée sur la base des orbitales atomiques, est donnée par la relation :

$$P_{rs}^1 = \sum_{t=1}^{2n} \sum_{u=1}^{2n} \left\{ \sum_{k=1}^n \sum_{j=n+1}^{2n} 2 \frac{F_{tu}^1 - e_k^0 \cdot S_{tu}^1}{e_k^0 - e_j^0} [C_{kr}^{0*} C_{js}^0 C_{jt}^{0*} C_{ku}^0 - C_{jr}^{0*} C_{ks}^0 C_{kt}^{0*} C_{ju}^0] - 2 \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n S_{tu}^1 C_{kr}^{0*} C_{jt}^{0*} C_{js}^0 C_{ku}^0 \right\}. \quad (3.24)$$

La correction d'ordre un à la matrice de Fock est donnée par la relation :

$$F_{tu}^1 = h_{tu}^1 + \sum_{r,s} [P_{rs}^0 g_{turs}^1 + P_{rs}^1 g_{turs}^0]. \quad (3.25)$$

Comme le montre cette dernière équation, le calcul de F^1 nécessite la connaissance de P^1 . Le calcul de P^1 se fera donc au moyen d'un processus itératif que l'on initialisera en prenant $P_{rs}^1 = 0$ dans l'équation de F_{tu}^1 .

3.3 Forme explicite des matrices impliquées dans le tenseur d'écran sur GIAO

Remarquons tout d'abord que l'expression du hamiltonien fait apparaître le produit des facteurs de phase de London de chaque orbitale. Nous noterons :

$$\eta_{rs} = \eta_r^* \cdot \eta_s = \exp \left\{ \frac{i}{2c} \left[\vec{B}_0 \wedge \left(\vec{R}_{r0} - \vec{R}_{s0} \right) \right] \cdot \vec{r} \right\}. \quad (3.26)$$

Afin de simplifier l'expression des intégrales obtenues, nous décomposons ce facteur de phase en deux parties. En effet, en utilisant les relations vectorielles :

$$\vec{A} \cdot \vec{B} \wedge \vec{C} = \vec{B} \cdot \vec{C} \wedge \vec{A}, \quad (3.27)$$

$$(\vec{A} + \vec{B}) \wedge (\vec{A} - \vec{B}) = 2(\vec{A} \wedge \vec{B}) \quad (3.28)$$

et la relation de Chales :

$$\vec{r} = \frac{1}{2}(\vec{R}_r + \vec{R}_s + \vec{r}_r + \vec{r}_s), \quad (3.29)$$

on peut écrire :

$$\eta_{rs} = \lambda_{rs} \times \theta_{rs}, \quad (3.30)$$

avec

$$\lambda_{rs} = \exp \left\{ \frac{i}{2c} \vec{B} \cdot (\vec{R}_r \wedge \vec{R}_s) \right\}, \quad (3.31)$$

$$\theta_{rs} = \exp \left\{ \frac{i}{4c} \vec{B} \cdot [(\vec{R}_r - \vec{R}_s) \wedge (\vec{r}_r + \vec{r}_s)] \right\}. \quad (3.32)$$

On a séparé η_{rs} en deux facteurs; λ_{rs} étant indépendant des coordonnées des électrons pourra être sorti des intégrales.

L'utilisation d'une base d'orbitales atomiques GIAO complique l'expression des éléments de matrices des opérateurs de la mécanique quantique. Dans l'équation (3.3), on substitue $\vec{A}'(\vec{r}_j)$ par son expression, on utilise la jauge de Coulomb des potentiels magnétiques $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ et on obtient l'expression de l'hamiltonien électronique de cœur :

$$\begin{aligned} h_{rs} &= e^{\frac{i}{2c} \vec{B} \cdot (\vec{R}_r \wedge \vec{R}_s)} \\ &\times \left\{ \left\langle \chi_r \left| \theta_{rs} \hat{h}^0 \right| \chi_s \right\rangle \right. \\ &\quad + \frac{1}{2c} \sum_{\alpha=1}^3 B_{\alpha} \left\langle \chi_r \left| \theta_{rs} \vec{u}_{\alpha} \cdot \vec{L}_s \right| \chi_s \right\rangle \\ &\quad \left. + \frac{1}{c} \sum_N \sum_{\alpha=1}^3 \mu_{\alpha}^N \left\langle \chi_r \left| \theta_{rs} \frac{\vec{u}_{\alpha} \cdot \vec{L}_N}{|\vec{r}_N|^3} \right| \chi_s \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{8c^2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 B_{\alpha} B_{\beta} \langle \chi_r | \theta_{rs} (\vec{u}_{\alpha} \wedge \vec{r}_s) \cdot (\vec{u}_{\beta} \wedge \vec{r}_s) | \chi_s \rangle \\
 & + \frac{1}{2c^2} \sum_N \sum_M \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \mu_{\alpha}^N \mu_{\beta}^M \left\langle \chi_r \left| \theta_{rs} \frac{(\vec{u}_{\alpha} \wedge \vec{r}_N) \cdot (\vec{u}_{\beta} \wedge \vec{r}_M)}{r_N^3 r_M^3} \right| \chi_s \right\rangle \\
 & + \frac{1}{2c^2} \sum_N \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \mu_{\beta}^N B_{\alpha} \left\langle \chi_r \left| \theta_{rs} \frac{(\vec{u}_{\alpha} \wedge \vec{r}_s) \cdot (\vec{u}_{\beta} \wedge \vec{r}_N)}{r_N^3} \right| \chi_s \right\rangle, \quad (3.33)
 \end{aligned}$$

avec

$$\theta_{rs} = e^{\frac{i}{4c} \vec{B} \cdot [(\vec{R}_r - \vec{R}_s) \wedge (\vec{r}_r + \vec{r}_s)]}, \quad (3.34)$$

le facteur de phase introduit par l'utilisation de GIAO. \vec{R}_i est le vecteur position du noyau portant l'orbitale atomique i et \vec{r}_i est la position de l'électron par rapport à i . Les indices α et β représentent les coordonnées cartésiennes (x, y, z).

Dans la suite, on posera :

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{rs}^{\alpha} &= \left| \vec{R}_r \wedge \vec{R}_s \right|_{\alpha}, \\
 \Pi_{rs}^{\alpha} &= \left| (\vec{R}_r - \vec{R}_s) \wedge (\vec{r}_r + \vec{r}_s) \right|_{\alpha},
 \end{aligned}$$

et l'opérateur *moment cinétique orbital* :

$$\vec{L} = -i \left(\vec{r} \wedge \vec{\nabla} \right).$$

Pour calculer les composantes du tenseur d'écran, nous avons besoin des intégrales moléculaires suivantes :

– l'hamiltonien de cœur d'ordre un en μ^N :

$$h_{rs}^{1\mu_{\alpha}^N} = \frac{1}{c} \left\langle \chi_r \left| \frac{\vec{u}_{\alpha} \cdot \vec{L}_N}{r_N^3} \right| \chi_s \right\rangle, \quad (3.35)$$

– l'hamiltonien de cœur d'ordre deux en B et μ^N :

$$\begin{aligned}
 h_{rs}^{2B\mu_{\alpha\beta}^N} &= \frac{i}{2c^2} \left\{ \Sigma_{rs}^{\alpha} \left\langle \chi_r \left| \frac{\vec{u}_{\beta} \cdot \vec{L}_N}{r_N^3} \right| \chi_s \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \chi_r \left| \Pi_{rs}^{\alpha} \frac{\vec{u}_{\beta} \cdot \vec{L}_N}{r_N^3} \right| \chi_s \right\rangle \right\} \\
 &+ \frac{1}{2c^2} \left\langle \chi_r \left| \frac{(\vec{u}_{\alpha} \wedge \vec{r}_s) \cdot (\vec{u}_{\beta} \wedge \vec{r}_N)}{r_N^3} \right| \chi_s \right\rangle. \quad (3.36)
 \end{aligned}$$

Nous avons également besoin des intégrales impliquées dans l'expression de $P_{rs}^{1B\alpha}$ [Eqs. (3.24) et (3.25)] :

– l'intégrale de recouvrement d'ordre un en B :

$$S_{rs}^{1B\alpha} = \frac{i}{2c} \left\{ \Sigma_{rs}^{\alpha} \langle \chi_r | \chi_s \rangle + \frac{1}{2} \langle \chi_r | \Pi_{rs}^{\alpha} | \chi_s \rangle \right\}, \quad (3.37)$$

– l'hamiltonien de cœur d'ordre un en B :

$$h_{rs}^{1B\alpha} = \frac{i}{2c} \left\{ \Sigma_{rs}^{\alpha} \hat{h}_{rs}^0 + \frac{1}{2} \langle \chi_r | \Pi_{rs}^{\alpha} \hat{h}^0 | \chi_s \rangle \right\} + \frac{1}{2c} \langle \chi_r | \vec{u}_{\alpha} \cdot \vec{L}_s | \chi_s \rangle, \quad (3.38)$$

– les intégrales biélectroniques d'ordre un en B :

$$\begin{aligned} g_{rstu}^{1B\alpha} &= \frac{i}{2c} \left\{ (\Sigma_{rs}^{\alpha} + \Sigma_{tu}^{\alpha}) \langle \chi_r \chi_s | \chi_t \chi_u \rangle - \frac{1}{2} (\Sigma_{ru}^{\alpha} + \Sigma_{ts}^{\alpha}) \langle \chi_r \chi_u | \chi_t \chi_s \rangle \right\} \\ &+ \frac{i}{4c} \left\{ \langle \chi_r \chi_s | \Pi_{rs}^{\alpha} + \Pi_{tu}^{\alpha} | \chi_t \chi_u \rangle - \frac{1}{2} \langle \chi_r \chi_u | \Pi_{ru}^{\alpha} + \Pi_{ts}^{\alpha} | \chi_t \chi_s \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

3.4 Conclusion

Dans le chapitre précédent, nous avons développé les équations générales du tenseur d'écran magnétique nucléaire sur une base d'orbitales atomiques quelconques. Dans ce chapitre, nous avons fait l'hypothèse supplémentaire qui consiste à choisir une base de GIAO. Nous avons alors pu simplifier l'expression *ab initio* du tenseur d'écran magnétique nucléaire. Nous avons ensuite présenté les expressions des éléments des matrices d'ordre un et deux impliquées dans le calcul de σ . Il apparaît un grand nombre d'intégrales différentes à évaluer. La plupart de ces intégrales est nouvelle. La réalisation d'un logiciel *ab initio* calculant le tenseur d'écran passe par la programmation efficace de ces intégrales.

Notre travail consistera donc à mettre au point des algorithmes de calculs précis et rapides pour l'évaluation des intégrales moléculaires impliquées dans l'expression du tenseur d'écran magnétique nucléaire sur une base d'orbitales atomiques de type Slater. Dans la suite de ce mémoire, nous exposerons différentes techniques de calcul de ces intégrales moléculaires afin de produire un code performant. Des résultats originaux pour les intégrales d'ordres non nuls seront également présentés.

Chapitre 4

Développement analytique des intégrales moléculaires

Après avoir présenté dans les chapitres précédents la théorie du tenseur d'écran magnétique nucléaire et avoir établi l'expression des éléments matriciels des différents termes de l'énergie sur GIAO, nous développons ici l'expression analytique de toutes les intégrales moléculaires impliquées dans les calculs ab initio des déplacements chimiques sur une base d'orbitales atomiques de type Slater (STO).

Les intégrales monocentriques seront directement exprimées sur STO alors que les intégrales multicentriques seront développées au moyen de la transformée de Fourier des fonctions B . Une approche originale, basée sur les propriétés de la transformée de Fourier, est utilisée pour établir l'expression du terme du premier ordre par rapport au moment magnétique nucléaire et celle des éléments de l'hamiltonien de cœur d'ordre deux.

Ce chapitre constitue la part la plus importante de ce travail. L'expression analytique de toutes les intégrales moléculaires d'ordres zéro, un et deux impliquées dans les calculs de déplacements chimiques sur une base de STO-GIAO, y est présentée.

Introduction

Dans les calculs *ab initio* utilisant l'approximation LCAO, les orbitales moléculaires sont construites à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (AO). Le choix de la base d'orbitales atomiques est d'une grande importance pour la précision du résultat final. De bonnes fonctions de base doivent avoir une décroissance exponentielle [77–80] et doivent également satisfaire les conditions de Kato pour les solutions analytiques de l'équation de Schrödinger [81]. Les fonctions de ce type sont nommées *Exponential Type Orbitals* (ETO).

Les orbitales de type Slater [75, 76] qui constituent la classe de ETO ayant l'expression analytique la plus simple, satisfont ces conditions mathématiques. Les STO ont pourtant été peu utilisées comme fonctions de base, principalement à cause de la difficulté d'évaluer les intégrales moléculaires multicentriques sur cette base de fonctions. Paradoxalement, les orbitales atomiques de type gaussienne (GTO) qui ne possèdent pas le bon comportement mathématique, ont été intensivement utilisées à cause de la relative facilité avec laquelle on peut programmer les intégrales moléculaires sur cette base.

La représentation correcte du comportement analytique des fonctions d'onde moléculaires est de première importance pour assurer la convergence rapide du calcul variationnel de l'énergie. Les STO composent une meilleure base de fonctions que les GTO, en conséquence une base moins étendue de STO que de GTO est nécessaire pour obtenir une représentation équivalente de la distribution électronique moléculaire. Aussi, il est bien connu que le coût des calculs de chimie quantique (*ab initio*, DFT, CI) augmente comme la puissance $p^{ième}$ du nombre de fonctions de base (avec $p \geq 3$).

D'énormes progrès ont été réalisés dans la mise au point d'algorithmes performants pour le calcul des intégrales électroniques sur ETO [82–101]. Ainsi, il semble possible que les orbitales atomiques de type Slater concurrencent un jour les fonctions gaussiennes en termes de précision et de rapidité dans les logiciels de calculs quantiques moléculaires. C'est pourquoi, de nombreux auteurs espèrent que la nouvelle génération de logiciels *ab initio* utilisera les STO [102–107].

Différentes techniques ont été développées pour résoudre le problème des intégrales moléculaires multicentriques sur ETO. On citera pêle-mêle les techniques d'intégration en coordonnées elliptiques qui fournissent des expressions analytiques facilement programmables mais qui sont limitées aux systèmes moléculaires linéaires et mal adaptées aux intégrales multicentriques [108], les techniques dites à centre unique utilisant des théorèmes de translation qui sont applicables à n'importe quelle géométrie moléculaire mais pour lesquelles la programmation des intégrales multicentriques se révèle être extrêmement compliquée [103] et les méthodes de la transformée de Fourier des fonctions B [109, 110].

Les fonctions B [109, 110] ont de remarquables propriétés mathématiques applicables au problème des intégrales moléculaires multicentriques. Elles possèdent un théorème d'addition relativement simple [111–113] et leur transformée de Fourier est d'une exceptionnelle simplicité [98, 114–116]. Les fonctions B sont bien adaptées à la méthode de la transformée de Fourier [98, 101, 117] et en plus les orbitales atomiques de Slater peuvent être exprimées comme une combinaison linéaire de fonctions B [110].

Toutes ces propriétés ont conduit à de nombreux travaux sur les fonctions B et leur application au problème des intégrales moléculaires multicentriques [84, 95, 97–101, 115, 116, 118–132].

La méthode de la transformée de Fourier, qui est une des approches les plus performantes pour le calcul des intégrales multicentriques sur fonctions B , conduit relativement facilement à des expressions analytiques générales pour toutes les intégrales moléculaires.

Dans ce chapitre, nous étudions la forme de toutes les intégrales impliquées dans le calcul du tenseur d'écran sur STO-GIAO afin de proposer une méthode d'intégration pour chacune d'elles. En utilisant les propriétés de la transformation de Fourier, nous présentons un développement original permettant d'obtenir l'expression analytique des hamiltoniens d'ordre un et deux par rapport au champ magnétique et au moment magnétique nucléaire. Ceci constitue un des principaux résultats de ce travail.

4.1 Définitions et propriétés générales

Dans cette section nous présentons les définitions et propriétés de base dont nous aurons besoin dans la suite pour développer les expressions des intégrales moléculaires.

Les orbitales atomiques de Slater (STO) sont définies par [75,76] :

$$\chi_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}) = \mathcal{N}(\zeta, n) r^{n-1} e^{(-\zeta r)} Y_l^m(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) \quad (4.1)$$

où n, l, m sont les nombres quantiques tels que : $n = 1, 2, \dots, l = 0, 1, \dots, n-1$ et $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

$\mathcal{N}(\zeta, n)$ est la constante de normation de la STO de paramètre ζ et de nombre quantique principal n :

$$\mathcal{N}(\zeta, n) = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!}}. \quad (4.2)$$

Les STO peuvent être développées en séries de fonctions B [110,115] :

$$\chi_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}) = \frac{\mathcal{N}(\zeta, n)}{\zeta^{n-1}} \times \sum_{p=p_{min}}^{n-l} \frac{(-1)^{n-l-p} (n-l)! 2^{l+p} (l+p)!}{(2p-n+l)! (2n-2l-2p)!} B_{p,l}^m(\zeta, \vec{r}) \quad (4.3)$$

où

$$p_{min} = \begin{cases} (n-l)/2, & \text{pour } (n-l) \text{ pair,} \\ (n-l+1)/2, & \text{pour } (n-l) \text{ impair.} \end{cases}$$

Le produit double factoriel est donné par [133] :

$$\begin{aligned} (0)!! &= 1 \\ (2n)!! &= 2n \times (2n-2) \times (2n-4) \cdots \times 2 \\ (2n+1)!! &= (2n+1) \times (2n-1) \times (2n-3) \cdots \times 1. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Les fonctions B sont définies par [110] :

$$B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}) = \frac{(\zeta r)^l}{2^{(n+l)} (n+l)!} \hat{k}_{n-\frac{1}{2}}(\zeta r) Y_l^m(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}). \quad (4.5)$$

Les harmoniques sphériques sont définies avec la convention de phase de Condon et Shortley [134] :

$$Y_l^m(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) = i^{m+|m|} \left(\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right)^{\frac{1}{2}} \times P_l^{|m|}[\cos(\theta_{\vec{r}})] e^{im\varphi_{\vec{r}}} \quad (4.6)$$

avec $P_l^{|m|}[\cos(\theta_{\vec{r}})]$ le polynôme associé de Legendre de degré l et d'ordre m [133].

Les harmoniques sphériques sont orthonormées :

$$\langle Y_{l_1}^{m_1} | Y_{l_2}^{m_2} \rangle = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} [Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi = \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2} \quad (4.7)$$

où $\delta_{a,b}$ est la fonction de Dirac définie par :

$$\delta_{a,b} = \begin{cases} 0 & \text{si } a \neq b \\ 1 & \text{si } a = b. \end{cases} \quad (4.8)$$

De plus, ces fonctions ont de nombreuses propriétés de symétrie. Dans la suite nous utiliserons parfois :

$$[Y_l^m(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})]^* = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}), \quad (4.9)$$

$$Y_l^m(\theta_{-\vec{r}}, \varphi_{-\vec{r}}) = (-1)^l Y_l^m(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}). \quad (4.10)$$

Les coefficients de Gaunt représentent l'intégrale sur la sphère de rayon unité, du produit de trois harmoniques sphériques [135–138] :

$$\langle l_1, m_1 | l_2, m_2 | l_3, m_3 \rangle = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} [Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) Y_{l_3}^{m_3}(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi. \quad (4.11)$$

Ces coefficients linéarisent le produit de deux harmoniques sphériques,

$$\begin{aligned} [Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) &= \sum_{l=l_{\min}, 2}^{l_{\max}} \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle Y_l^{m_2 - m_1}(\theta, \varphi) \\ &= \sum_{l=l_{\min}, 2}^{l_{\max}} \langle l_1, m_1 | l_2, m_2 | l, m_1 - m_2 \rangle [Y_l^{m_1 - m_2}(\theta, \varphi)]^*, \end{aligned} \quad (4.12)$$

ici le symbole $\sum_{l=l_{\min}, 2}^{l_{\max}}$ indique que l'indice de la somme évolue par pas de deux.

Les limites de la sommation, résultant des règles de sélection satisfaites par les coefficients de Gaunt, sont définies comme suit [136] :

$$l_{max} = l_1 + l_2$$

$$l_{min} = \begin{cases} \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|), \\ \text{si } l_{max} + \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) \text{ est pair;} \\ \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) + 1, \\ \text{si } l_{max} + \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) \text{ est impair.} \end{cases} \quad (4.13)$$

Les coefficients de Gaunt satisfont la propriété de symétrie suivante :

$$\langle l_1, m_1 | l_2, m_2 | l, m_1 - m_2 \rangle = (-1)^{m_1 - m_2} \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle. \quad (4.14)$$

Les harmoniques sphériques solides :

$$\mathcal{Y}_l^m(\vec{r}) = r^l Y_l^m(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}), \quad (4.15)$$

possèdent un théorème d'addition :

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_l^m(\vec{r} + \vec{a}) &= 4\pi (2l + 1)!! \\ &\times \sum_{l'=0}^l \sum_{m'=\mu_{min}}^{\mu_{max}} \frac{\langle l, m | l', m' | l - l', m - m' \rangle}{(2l' + 1)!! [2(l - l') + 1]!!} \mathcal{Y}_{l'}^{m'}(\vec{r}) \mathcal{Y}_{l-l'}^{m-m'}(\vec{a}), \end{aligned} \quad (4.16)$$

avec $\mu_{min} = \max(-l', m - l + l')$ et $\mu_{max} = \min(l', m + l - l')$.

Les fonctions de Bessel réduites, $\hat{k}_{n-\frac{1}{2}}(z)$ [110, 139] :

$$\hat{k}_{n-\frac{1}{2}}(z) = \frac{e^{-z}}{2^n z} \sum_{j=1}^n \frac{(2n - j - 1)!}{(j - 1)!(n - j)!} (2z)^j. \quad (4.17)$$

Ces fonctions satisfont la relation de récurrence suivante :

$$\hat{k}_{n+\frac{1}{2}}(z) = (2n - 1)\hat{k}(z)_{n-1+\frac{1}{2}} + z^2 \hat{k}_{n-2+\frac{1}{2}}(z) \quad (4.18)$$

permettant un calcul rapide et efficace.

Malheureusement, la relation (4.18) ne permet pas de calculer les fonctions de Bessel réduites à des ordres très élevés pour $z > 0$. En effet, les termes de plus en plus grands qu'elle génère, font perdre beaucoup de précision au résultat.

Afin d'éviter ce problème, on définit $\tilde{k}_{n-1/2}$ [115] :

$$\tilde{k}_{n-\frac{1}{2}}(z) = \frac{\hat{k}_{n-\frac{1}{2}}}{2^n n!}. \quad (4.19)$$

À partir de (4.18) et (4.19) on peut montrer que :

$$\tilde{k}_{n+\frac{1}{2}}(z) = \frac{2n-1}{2(n+1)} \tilde{k}_{n-1+\frac{1}{2}}(z) + \frac{z^2}{4n(n+1)} \tilde{k}_{n-2+\frac{1}{2}}(z). \quad (4.20)$$

Cette relation est numériquement plus stable car elle génère uniquement des nombres compris entre 0 et 1.

Le produit de deux fonctions de Bessel réduites est donné par [139] :

$$\begin{aligned} \hat{k}_{n_1-\frac{1}{2}}(\alpha r) \hat{k}_{n_2-\frac{1}{2}}(\beta r) &= \frac{e^{-(\alpha+\beta)r}}{2^{n_1+n_2} r^2} \sum_{i=2}^{n_1+n_2} \sum_{j=\max(1, i-n_1)}^{\min(n_2, i-1)} \\ &\times \frac{(2n_1-i+j-1)! (2n_2-j-1)! \alpha^{i-j-1} \beta^{j-1} (2r)^i}{(i-j-1)! (n_1-i+j)! (j-1)! (n_2-j)!}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Une autre propriété des fonctions de Bessel réduites, très utile pour les intégrales multacentriques, est donnée par [139] :

$$\left(\frac{d}{z dz}\right)^m \left[\frac{\hat{k}_{n+\frac{1}{2}}(z)}{z^{2n+1}}\right] = (-1)^m \frac{\hat{k}_{n+m+\frac{1}{2}}(z)}{z^{2(n+m)+1}}. \quad (4.22)$$

Les fonctions de Bessel sphériques, $j_n(z)$, sont définies par [133] :

$$j_n(z) = (-1)^n z^n \left(\frac{d}{z dz}\right)^n \left[\frac{\sin(z)}{z}\right]. \quad (4.23)$$

Ces fonctions satisfont les relations de récurrence :

$$j_n(z) = \frac{2n-1}{z} j_{n-1}(z) - j_{n-2}(z), \quad (4.24)$$

$$n j_n(z) = z j_n'(z) + z j_{n+1}(z). \quad (4.25)$$

Intégrales définies [140] :

- l'intégrale de Euler :

$$I = \int_0^{+\infty} r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}, \quad (4.26)$$

- l'intégrale définie I_{inf} :

$$I_{inf} = \int_0^R r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} - \frac{R^n}{\alpha} e^{-\alpha R} \sum_{i=0}^n \frac{n!}{(n-i)!} \left(\frac{1}{\alpha R}\right)^i, \quad (4.27)$$

- l'intégrale définie I_{sup} :

$$I_{sup} = \int_R^{+\infty} r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{R^n}{\alpha} e^{-\alpha R} \sum_{i=0}^n \frac{n!}{(n-i)!} \left(\frac{1}{\alpha R}\right)^i. \quad (4.28)$$

Les polynômes de Jacobi de degré général [115] :

$$P_{n-t}^{(t-m,k)} \left(\frac{x^2 + y^2}{x^2 - y^2} \right) \text{ avec } n, m, k, t \in \mathbb{N}; x, y \in \mathbb{R}. \quad (4.29)$$

Les polynômes de Jacobi satisfont une relation de récurrence à trois termes permettant leur évaluation rapide [115] :

$$\begin{aligned} & P_{n-t}^{(t-m,k)} \left(\frac{x^2 + y^2}{x^2 - y^2} \right) - \frac{n-t+k-1}{n-t} \frac{y^2}{x^2 - y^2} P_{n-t-2}^{(t-m+2,k)} \left(\frac{x^2 + y^2}{x^2 - y^2} \right) = \\ & \left(\frac{2n-t+k-m}{n-t} \frac{x^2}{x^2 - y^2} - \frac{2(n-t)+k-1}{n-t} \right) P_{n-t-1}^{(t-m+1,k)} \left(\frac{x^2 + y^2}{x^2 - y^2} \right). \end{aligned} \quad (4.30)$$

On commence la récurrence avec les deux premiers termes :

$$\begin{aligned} & P_0^{(n-m,k)} \left(\frac{x^2 + y^2}{x^2 - y^2} \right) = 1 \\ & P_1^{(n-m-1,k)} \left(\frac{x^2 + y^2}{x^2 - y^2} \right) = \frac{n-m-k-1}{2} + \frac{n-m+k+1}{2} \frac{x^2 + y^2}{x^2 - y^2}. \end{aligned} \quad (4.31)$$

La fonction Γ pour les nombres demi-entiers [133] :

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \sqrt{\pi}. \quad (4.32)$$

Le symbole de Pochhammer $(\alpha)_n$ désigne [133] :

$$\begin{cases} (\alpha)_0 = 1 \\ (\alpha)_n = \alpha(\alpha+1)(\alpha+2)\cdots(\alpha+n-1) \text{ pour } n \neq 0. \end{cases} \quad (4.33)$$

Les séries hypergéométriques sont définies par [133] :

$${}_m F_n(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n; x) = \sum_{r=0}^{+\infty} \frac{(\alpha_1)_r (\alpha_2)_r \cdots (\alpha_m)_r}{(\beta_1)_r (\beta_2)_r \cdots (\beta_n)_r} \frac{x^r}{r!}. \quad (4.34)$$

Dans le cas où $m = 2$ et $n = 1$, il existe une relation de récurrence à trois termes [99] :

$$(a-1)(1-x) {}_2F_1(a, b; c; x) = (c-a+1) {}_2F_1(a-2, b; c; x) \\ [2(a-1) - c - (a-b-1)x] {}_2F_1(a-1, b; c; x) \quad . \quad (4.35)$$

Développement de Rayleigh des ondes planes [141] :

$$e^{\pm i\vec{x}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^l (\pm i)^l Y_l^m(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) [Y_l^m(\theta_{\vec{x}}, \varphi_{\vec{x}})]^* j_l(rx). \quad (4.36)$$

Transformation de Fourier :

Soit f une fonction sommable de variable \vec{r} , à valeurs réelles ou complexes. La transformée de Fourier de f est définie par :

$$\bar{f}(\vec{x}) = (2\pi)^{-3/2} \int_{\vec{r}} e^{i\vec{x}\cdot\vec{r}} f(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.37)$$

f et \bar{f} sont liées par la relation symétrique :

$$f(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \int_{\vec{x}} e^{-i\vec{x}\cdot\vec{r}} \bar{f}(\vec{x}) d\vec{x}. \quad (4.38)$$

Représentation de Laplace de l'opérateur de Coulomb [133] :

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{\rho_{<}^l}{\rho_{>}^{l+1}} [Y_l^m(\theta_{\rho_{<}}, \varphi_{\rho_{<}})]^* Y_l^m(\theta_{\rho_{>}}, \varphi_{\rho_{>}}) \quad (4.39)$$

avec $\rho_{<} = \min(|\vec{r}|, |\vec{R}|)$ et $\rho_{>} = \max(|\vec{r}|, |\vec{R}|)$.

Représentation de Fourier de l'opérateur de Coulomb [142] :

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \frac{1}{2\pi^2} \int_{\vec{x}} \frac{e^{-i\vec{x}\cdot(\vec{r}-\vec{R})}}{x^2} d\vec{x}. \quad (4.40)$$

La transformée de Fourier des fonctions B :

Pour développer les intégrales moléculaires sur fonctions B au moyen de la méthode de la transformée de Fourier, on a besoin de connaître l'expression de la transformée de Fourier des fonctions B [98, 114] :

$$\bar{B}_{n,l}^m(\zeta, \vec{x}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \zeta^{2n+l-1} \frac{(-i|x|)^l}{(\zeta^2 + |x|^2)^{n+l+1}} Y_l^m(\theta_{\vec{x}}, \varphi_{\vec{x}}). \quad (4.41)$$

$$\langle B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) | e^{-i\vec{x}\cdot\vec{r}} | B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \vec{R}) \rangle_{\vec{r}} :$$

L'utilisation de la transformée de Fourier des intégrales multicentriques sur fonctions B , est basée sur l'équation suivante [98, 101] :

$$\begin{aligned} \tilde{I}(\vec{x}) &= \langle B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) | e^{-i\vec{x}\cdot\vec{r}} | B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \vec{R}) \rangle_{\vec{r}} \\ &= (4\pi)^3 (2l_1 + 1)!! (2l_2 + 1)!! \\ &\quad \times \frac{(n_1 + l_1 + n_2 + l_2 + 1)! \zeta_1^{2n_1+l_1-1} \zeta_2^{2n_2+l_2-1}}{(n_1 + l_1)! (n_2 + l_2)! 2^{n_1+n_2+l_1+l_2+1}} \\ &\quad \times \sum_{l'_1=0}^{l_1} \sum_{m'_1=\mu_{1min}}^{\mu_{1max}} (-i)^{l_1+l'_1} \frac{\langle l_1, m_1 | l'_1, m'_1 | l_1 - l'_1, m_1 - m'_1 \rangle}{(2l'_1 + 1)!! [2(l_1 - l'_1) + 1]!!} \\ &\quad \times \sum_{l'_2=0}^{l_2} \sum_{m'_2=\mu_{2min}}^{\mu_{2max}} (-i)^{l_2+l'_2} \frac{\langle l_2, m_2 | l'_2, m'_2 | l_2 - l'_2, m_2 - m'_2 \rangle}{(2l'_2 + 1)!! [2(l_2 - l'_2) + 1]!!} \\ &\quad \times \sum_{l'=\mu_{min}, 2}^{l'_1+l'_2} (-1)^{l'_1} \langle l'_2, m'_2 | l'_1, m'_1 | l', m'_2 - m'_1 \rangle R^{l'} Y_{l'}^{m'_2-m'_1}(\theta_{\vec{R}}, \varphi_{\vec{R}}) \\ &\quad \times \sum_{l_{12}=l_{12min}, 2}^{l_1-l'_1+l_2-l'_2} \langle l_2 - l'_2, m_2 - m'_2 | l_1 - l'_1, m_1 - m'_1 | l_{12}, m_{12} \rangle Y_{l_{12}}^{m_{12}}(\theta_{\vec{x}}, \varphi_{\vec{x}}) \\ &\quad \times \sum_{j=0}^{\Delta l} \binom{\Delta l}{j} \frac{(-2)^j}{(n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - j + 1)!} \times x^{l_1-l'_1+l_2-l'_2} \\ &\quad \times \int_{\alpha=0}^1 \alpha^{n_2+l_2+l_1-l'_1} (1-\alpha)^{n_1+l_1+l_2-l'_2} \frac{\hat{k}_\nu[\gamma(\alpha, x)R]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}} e^{-i(1-\alpha)\vec{x}\cdot\vec{R}} d\alpha, \end{aligned} \quad (4.42)$$

avec :

$$\mu_{i_{min}} = \max(-l'_i, m_i - l_i + l'_i) \text{ et } \mu_{i_{max}} = \min(l'_i, m_i + l_i - l'_i) \text{ pour } i = 1, 2$$

$$l'_{min} \text{ et } l_{12min} \text{ donnés par (4.13)}$$

$$m_{12} = (m_2 - m'_2) - (m_1 - m'_1) \text{ et } \Delta l = (l'_1 + l'_2 - l')/2$$

$$n_\gamma = 2(n_1 + n_2 + l_1 + l_2) - (l'_1 + l'_2 + l') + 1$$

$$\nu = n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - l' - j + \frac{1}{2}$$

$$\gamma(\alpha, x) = [(1-\alpha)\zeta_1^2 + \alpha\zeta_2^2 + \alpha(1-\alpha)x^2]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.43)$$

4.2 Les intégrales d'ordre zéro

Dans cette section, nous présentons les intégrales d'ordre zéro nécessaires aux calculs Hartree-Fock *ab initio*. Étant donnée l'équation (4.3), les intégrales sur orbitales atomiques de Slater peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire d'intégrales sur fonctions B . Les expressions que nous donnons pour les intégrales multicentriques, ont été obtenues grâce à l'utilisation de la transformée de Fourier, et grâce au résultat donné dans l'équation (4.42).

Dans la suite, nous noterons $\chi_{n,l}^m(\zeta, \vec{r} - \vec{A})$ la STO normée, centrée sur le noyau A et de paramètres quantiques n, l, m, ζ ; $B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r} - \vec{A})$ représentera la fonction B de même centre et de paramètres identiques. Dans les définitions précédentes, \vec{r} et \vec{A} sont respectivement les vecteurs positions de l'électron et du noyau A . Nous utiliserons aussi $\tilde{\chi}_{n,l}^m(\zeta, \vec{r})$ pour l'orbitale de type Slater (*Slater like orbital* : *SLO*) non normée.

4.2.1 Principe de la méthode :

L'idée d'utiliser la transformée de Fourier constitue l'une des avancées les plus importantes pour la résolution des intégrales moléculaires multicentriques. Bien que de nombreux auteurs aient participé à son développement, cette technique doit beaucoup aux travaux de Steinborn et al. [98–101, 110, 115, 116]. La transformation de Fourier a été introduite en chimie quantique par Prosser et Blanchard [143], mais c'est à Bonham et al. [117] que l'on doit la première mise en œuvre de la technique pour le calcul des intégrales multicentriques. Cependant, l'épanouissement de la méthode ne vint qu'après l'introduction par Shavitt des fonctions B [109]. C'est la relative simplicité de leur représentation de Fourier qui fait des fonctions B une base intéressante pour développer les intégrales moléculaires.

D'une façon générale, on écrit les intégrales moléculaires :

– lorsqu'elles sont monoélectroniques :

$$I = \int_{\vec{r}} f(\vec{r} - \vec{A})^* \cdot Op(\vec{r} - \vec{C}) \cdot g(\vec{r} - \vec{B}) d\vec{r} \quad (4.44)$$

– lorsqu'elles sont biélectroniques :

$$I = \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} f_1(\vec{r}_1 - \vec{A})^* f_2(\vec{r}_1 - \vec{B}) \cdot Op(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot g_1(\vec{r}_2 - \vec{C})^* g_2(\vec{r}_2 - \vec{D}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (4.45)$$

Pour les intégrales monoélectroniques, on pose $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{A}$, ainsi $\vec{r} - \vec{B} = \vec{r}' - \vec{AB}$, avec $\vec{AB} = \vec{B} - \vec{A}$.

Pour les intégrales biélectroniques, on pose $\vec{r}'_1 = \vec{r}_1 - \vec{A}$ et $\vec{r}'_2 = \vec{r}_2 - \vec{D}$, ce qui donne $\vec{r}_1 - \vec{B} = \vec{r}'_1 - \vec{AB}$ et $\vec{r}_2 - \vec{C} = \vec{r}'_2 - \vec{DC}$, avec $\vec{AB} = \vec{B} - \vec{A}$ et $\vec{DC} = \vec{C} - \vec{D}$.

Si $\overline{Op}(\vec{x})$ est la représentation de Fourier de l'opérateur électronique, alors on a :

$$Op(\vec{a} - \vec{b}) = (2\pi)^{-3/2} \int_{\vec{x}} e^{-i\vec{x} \cdot (\vec{a} - \vec{b})} \overline{Op}(\vec{x}) d\vec{x}. \quad (4.46)$$

En substituant (4.46) dans (4.44) et (4.45), et après translation des origines, on obtient :

– pour les intégrales monoélectroniques :

$$I = (2\pi)^{-3/2} \int_{\vec{x}} e^{i\vec{x} \cdot \vec{AC}} \overline{Op}(\vec{x}) \left\langle f(\vec{r}') \left| e^{-i\vec{x} \cdot \vec{r}'} \right| g(\vec{r}' - \vec{AB}) \right\rangle_{\vec{r}'}, d\vec{x}, \quad (4.47)$$

– pour les intégrales biélectroniques :

$$I = (2\pi)^{-3/2} \int_{\vec{x}} e^{i\vec{x} \cdot \vec{AD}} \overline{Op}(\vec{x}) \left\langle f_1(\vec{r}'_1) \left| e^{-i\vec{x} \cdot \vec{r}'_1} \right| f_2(\vec{r}'_1 - \vec{AB}) \right\rangle_{\vec{r}'_1} \left\langle g_1(\vec{r}'_2 - \vec{DC}) \left| e^{i\vec{x} \cdot \vec{r}'_2} \right| g_2(\vec{r}'_2) \right\rangle_{\vec{r}'_2} d\vec{x}. \quad (4.48)$$

Dans les équations (4.47) et (4.48), les fonctions f et g représentent des STO. La dernière étape consiste à développer les orbitales atomiques de Slater en fonctions B , selon (4.3), afin de faire apparaître (4.42).

Ceci constitue une description générale de la façon d'utiliser la transformée de Fourier pour la résolution analytique des intégrales moléculaires. Cette approche est très puissante puisqu'elle permet de séparer les variables d'intégration dans les intégrales biélectroniques et ramène n'importe quelle intégrale sous une forme simple, à condition toute fois de connaître la représentation intégrale de l'opérateur qu'elle implique et de pouvoir calculer l'équation obtenue. Par ailleurs, il faut remarquer qu'aucune hypothèse sur la position relative des centres atomiques (A , B , C et D) n'a été faite pour parvenir à ce résultat. Ceci constitue la force de cette méthode sur celles dites à centre unique et les méthodes d'intégration en coordonnées elliptiques pour lesquelles il faut aligner les centres atomiques sur un axe au moyen de formules de rotation.

4.2.2 L'intégrale de recouvrement :

L'intégrale de recouvrement est définie par :

$$\begin{aligned} S_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}) &= \int_{\vec{r}} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r} - \vec{A})]^* \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \vec{B}) d\vec{r} \\ &= \int_{\vec{r}'} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}')]^* \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}' - \overrightarrow{AB}) d\vec{r}'. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Le cas monocentrique :

Si les deux orbitales sont centrées sur le même atome, $\overrightarrow{AB} = \vec{0}$, alors l'intégration de l'équation (4.49) est triviale et peut aisément être réalisée à la main. Dans ce cas, en utilisant (4.26) et (4.7), on a :

$$S_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{0}) = \prod_{i=1}^2 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i) \times \frac{(n_1 + n_2)!}{(\zeta_1 + \zeta_2)^{n_1 + n_2 + 1}} \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2}. \quad (4.50)$$

Le cas bicentrique :

Dans le cas d'une distribution électronique bicentrique, en appliquant l'équation (4.3), l'intégrale de recouvrement s'écrit :

$$\begin{aligned} S_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}) &= \int_{\vec{r}} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})]^* \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) d\vec{r} \\ &= \frac{\prod_{i=1}^2 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i)}{\zeta_1^{n_1-1} \zeta_2^{n_2-1}} \sum_{p_1=p_{1min}}^{n_1-l_1} \frac{(-1)^{n_1-l_1-p_1} (n_1-l_1)! 2^{l_1+p_1} (l_1+p_1)!}{(2p_1-n_1+l_1)! (2n_1-2l_1-2p_1)!!} \\ &\quad \times \sum_{p_2=p_{2min}}^{n_2-l_2} \frac{(-1)^{n_2-l_2-p_2} (n_2-l_2)! 2^{l_2+p_2} (l_2+p_2)!}{(2p_2-n_2+l_2)! (2n_2-2l_2-2p_2)!!} \\ &\quad \times \int_{\vec{r}} [B_{p_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})]^* B_{p_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Ainsi, les intégrales de recouvrement sur STO se décomposent en intégrales de recouvrement élémentaires sur fonctions B du type :

$$\tilde{S}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}) = \int_{\vec{r}} [B_{p_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})]^* B_{p_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) d\vec{r}. \quad (4.52)$$

La transformée de Fourier de l'intégrale de recouvrement sur fonctions B , (4.52), donne [115] :

– si $\zeta_1 = \zeta_2$:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_1, \overrightarrow{AB}) &= (-1)^{l_2} \frac{4\pi}{\zeta_1^3} \sum_{l=l_{min}, 2}^{l_1+l_2} \left(\frac{|\overrightarrow{AB}| \zeta_1}{2} \right)^l \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle \\ &\times \sum_{t=0}^{\Delta l} (-1)^t \binom{\Delta l}{t} \frac{\tilde{k}_{n_1+n_2+l_1+l_2-l-t+\frac{1}{2}}(\zeta_1 | \overrightarrow{AB})}{(n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - l - t + 2)_l} Y_l^{m_2-m_1}(\theta_{\overrightarrow{AB}}, \varphi_{\overrightarrow{AB}}), \end{aligned} \quad (4.53)$$

avec l_{min} donné par (4.13) et $\Delta l = (l_1 + l_2 - l)/2$.

– si $\zeta_1 \neq \zeta_2$:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}) &= \sum_{l=l_{min}, 2}^{l_1+l_2} \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle \\ &\times \left[\frac{(-1)^{n_1+l_1} (\zeta_1/\zeta_2)^{l_2}}{\zeta_2^3 [1 - (\zeta_1/\zeta_2)^2]^{n_2+l_2+1}} \right. \\ &\times \sum_{k=0}^{n_1+l_1} (-1)^k P_{n_1+l_1-k}^{k-n_1-\Delta l_2, n_2+\Delta l_1} \left(\frac{\zeta_2^2 + \zeta_1^2}{\zeta_2^2 - \zeta_1^2} \right) B_{k-l, l}^{m_2-m_1}(\zeta_1, \overrightarrow{AB}) \\ &+ \frac{(-1)^{n_2+l_2} (\zeta_2/\zeta_1)^{l_1}}{\zeta_1^3 [1 - (\zeta_2/\zeta_1)^2]^{n_1+l_1+1}} \\ &\left. \times \sum_{k=0}^{n_2+l_2} (-1)^k P_{n_2+l_2-k}^{k-n_2-\Delta l_1, n_1+\Delta l_2} \left(\frac{\zeta_1^2 + \zeta_2^2}{\zeta_1^2 - \zeta_2^2} \right) B_{k-l, l}^{m_2-m_1}(\zeta_2, \overrightarrow{AB}) \right], \end{aligned} \quad (4.54)$$

avec $\Delta l_1 = (l - l_1 + l_2)/2$ et $\Delta l_2 = (l + l_1 - l_2)/2$.

Il existe également une expression faisant apparaître une série infinie :

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}) &= (-1)^{l_2} 4\pi \frac{\zeta_1^{2n_1+l_1-1} \zeta_2^{2n_2+l_2-1}}{[(\zeta_1^2 + \zeta_2^2)]^{n_1+n_2+(l_1+l_2+1)/2}} \\ &\times \sum_{\nu=0}^{+\infty} {}_2F_1(-\nu, n_1 + l_1 + 1; n_1 + n_2 + l_1 + l_2 + 2; 2) \\ &\times \frac{(n_1 + n_2 + l_1 + l_2 + 2)_\nu}{\nu!} \left(\frac{\zeta_1^2 - \zeta_2^2}{\zeta_1^2 + \zeta_2^2} \right)^\nu \sum_{l=l_{min}, 2}^{l_1+l_2} \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle \\ &\times \sum_{t=0}^{\Delta l} (-1)^t \binom{\Delta l}{t} B_{n_1+n_2+\nu+l_1+l_2-l-t+1, l}^{m_2-m_1} \left([(\zeta_1^2 + \zeta_2^2)/2]^{1/2}, \overrightarrow{AB} \right). \end{aligned} \quad (4.55)$$

Comme le montre les équations (4.54) et (4.55), l'intégrale de recouvrement peut s'écrire soit sous la forme d'une somme de polynômes de Jacobi, soit sous la forme d'une

série infinie. Ce point est important, car bien que la série infinie soit moins attrayante du point de vue calculatoire, elle est numériquement supérieure à la somme finie. En effet, l'équation (4.54) présente de sévères instabilités numériques pour $|\overrightarrow{AB}|$ petit et pour ζ_1 proche de ζ_2 et ceci en fonction des paramètres quantiques n , l et m des orbitales [115]. Cependant, grâce aux propriétés de récurrence du polynôme de Jacobi [Eq. 4.30], l'évaluation de (4.54) est beaucoup plus rapide que celle de (4.55). On aura donc intérêt à prévoir de calculer l'une ou l'autre équation selon les paramètres quantiques et géométriques [144].

Récemment, nous avons montré qu'il est possible d'évaluer rapidement et efficacement les intégrales de recouvrement sur fonctions B au moyen de l'expression [145] :

$$\begin{aligned}
 \tilde{S}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{R}) &= \int_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \overrightarrow{AB}} \left[\overline{B}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{k}) \right]^* \overline{B}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{k}) d\vec{k} \\
 &= 8 (-1)^{l_1} \zeta_1^{2n_1+l_1-1} \zeta_2^{2n_2+l_2-1} \\
 &\quad \times \sum_{\lambda=\lambda_{\min}, 2}^{l_1+l_2} (-1)^{(l_1+l_2+\lambda)/2} \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | \lambda, m_2 - m_1 \rangle Y_{\lambda}^{m_2-m_1}(\theta_{\vec{R}}, \varphi_{\vec{R}}) \\
 &\quad \times \int_{x=0}^{+\infty} \frac{x^{l_1+l_2+2}}{(\zeta_1^2+x^2)^{n_1+l_1+1} (\zeta_2^2+x^2)^{n_2+l_2+1}} j_{\lambda}(Rx) dx. \tag{4.56}
 \end{aligned}$$

Cette expression peut être utilisée quel que soit la valeur des exposants de Slater et quel que soit la distance interatomique. Il faut remarquer que le calcul rapide de cette expression nécessite l'utilisation d'accélérateurs de la convergence et des transformations non-linéaires qui seront exposés au chapitre suivant. Dans la suite, l'intégrale semi-infinie qui apparaît dans (4.56) sera notée \tilde{S} .

4.2.3 L'intégrale d'énergie cinétique :

Cette intégrale apparaît dans l'hamiltonien de cœur et a pour expression :

$$T_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}) = -\frac{1}{2} \int_{\vec{r}} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})]^* \Delta \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) d\vec{r}. \tag{4.57}$$

De même que pour l'intégrale de recouvrement, on utilisera directement les orbitales atomiques de Slater pour le cas monocentrique, alors qu'on utilisera la transformée de Fourier des fonctions B pour les intégrales bicentriques.

Le cas monocentrique :

L'action du laplacien, Δ , sur une SLO est donné par [146] :

$$\Delta |\tilde{\chi}_{n,l}^m(\zeta, \vec{r})\rangle = \zeta^2 |\tilde{\chi}_{n,l}^m(\zeta, \vec{r})\rangle + 4n\zeta |\tilde{\chi}_{n-1,l}^m(\zeta, \vec{r})\rangle \quad (4.58)$$

$$-2(n+l)(n-l-1) |\tilde{\chi}_{n-2,l}^m(\zeta, \vec{r})\rangle. \quad (4.59)$$

Ainsi, les intégrales monocentriques d'énergie cinétique :

$$\begin{aligned} T_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{0}) &= -\frac{1}{2} \prod_{i=1}^2 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i) \left[\zeta_2^2 \langle \tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) | \tilde{\chi}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}) \rangle \right. \\ &\quad + 4 n_2 \zeta_2 \langle \tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) | \tilde{\chi}_{n_2-1, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}) \rangle \\ &\quad \left. - 2(n_2 + l_2)(n_2 - l_2 - 1) \langle \tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) | \tilde{\chi}_{n_2-2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}) \rangle \right], \quad (4.60) \end{aligned}$$

sont la combinaison de trois intégrales de recouvrement monocentriques, (4.50), leur évaluation ne pose pas de problème particulier.

Le cas bicentrique :

Pour le cas bicentrique, afin de pouvoir utiliser la relation (4.3), on développera les Slater en fonctions B avant d'appliquer le laplacien :

$$\begin{aligned} T_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{AB}) &= -\frac{1}{2} \int_{\vec{r}} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})]^* \Delta \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \vec{AB}) d\vec{r} \\ &= \frac{\prod_{i=1}^2 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i)}{\zeta_1^{n_1-1} \zeta_2^{n_2-1}} \sum_{p_1=p_{1min}}^{n_1-l_1} \frac{(-1)^{n_1-l_1-p_1} (n_1-l_1)! 2^{l_1+p_1} (l_1+p_1)!}{(2p_1-n_1+l_1)!(2n_1-2l_1-2p_1)!!} \\ &\quad \times \sum_{p_2=p_{2min}}^{n_2-l_2} \frac{(-1)^{n_2-l_2-p_2} (n_2-l_2)! 2^{l_2+p_2} (l_2+p_2)!}{(2p_2-n_2+l_2)!(2n_2-2l_2-2p_2)!!} \\ &\quad \times \left(-\frac{1}{2}\right) \int_{\vec{r}} [B_{p_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})]^* \Delta B_{p_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \vec{AB}) d\vec{r}. \quad (4.61) \end{aligned}$$

L'action du laplacien sur une fonction B est donné par [110] :

$$\Delta |B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r})\rangle = \zeta^2 (|B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r})\rangle - |B_{n-1,l}^m(\zeta, \vec{r})\rangle). \quad (4.62)$$

Les intégrales bicentriques d'énergie cinétique se décomposent alors en intégrales élémentaires sur fonctions B de la forme :

$$\tilde{T}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{AB}) = -\frac{1}{2} \int_{\vec{r}} [B_{p_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})]^* \Delta B_{p_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \vec{AB}) d\vec{r}$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{1}{2}\zeta_2^2 \left[\langle B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) | B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) \rangle \right. \\
 &\quad \left. - \langle B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) | B_{n_2-1, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) \rangle \right]. \quad (4.63)
 \end{aligned}$$

Comme le montre l'équation (4.63), le calcul de l'énergie cinétique se réduit à l'évaluation d'intégrales de type recouvrement.

4.2.4 L'intégrale d'attraction nucléaire :

Cette intégrale définie par :

$$V_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AC}) = \left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{-Z_C}{|\vec{r} - \overrightarrow{AC}|} \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) \right\rangle, \quad (4.64)$$

est la plus compliquée des intégrales monoélectroniques d'ordre zéro puisqu'elle peut être mono-, bi- ou tricentrique. Nous utiliserons soit directement les STO, soit la transformée de Fourier des fonctions B selon le cas à traiter.

Le cas monocentrique :

Cette intégrale est obtenue lorsque $A = B = C$. Dans ce cas, de même que nous l'avons fait pour l'intégrale de recouvrement, nous travaillerons directement avec les orbitales de Slater. D'après les équations (4.64) et (4.1), on a :

$$\begin{aligned}
 V_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{0}, \vec{0}) &= -Z_A \prod_{i=1}^2 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i) \\
 &\times \int_{\vec{r}} r^{n_1+n_2-3} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r} [Y_{l_1}^{m_1}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) d\vec{r}. \quad (4.65)
 \end{aligned}$$

En utilisant la relation d'orthogonalité des harmoniques sphériques [Eq. (4.7)] et l'intégrale de Euler [Eq. (4.26)], l'intégrale d'attraction nucléaire monocentrique s'écrit :

$$V_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{0}, \vec{0}) = -Z_A \prod_{i=1}^2 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i) \frac{(n_1 + n_2 - 1)!}{(\zeta_1 + \zeta_2)^{n_1+n_2}} \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2}. \quad (4.66)$$

Les cas bicentriques :

Selon que $A = B$ ou que $A = C$, on peut définir deux types d'intégrales bicentriques d'attraction nucléaire :

- Si $A = C$, alors $V_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}, \vec{0})$ représente l'action d'une charge localisée, en A , sur une distribution électronique bicentrique. Cette intégrale a pour expression :

$$V_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}, \vec{0}) = \left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{-Z_A}{|\vec{r}|} \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) \right\rangle. \quad (4.67)$$

À partir de la définition des orbitales atomiques de Slater donnée dans l'équation (4.1), on peut écrire :

$$\tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})/|\vec{r}| = r^{n-2} e^{-\zeta_1 r} Y_{l_1}^{m_1}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) \equiv \tilde{\chi}_{n_1-1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}). \quad (4.68)$$

Compte tenu du fait que la valeur minimale pour $n \geq (l+1)$ est $n=1$, et que l'équation (4.3) reste valable pour $n=0$ et pour $n=l$, l'orbitale de type Slater $\tilde{\chi}_{n_1-1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})$ peut être développée en fonctions B selon (4.3). Ainsi, l'intégrale d'attraction nucléaire bicentrique à distribution bicentrique se décompose en intégrales élémentaires de type recouvrement :

$$\begin{aligned} V_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}, \vec{0}) &= -Z_A \prod_{i=1}^2 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i) \left\langle \tilde{\chi}_{n_1-1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \tilde{\chi}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) \right. \right\rangle \\ &= -Z_A \frac{\prod_{i=1}^2 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i)}{\zeta_1^{n_1-2} \zeta_2^{n_2-1}} \times \sum_{p_1=p_{1min}}^{n_1-l_1-1} \frac{(-1)^{n_1-l_1-p_1-1} (n_1-l_1-1)! 2^{l_1+p_1} (l_1+p_1)!}{(2p_1-n_1+l_1+1)! (2n_1-2l_1-2p_1-2)!!} \\ &\quad \times \sum_{p_2=p_{2min}}^{n_2-l_2} \frac{(-1)^{n_2-l_2-p_2} (n_2-l_2)! 2^{l_2+p_2} (l_2+p_2)!}{(2p_2-n_2+l_2)! (2n_2-2l_2-2p_2)!!} \\ &\quad \times \left\langle B_{p_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| B_{p_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) \right. \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.69)$$

- Si $A = B$, alors $V_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{0}, \overrightarrow{AC})$ représente l'action d'une charge ponctuelle sur une distribution électronique monocentrique. Dans ce cas, il est préférable de travailler directement avec les orbitales de Slater, plutôt que d'utiliser les BTO.

La résolution analytique de cette intégrale est basée sur le développement de Laplace de l'opérateur $1/|\vec{r} - \overrightarrow{AC}|$. En substituant (4.39) dans (4.64) avec $A = B$, l'intégrale d'attraction nucléaire bicentrique à distribution monocentrique s'écrit :

$$\begin{aligned} V_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{0}, \overrightarrow{AC}) &= -Z_C \prod_{i=1}^2 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i) \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^m(\theta_{\overrightarrow{AC}}, \varphi_{\overrightarrow{AC}}) \\ &\quad \times \int_{\vec{r}} r^{n_1+n_2-2} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r} [Y_{l_1}^{m_1}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) \frac{r^l}{r_{>}^{l+1}} [Y_l^m(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})]^* d\vec{r}. \end{aligned} \quad (4.70)$$

La première étape consiste à réaliser l'intégration de la partie angulaire. Les propriétés des coefficients de Gaunt données dans les équations (4.11), (4.12) et (4.13) permettent de réduire les sommes infinies sur l et m dans (4.70) en une somme finie dont les bornes sont données par (4.13). On arrive alors à :

$$\begin{aligned}
 V_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{0}, \vec{AC}) &= -Z_C \prod_{i=1}^2 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i) \\
 &\times \sum_{l=l_{\min}}^{l_1+l_2} \frac{4\pi}{2l+1} \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle Y_l^{m_2 - m_1}(\theta_{\vec{AC}}, \varphi_{\vec{AC}}) \\
 &\quad \times \int_{r=0}^{+\infty} r^{n_1+n_2} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r} \frac{r^l}{r^{l+1}} dr \\
 &= \sum_{l=l_{\min}}^{l_1+l_2} \frac{\mathcal{C}}{2l+1} \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle Y_l^{m_2 - m_1}(\theta_{\vec{AC}}, \varphi_{\vec{AC}}) \\
 &\quad \times \left\{ \int_{r=0}^{|\vec{AC}|} \frac{r^{n_1+n_2+l}}{|\vec{AC}|^{l+1}} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r} dr + |\vec{AC}|^l \int_{r=|\vec{AC}|}^{+\infty} r^{n_1+n_2-l-1} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r} dr \right\}, \tag{4.71}
 \end{aligned}$$

où $\mathcal{C} = -4\pi Z_C \mathcal{N}(\zeta_1, n_1) \mathcal{N}(\zeta_2, n_2)$.

Ensuite, on substitue les équations (4.27) et (4.28) dans (4.71), et après quelques manipulations algébriques, on obtient :

$$\begin{aligned}
 V_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{0}, \vec{AC}) &= -Z_C \prod_{i=1}^2 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i) \\
 &\times \sum_{l=l_{\min}}^{l_1+l_2} \frac{4\pi}{2l+1} \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle Y_l^{m_2 - m_1}(\theta_{\vec{AC}}, \varphi_{\vec{AC}}) \\
 &\times \left\{ \frac{|\vec{AC}|^{n_1+n_2-1} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)|\vec{AC}|}}{\zeta_1 + \zeta_2} \sum_{j=0}^{n_1+n_2-l-1} \frac{(n_1 + n_2 - l - 1)!}{(n_1 + n_2 - l - 1 - j)!} \left(\frac{1}{(\zeta_1 + \zeta_2)|\vec{AC}|} \right)^j \right. \\
 &\quad + \frac{(n_1 + n_2 + l)!}{|\vec{AC}|^{l+1} (\zeta_1 + \zeta_2)^{n_1+n_2+l+1}} \\
 &\quad \left. - \frac{|\vec{AC}|^{n_1+n_2-1} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)|\vec{AC}|}}{\zeta_1 + \zeta_2} \sum_{j=0}^{n_1+n_2+l} \frac{(n_1 + n_2 + l)!}{(n_1 + n_2 + l - j)!} \left(\frac{1}{(\zeta_1 + \zeta_2)|\vec{AC}|} \right)^j \right\}. \tag{4.72}
 \end{aligned}$$

Le cas tricentrique :

Ce cas est le plus compliqué. Pour obtenir l'intégrale tricentrique d'attraction nucléaire sur STO, nous utiliserons la méthode de la transformée de Fourier. Pour ce faire, nous

développons les STO de l'équation (4.64) en série de fonctions B selon (4.3) :

$$\begin{aligned}
 V_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AC}) &= \int_{\vec{r}} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})]^* \frac{-Z_C}{|\vec{r} - \overrightarrow{AC}|} \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) d\vec{r} \\
 &= -Z_C \frac{\prod_{i=1}^2 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i)}{\zeta_1^{n_1-1} \zeta_2^{n_2-1}} \sum_{p_1=p_{1min}}^{n_1-l_1} \frac{(-1)^{n_1-l_1-p_1} (n_1-l_1)! 2^{l_1+p_1} (l_1+p_1)!}{(2p_1-n_1+l_1)! (2n_1-2l_1-2p_1)!!} \\
 &\quad \times \sum_{p_2=p_{2min}}^{n_2-l_2} \frac{(-1)^{n_2-l_2-p_2} (n_2-l_2)! 2^{l_2+p_2} (l_2+p_2)!}{(2p_2-n_2+l_2)! (2n_2-2l_2-2p_2)!!} \\
 &\quad \times \int_{\vec{r}} [B_{p_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})]^* \frac{1}{|\vec{r} - \overrightarrow{AC}|} B_{p_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) d\vec{r}. \quad (4.73)
 \end{aligned}$$

Nous obtenons alors les intégrales tricentriques élémentaires sur fonctions B :

$$\tilde{V}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AC}) = \left\langle B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{1}{|\vec{r} - \overrightarrow{AC}|} \right| B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) \right\rangle. \quad (4.74)$$

On introduit la représentation intégrale de l'opérateur de Coulomb, (4.40), dans l'équation précédente et on obtient :

$$\tilde{V}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AC}) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{\vec{x}} \frac{e^{i\vec{x} \cdot \overrightarrow{AC}}}{x^2} \langle B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) | e^{-i\vec{x} \cdot \vec{r}} | B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \overrightarrow{AB}) \rangle_{\vec{r}} d\vec{x}. \quad (4.75)$$

En substituant (4.42) dans (4.75), en utilisant les propriétés des harmoniques sphériques [Eq. (4.12)] et les règles de sélection des coefficients de Gaunt [Eq. (4.13)], nous arrivons à l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 \tilde{V}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AC}) &= 8(4\pi)^2 (-1)^{l_1+l_2} (2l_1+1)!! (2l_2+1)!! \\
 &\quad \times \frac{(n_1+n_2+l_1+l_2+1)!}{(n_1+l_1)! (n_2+l_2)!} \zeta_1^{2n_1+l_1-1} \zeta_2^{2n_2+l_2-1} \\
 &\quad \times \sum_{l'_1=0}^{l_1} \sum_{m'_1=\mu_{1min}}^{\mu_{1max}} (i)^{l_1+l'_1} \frac{\langle l_1, m_1 | l'_1, m'_1 | l_1-l'_1, m_1-m'_1 \rangle}{(2l'_1+1)!! [2(l_1-l'_1)+1]!!} \\
 &\quad \times \sum_{l'_2=0}^{l_2} \sum_{m'_2=\mu_{2min}}^{\mu_{2max}} (i)^{l_2+l'_2} \frac{\langle l_2, m_2 | l'_2, m'_2 | l_2-l'_2, m_2-m'_2 \rangle}{(2l'_2+1)!! [2(l_2-l'_2)+1]!!} \\
 &\quad \times \sum_{\nu=l'_{min}, 2}^{l'_1+l'_2} (-1)^\nu \langle l'_2, m'_2 | l'_1, m'_1 | l', m'_2-m'_1 \rangle AB^\nu Y_\nu^{m'_2-m'_1}(\theta_{\overrightarrow{AB}}, \varphi_{\overrightarrow{AB}}) \\
 &\quad \times \sum_{\lambda=\lambda_{min}, 2}^{l_1-l'_1+l_2-l'_2} (-i)^\lambda \langle l_2-l'_2, m_2-m'_2 | l_1-l'_1, m_1-m'_1 | \lambda, \mu \rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \sum_{j=0}^{\Delta l} \binom{\Delta l}{j} \frac{(-1)^j}{2^{n_1+n_2+l_1+l_2-j+1} (n_1+n_2+l_1+l_2-j+1)!} \\
 & \times \int_{\alpha=0}^1 \alpha^{n_2+l_2+l_1-l'_1} (1-\alpha)^{n_1+l_1+l_2-l'_2} Y_{\lambda}^{\mu}(\theta_{\vec{v}}, \varphi_{\vec{v}}) \\
 & \times \left[\int_{x=0}^{+\infty} x^{n_x} \frac{\hat{k}_{\nu} [\gamma(\alpha, x) AB]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_{\gamma}}} j_{\lambda}(vx) dx \right] d\alpha
 \end{aligned} \tag{4.76}$$

où :

$$\begin{aligned}
 \mu_{i_{min}} &= \max(-l'_i, m_i - l_i + l'_i) \text{ et } \mu_{i_{max}} = \min(l'_i, m_i + l_i - l'_i) \text{ pour } i = 1, 2 \\
 l'_{min} \text{ et } \lambda_{min} &\text{ sont donnés par (4.13)} \\
 \mu &= (m_2 - m'_2) - (m_1 - m'_1) \\
 \Delta l &= (l'_1 + l'_2 - l')/2 \\
 n_x &= l_1 - l'_1 + l_2 - l'_2 \\
 \nu &= n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - l' - j + \frac{1}{2} \\
 n_{\gamma} &= 2(n_1 + n_2 + l_1 + l_2) - (l'_1 + l'_2 + l') + 1 \\
 \gamma(\alpha, x) &= [\alpha \zeta_2^2 + (1-\alpha) \zeta_1^2 + \alpha(1-\alpha)x^2]^{\frac{1}{2}} \\
 \vec{v} &= (1-\alpha) \overrightarrow{AB} - \overrightarrow{AC}, \quad AB = |\overrightarrow{AB}| \text{ et } v = |\vec{v}|.
 \end{aligned} \tag{4.77}$$

Ces intégrales feront l'objet d'une étude approfondie dans les chapitres suivants car leur évaluation pose de sérieux problèmes mathématiques et algorithmiques [147, 148]. Dans la suite, l'intégrale semi-infinie qui apparaît dans (4.76) sera notée $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$.

4.3 Les intégrales biélectroniques

Ces intégrales impliquant deux électrons et quatre orbitales atomiques, sont les plus nombreuses de toutes les intégrales moléculaires. De plus la répulsion électronique joue un rôle essentiel dans la stabilité des édifices moléculaires. Il est donc primordial de mettre en œuvre une méthode efficace (précise et rapide) pour évaluer ces intégrales.

Comme nous l'avons décrit précédemment, la principale difficulté avec les intégrales impliquant l'opérateur de Coulomb est le problème de la séparation des variables. C'est

pourquoi, à l'exception de l'intégrale coulombienne monocentrique qui sera développée directement sur STO, pour toutes les intégrales biélectroniques, nous utiliserons la méthode de la transformée de Fourier des fonctions B .

4.3.1 Définition générale :

Les calculs de type Hartree-Fock font apparaître deux types d'intégrales biélectroniques :

- les intégrales de Coulomb que nous noterons selon l'usage :

$$\mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{AB}, \vec{AD}, \vec{DC}),$$

- les intégrales d'échange notées :

$$\mathcal{K}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{AB}, \vec{AD}, \vec{DC}).$$

Selon la position relative des noyaux atomiques A , B , C et D , on définit :

- l'intégrale coulombienne monocentrique ($A = B = C = D$) :

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{0}, \vec{0}, \vec{0}) &= \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_1)]^* \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_1) \\ &\quad \times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} [\chi_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r}_2)]^* \chi_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (4.78)$$

Afin d'alléger l'écriture, dans la suite nous la noterons $\mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{0})$.

- L'intégrale coulombienne bicentrique ($A = B$ et $C = D$) :

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{0}, \vec{AD}, \vec{0}) &= \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_1)]^* \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_1) \\ &\quad \times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \vec{AD}|} [\chi_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r}_2)]^* \chi_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Puisqu'il n'y a pas de confusion possible avec une autre intégrale, nous la noterons :

$$\mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{AD}).$$

- L'intégrale d'échange bicentrique :

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{AB}, \vec{0}, \vec{AB}) &= \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_1)]^* \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_1 - \vec{AB}) \\ &\quad \times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} [\chi_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r}_2 - \vec{AB})]^* \chi_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (4.80)$$

- L'intégrale coulombienne tricentrique :

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{0}, \vec{AD}, \vec{DC}) &= \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_1)]^* \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_1) \\ &\times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \vec{AD}|} [\chi_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r}_2 - \vec{DC})]^* \chi_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (4.81)$$

On la notera $\mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{AD}, \vec{DC})$.

- L'intégrale tricentrique d'échange :

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{AB}, \vec{0}, \vec{AC}) &= \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_1)]^* \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_1 - \vec{AB}) \\ &\times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} [\chi_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r}_2 - \vec{AC})]^* \chi_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (4.82)$$

- L'intégrale hybride :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{0}, \vec{AD}, -\vec{AD}) &= \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_1)]^* \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_1) \\ &\times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \vec{AD}|} [\chi_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r}_2 + \vec{AD})]^* \chi_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (4.83)$$

Dans la suite, cette intégrale à mi-chemin entre intégrale coulombienne et intégrale d'échange sera notée : $\mathcal{H}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{AD})$.

- L'intégrale tétracentrique :

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{AB}, \vec{AD}, \vec{DC}) &= \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_1)]^* \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_1 - \vec{AB}) \\ &\times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \vec{AD}|} [\chi_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r}_2 - \vec{DC})]^* \chi_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (4.84)$$

Cette dernière intégrale peut-être de Coulomb ou d'échange. Selon la notation la plus souvent rencontrée dans la littérature, nous parlerons d'intégrale tétracentrique coulombienne et nous la noterons : $\mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{AB}, \vec{AD}, \vec{DC})$.

4.3.2 L'intégrale coulombienne monocentrique :

Cette intégrale possède une forme analytique simple sur STO dont l'évaluation ne pose pas de problème particulier. D'après (4.1) et en utilisant (4.13) et (4.39), nous arrivons

à :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{0}) &= \prod_{i=1}^4 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i) \\
 &\times \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} r_1^{n_1+n_2-2} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r_1} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} r_2^{n_3+n_4-2} e^{-(\zeta_3+\zeta_4)r_2} \\
 &\times [Y_{l_1}^{m_1}(\theta_{\vec{r}_1}, \varphi_{\vec{r}_1})]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta_{\vec{r}_1}, \varphi_{\vec{r}_1}) [Y_{l_3}^{m_3}(\theta_{\vec{r}_2}, \varphi_{\vec{r}_2})]^* Y_{l_4}^{m_4}(\theta_{\vec{r}_2}, \varphi_{\vec{r}_2}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
 &= \prod_{i=1}^4 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i) \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \\
 &\times \sum_{l_{12}=l_{12min}, 2}^{l_1+l_2} \langle l_1, m_1 | l_2, m_2 | l_{12}, m_1 - m_2 \rangle \sum_{l_{34}=l_{34min}, 2}^{l_3+l_4} \langle l_4, m_4 | l_3, m_3 | l_{34}, m_4 - m_3 \rangle \\
 &\times \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} r_1^{n_1+n_2-2} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r_1} \frac{r_{\leq}^l}{r_{>}^{l+1}} r_2^{n_3+n_4-2} e^{-(\zeta_3+\zeta_4)r_2} [Y_{l_{12}}^{m_1-m_2}(\theta_{\vec{r}_1}, \varphi_{\vec{r}_1})]^* \\
 &\times Y_l^m(\theta_{\vec{r}_1}, \varphi_{\vec{r}_1}) [Y_l^m(\theta_{\vec{r}_2}, \varphi_{\vec{r}_2})]^* Y_{l_{34}}^{m_4-m_3}(\theta_{\vec{r}_2}, \varphi_{\vec{r}_2}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \tag{4.85}
 \end{aligned}$$

Les propriétés d'orthogonalité des harmoniques sphériques impliquent :

$$l = l_{12} = l_{34}, \tag{4.86}$$

$$m = m_1 - m_2 = m_4 - m_3. \tag{4.87}$$

De plus, les conditions de non nullité des coefficients de Gaunt (4.13) donnent :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 (l_1 + l_2 + l_3 + l_4) \text{ pair,} \\
 m = m_1 - m_2 = m_4 - m_3, \\
 l_{max} = \min(l_1 + l_2, l_3 + l_4), \\
 l_{min} = \max(l_{12min}, l_{34min}).
 \end{array} \right. \tag{4.88}$$

Ainsi, dans l'équation (4.85), les sommes sur l_{12} , l_{34} et les sommes infinies sur l et m se réduisent en une seule somme dont les bornes sont données par (4.13) et (4.88) :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{0}) &= \prod_{i=1}^4 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i) \sum_{l=l_{min}, 2}^{l_{max}} \frac{4\pi}{2l+1} \langle l_1, m_1 | l_2, m_2 | l, m \rangle \langle l_4, m_4 | l_3, m_3 | l, m \rangle \\
 &\times \int_{r_1=0}^{+\infty} r_1^{n_1+n_2} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r_1} \left\{ \frac{1}{r_1^{l+1}} \times \int_{r_2=0}^{r_1} r_2^{n_3+n_4+l} e^{-(\zeta_3+\zeta_4)r_2} dr_2 \right. \\
 &\quad \left. + r_1^{l+1} \times \int_{r_2=r_1}^{+\infty} r_2^{n_3+n_4-l-1} e^{-(\zeta_3+\zeta_4)r_2} dr_2 \right\}. \tag{4.89}
 \end{aligned}$$

Nous utilisons les résultats (4.27) et (4.28) pour écrire :

$$\begin{aligned}
 I_{inf}(r_1) &= \int_{r_2=0}^{r_1} r_2^{n_3+n_4+l} e^{-(\zeta_3+\zeta_4)r_2} dr_2 \\
 &= \frac{(n_3+n_4+l)!}{(\zeta_3+\zeta_4)^{n_3+n_4+l+1}} - \sum_{i=0}^{n_3+n_4+l} \frac{(n_3+n_4+l)!}{(n_3+n_4+l-i)!} \frac{r_1^{n_3+n_4+l-i} e^{-(\zeta_3+\zeta_4)r_1}}{(\zeta_3+\zeta_4)^{i+1}} \quad (4.90)
 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
 I_{sup}(r_1) &= \int_{r_2=r_1}^{+\infty} r_2^{n_3+n_4-l-1} e^{-(\zeta_3+\zeta_4)r_2} dr_2 \\
 &= \sum_{i=0}^{n_3+n_4-l-1} \frac{(n_3+n_4-l-1)!}{(n_3+n_4-l-1-i)!} \frac{r_1^{n_3+n_4-l-1-i} e^{-(\zeta_3+\zeta_4)r_1}}{(\zeta_3+\zeta_4)^{i+1}}. \quad (4.91)
 \end{aligned}$$

Finalement, en introduisant (4.90) et (4.91) dans (4.89), puis en utilisant (4.26), nous obtenons l'expression analytique de l'intégrale coulombienne monocentrique sur STO :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{0}) &= \prod_{i=1}^4 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i) \\
 &\times \sum_{l=l_{min,2}}^{l_{max}} \frac{4\pi}{2l+1} \langle l_1, m_1 | l_2, m_2 | l, m \rangle \langle l_4, m_4 | l_3, m_3 | l, m \rangle \\
 &\times \left\{ \frac{(n_3+n_4+l)!}{(\zeta_3+\zeta_4)^{n_3+n_4+l+1}} \frac{(n_1+n_2-l-1)!}{(\zeta_1+\zeta_2)^{n_1+n_2-l}} \right. \\
 &\quad + \sum_{i=0}^{n_3+n_4-l-1} \left[\frac{(n_3+n_4-l-1)!(n_1+n_2+n_3+n_4-1-i)!}{(n_3+n_4-l-1-i)! (\zeta_3+\zeta_4)^{i+1} \zeta_s^{n_1+n_2+n_3+n_4-i}} \right] \\
 &\quad \left. - \sum_{i=0}^{n_3+n_4+l} \left[\frac{(n_3+n_4+l)!(n_1+n_2+n_3+n_4-1-i)!}{(n_3+n_4+l-i)! (\zeta_3+\zeta_4)^{i+1} \zeta_s^{n_1+n_2+n_3+n_4-i}} \right] \right\}, \quad (4.92)
 \end{aligned}$$

où $\zeta_s = \zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 + \zeta_4$.

4.3.3 L'intégrale coulombienne bicentrique :

L'intégrale coulombienne bicentrique est le résultat de l'interaction de deux densités électroniques à distributions monocentriques, portées par deux atomes différents. Pour résoudre analytiquement cette intégrale, nous utilisons le fait que le produit de deux orbitales de Slater sur un centre donne une combinaison linéaire d'orbitales de type Slater

sur ce centre :

$$\begin{aligned}
 [\tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})]^* \tilde{\chi}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}) &= \sum_{l=l_{min}, 2}^{l_1+l_2} \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle \tilde{\chi}_{n_1+n_2-1, l}^{m_2-m_1}(\zeta_s, \vec{r}) \\
 &= \sum_{l=l_{min}, 2}^{l_1+l_2} \langle l_1, m_1 | l_2, m_2 | l, m_1 - m_2 \rangle [\tilde{\chi}_{n_1+n_2-1, l}^{m_1-m_2}(\zeta_s, \vec{r})]^*, \quad (4.93)
 \end{aligned}$$

avec $\zeta_s = \zeta_1 + \zeta_2$ et l_{min} donné par (4.13).

Ensuite, nous développons les orbitales atomiques de Slater en fonctions B :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{AD}) &= \mathcal{C}_{\mathcal{N}} \sum_{l=l_{min}, 2}^{l_1+l_2} \langle l_1, m_1 | l_2, m_2 | l, m \rangle \sum_{l'=l'_{min}, 2}^{l_3+l_4} \langle l_4, m_4 | l_3, m_3 | l', m' \rangle \\
 &\times \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} [\tilde{\chi}_{n, l}^m(\zeta_s, \vec{r}_1)]^* \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \vec{AD}|} \tilde{\chi}_{n', l'}^{m'}(\zeta'_s, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
 &= \mathcal{C}_{\mathcal{N}} \sum_{l=l_{min}, 2}^{l_1+l_2} \langle l_1, m_1 | l_2, m_2 | l, m \rangle \sum_{l'=l'_{min}, 2}^{l_3+l_4} \langle l_4, m_4 | l_3, m_3 | l', m' \rangle \\
 &\times \sum_{p'=p'_{min}}^{n'-l'} \frac{(-1)^{n'-l'-p'} (n'-l')! 2^{l'+p'} (l'+p')!}{(2p'-n'+l')! (2n'-2l'-2p')!} \\
 &\times \sum_{p=p_{min}}^{n-l} \frac{(-1)^{n-l-p} (n-l)! 2^{l+p} (l+p)!}{(2p-n+l)! (2n-2l-2p)!} \tilde{\mathcal{J}}_{p l m}^{p' l' m'}(\zeta_s, \zeta'_s, \vec{AD}), \quad (4.94)
 \end{aligned}$$

où nous avons posé : $\mathcal{C}_{\mathcal{N}} = \prod_{i=1}^4 \mathcal{N}(\zeta_i, n_i)$, $n = (n_1 + n_2 - 1)$, $n' = (n_3 + n_4 - 1)$, $m = (m_1 - m_2)$, $m' = (m_4 - m_3)$, $\zeta_s = (\zeta_1 + \zeta_2)$, $\zeta'_s = (\zeta_3 + \zeta_4)$ et avec l_{min} et l'_{min} donnés par (4.13).

L'intégrale coulombienne bicentrique se décompose en intégrales élémentaires sur fonctions B . On distingue plusieurs cas en fonction des valeurs relatives de ζ_s et ζ'_s [99] :

- si $\zeta_s = \zeta'_s$:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathcal{J}}_{n l m}^{n' l' m'}(\zeta_s, \zeta_s, \vec{AD}) &= (-1)^{l'} \frac{4\pi}{\zeta_s^3} \sum_{L=L_{min}, 2}^{l+l'} \langle l' m' | l m | L (m' - m) \rangle \\
 &\times \sum_{t=0}^{\Delta L} (-1)^t \binom{\Delta L}{t} \tilde{A}_{n+n'+l+l'-L-t+1, L}^{m'-m}(\zeta_s, \vec{AD}) \quad (4.95)
 \end{aligned}$$

avec $\Delta L = (l + l' - L)/2$ et où $\tilde{A}_{n+n'+l+l'-L-t+1, L}^{m'-m}(\zeta_s, \vec{AD})$ représente l'intégrale

d'attraction nucléaire bicentrique développée sur fonctions B :

$$\tilde{A}_{n,l}^m(\zeta, \vec{R}) = \frac{4\pi}{\zeta^2} \left[(2l-1)!! \frac{Y_l^m(\theta_{\vec{R}}, \varphi_{\vec{R}})}{|\vec{R}|^{l+1}} - \sum_{v=0}^{n+l} B_{v-l,l}^m(\zeta, \vec{R}) \right]. \quad (4.96)$$

De plus, lorsque $\zeta_s = \zeta'_s$, l'intégrale coulombienne bicentrique possède une relation de récurrence :

$$\tilde{\mathcal{J}}_{nlm}^{n'l'm'}(\zeta_s, \zeta_s, \vec{AD}) = \tilde{\mathcal{J}}_{n+1lm}^{n'l'm'}(\zeta_s, \zeta_s, \vec{AD}) + \frac{4\pi}{\zeta_s^2} \tilde{S}_{n+\nu,l,m}^{n',l',m'}(\zeta_s, \zeta_s, \vec{AD}). \quad (4.97)$$

- si $\zeta_s \neq \zeta'_s$:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{J}}_{nlm}^{n'l'm'}(\zeta_s, \zeta'_s, \vec{AD}) &= \frac{\zeta_s^{2n+l-1} \zeta_s'^{2n'+l'-1}}{[(\zeta_s^2 + \zeta_s'^2)/2]^{n+n'+(l+l')/2-1}} \\ &\times \sum_{\nu=0}^{+\infty} \frac{(n+n'+l+l'+2)_\nu}{\nu!} \times {}_2F_1(-\nu, n+l+1; n+n'+l+l'+2; 2) \\ &\times \left(\frac{\zeta_s^2 - \zeta_s'^2}{\zeta_s^2 + \zeta_s'^2} \right)^\nu \tilde{\mathcal{J}}_{n+\nu lm}^{n'l'm'} \left(\left[(\zeta_s^2 + \zeta_s'^2)/2 \right]^{1/2}, \left[(\zeta_s^2 + \zeta_s'^2)/2 \right]^{1/2}, \vec{AD} \right). \end{aligned} \quad (4.98)$$

L'évaluation des termes de la série infinie de (4.98) pourra aisément être réalisée au moyen de la relation de récurrence (4.97).

Dans [145], nous avons montré que ces intégrales peuvent être évaluées au moyen de l'expression :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{J}}_{n_1,l_1,m_1}^{n_2,l_2,m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{R}) &= 4\pi \int_{\vec{k}} \frac{e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{|\vec{k}|^2} \left[\overline{B}_{n_1,l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{k}) \right]^* \overline{B}_{n_2,l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{k}) d\vec{k} \\ &= 32\pi (-1)^{l_1} \zeta_1^{2n_1+l_1-1} \zeta_2^{2n_2+l_2-1} \\ &\times \sum_{\lambda=\lambda_{\min}, 2}^{l_1+l_2} (-1)^{(l_1+l_2\lambda)/2} \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | \lambda, m_2 - m_1 \rangle Y_\lambda^{m_2-m_1}(\theta_{\vec{R}}, \varphi_{\vec{R}}) \\ &\times \int_{x=0}^{+\infty} \frac{x^{l_1+l_2}}{(\zeta_1^2 + x^2)^{n_1+l_1+1} (\zeta_2^2 + x^2)^{n_2+l_2+1}} j_\lambda(Rx) dx. \end{aligned} \quad (4.99)$$

Cette expression est du même type que celle établie pour l'intégrale de recouvrement. Il n'est pas nécessaire de distinguer les cas en fonction des valeurs relatives des exposants de Slater des orbitales. De même que pour les intégrales de recouvrement, nous avons montré que l'utilisation des accélérateurs de la convergence permet d'importants gains de temps de calcul. Dans la suite, l'intégrale semi-infinie qui apparaît dans (4.99) sera notée $\tilde{\mathcal{J}}$.

4.3.4 L'intégrale coulombienne tricentrique :

Cette intégrale est l'une des intégrales moléculaires les plus difficiles à évaluer. L'obtention de son expression analytique sur STO est facilitée par l'utilisation des fonctions B et de la méthode de la transformée de Fourier. En développant les orbitales atomiques de Slater selon (4.3), l'équation (4.81) se décompose en intégrales élémentaires du type :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{J}}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\overrightarrow{AD}, \overrightarrow{DC}) &= \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} [B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_1)]^* B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_1) \\ &\times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \overrightarrow{AD}|} [B_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r}_2 - \overrightarrow{DC})]^* B_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (4.100)$$

En introduisant la représentation de Fourier de l'opérateur de Coulomb [Eq. (4.40)] dans l'équation (4.100), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{J}}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\overrightarrow{AD}, \overrightarrow{DC}) &= \frac{1}{2\pi^2} \int_{\vec{x}} \frac{e^{i\vec{x} \cdot \overrightarrow{AD}}}{x^2} \langle B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_1) | e^{-i\vec{x} \cdot \vec{r}_1} | B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_1) \rangle_{\vec{r}_1} \\ &\times \langle B_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r}_2 - \overrightarrow{DC}) | e^{i\vec{x} \cdot \vec{r}_2} | B_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}_2) \rangle_{\vec{r}_2} d\vec{x} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int_{\vec{x}} \frac{e^{i\vec{x} \cdot \overrightarrow{AD}}}{x^2} J_1(\vec{x}) \times J_2(\vec{x}) d\vec{x}, \end{aligned} \quad (4.101)$$

avec :

$$J_1(\vec{x}) = \int_{\vec{r}} e^{-i\vec{x} \cdot \vec{r}} [B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})]^* B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}) d\vec{r} \quad (4.102)$$

et

$$J_2(\vec{x}) = \int_{\vec{r}} e^{i\vec{x} \cdot \vec{r}} [B_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r} - \overrightarrow{DC})]^* B_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.103)$$

La première étape consiste à développer l'intégrande de J_1 afin de faire apparaître les parties radiales et angulaires. Pour cela, on utilise le développement en ondes planes de Rayleigh de l'exponentielle complexe (4.36) et la relation donnant l'expression du produit de deux fonctions de Bessel réduites (4.21). Après quelques manipulations algébriques et en utilisant les conditions de non nullité des coefficients de Gaunt (4.13), nous obtenons :

$$J_1(\vec{x}) = 4\pi \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \times \frac{\zeta_1^{l_1} \zeta_2^{l_2}}{2^{2(n_1+n_2)+l_1+l_2} (n_1+l_1)! (n_2+l_2)!}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \sum_{l=l_{\min,2}}^{l_1+l_2} (-i)^l \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle Y_l^{m_2-m_1}(\theta_{\vec{x}}, \varphi_{\vec{x}}) \\
 & \times \sum_{k=2}^{n_1+n_2} \sum_{j=\max(1, k-n_1)}^{\min(n_2, k-1)} 2^k \times \frac{(2n_1 - k + j - 1)! (2n_2 - j - 1)! \zeta_1^{k-j-1} \zeta_2^{j-1}}{(k-j-1)! (n_1 - k + j)! (j-1)! (n_2 - j)!} \\
 & \times \int_{r=0}^{+\infty} r^{(l_1+l_2+k+1/2)-1} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r} J_{l+1/2}(r.x) dr. \tag{4.104}
 \end{aligned}$$

Nous posons :

$$\tilde{J}_1(x) = \int_{r=0}^{+\infty} r^{(l_1+l_2+k+1/2)-1} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r} J_{l+1/2}(r.x) dr. \tag{4.105}$$

Cette intégrale possède une expression analytique [139] :

$$\begin{aligned}
 \tilde{J}_1(x) &= \left(\frac{x}{2}\right)^{l+1/2} \frac{\Gamma(k+l_1+l_2+l+1)}{\Gamma(l+3/2) \zeta_s^{l+1}} \times \left(\frac{\zeta_s}{\zeta_s^2+x^2}\right)^{l_1+l_2+k} \\
 & \times \sum_{r=0}^{r_{\max}} (-1)^r \frac{\left(\frac{(l-k-l_1-l_2+1)/2}{r}\right)_r \left(\frac{(l-k-l_1-l_2+2)/2}{r}\right)_r}{r! (l+3/2)_r \zeta_s^{2r}} x^{2r}, \tag{4.106}
 \end{aligned}$$

avec $r_{\max} = (l_1 + l_2 + k - l - 1)/2$ et $\zeta_s = \zeta_1 + \zeta_2$.

En remplaçant $\tilde{J}_1(x)$ par (4.106) dans (4.104) et en utilisant (4.32), nous arrivons à :

$$\begin{aligned}
 J_1(\vec{x}) &= 4\pi \frac{\zeta_1^{l_1} \zeta_2^{l_2} \zeta_s^{l_1+l_2}}{2^{2(n_1+n_2)+l_1+l_2} (n_1+l_1)! (n_2+l_2)!} \times (\zeta_s^2 + x^2)^{-(l_1+l_2)} \\
 & \times \sum_{l=l_{\min,2}}^{l_1+l_2} (-i)^l \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle x^l Y_l^{m_2-m_1}(\theta_{\vec{x}}, \varphi_{\vec{x}}) \\
 & \times \sum_{k=2}^{n_1+n_2} (l_1 + l_2 + l + k)! \frac{(l+1)!}{(2l+2)!} \left(\frac{2}{\zeta_s}\right)^{l+1} \left(\frac{2\zeta_s}{\zeta_s^2+x^2}\right)^k \\
 & \times \sum_{j=\max(1, k-n_1)}^{\min(n_2, k-1)} \frac{(2n_1 - k + j - 1)! (2n_2 - j - 1)! \zeta_1^{k-j-1} \zeta_2^{j-1}}{(k-j-1)! (n_1 - k + j)! (j-1)! (n_2 - j)!} \\
 & \times \sum_{r=0}^{r_{\max}} (-1)^r \frac{\left(\frac{(l-k-l_1-l_2+1)/2}{r}\right)_r \left(\frac{(l-k-l_1-l_2+2)/2}{r}\right)_r}{r! (l+3/2)_r \zeta_s^{2r}} x^{2r} \tag{4.107}
 \end{aligned}$$

La seconde étape consiste à développer $J_2(x)$. D'après (4.42), on a :

$$\begin{aligned}
 J_2(x) &= \left\langle B_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}) \left| e^{-i\vec{x}\cdot\vec{r}} \right| B_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r} - \overrightarrow{DC}) \right\rangle_{\vec{r}}^* \\
 &= (4\pi)^3 (2l_4 + 1)!! (2l_3 + 1)!! \frac{(n_4 + l_4 + n_3 + l_3 + 1)!}{(n_4 + l_4)! (n_3 + l_3)!}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \sum_{l'_3=0}^{l_3} \sum_{m'_3=\mu_{3min}}^{\mu_{3max}} (i)^{l_3+l'_3} \frac{\langle l_3, m_3 | l'_3, m'_3 | l_3 - l'_3, m_3 - m'_3 \rangle}{(2l'_3 + 1)!! [2(l_3 - l'_3) + 1]!!} \zeta_3^{2n_3+l_3-1} \\
 & \times \sum_{l'_4=0}^{l_4} \sum_{m'_4=\mu_{4min}}^{\mu_{4max}} (i)^{l_4+l'_4} \frac{\langle l_4, m_4 | l'_4, m'_4 | l_4 - l'_4, m_4 - m'_4 \rangle}{(2l'_4 + 1)!! [2(l_4 - l'_4) + 1]!!} \zeta_4^{2n_4+l_4-1} \\
 & \times \sum_{l'=l'_{min,2}}^{l'_4+l'_3} (-1)^{l'_4} \langle l'_3, m'_3 | l'_4, m'_4 | l', m'_3 - m'_4 \rangle |\overrightarrow{DC}|^{l'} \left[Y_{l'}^{m'_3-m'_4}(\theta_{\overrightarrow{DC}}, \varphi_{\overrightarrow{DC}}) \right]^* \\
 & \times \sum_{l_{34}=l_{34min,2}}^{l_4-l'_4+l_3-l'_3} \langle l_3 - l'_3, m_3 - m'_3 | l_4 - l'_4, m_4 - m'_4 | l_{34}, m_{34} \rangle \left[Y_{l_{34}}^{m_{34}}(\theta_{\vec{x}}, \varphi_{\vec{x}}) \right]^* \\
 & \times \sum_{j=0}^{\Delta l} \binom{\Delta l}{j} \frac{(-1)^j}{2^{n_4+n_3+l_4+l_3-j+1} (n_4 + n_3 + l_4 + l_3 - j + 1)!} x^{l_4-l'_4+l_3-l'_3} \\
 & \times \int_{\alpha=0}^1 \alpha^{n_3+l_3+l_4-l'_4} (1-\alpha)^{n_4+l_4+l_3-l'_3} \frac{\hat{k}_\nu \left[\gamma(\alpha, x) | \overrightarrow{DC} \right]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}} e^{-i(1-\alpha)\vec{x} \cdot \overrightarrow{DC}} d\alpha, \tag{4.108}
 \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \mu_{i_{min}} &= \max(-l'_i, m_i - l_i + l'_i) \text{ et } \mu_{i_{max}} = \min(l'_i, m_i + l_i - l'_i) \text{ pour } i = 3, 4 \\
 l'_{min} \text{ et } l_{34min} &\text{ sont donnés par (4.13)} \\
 m_{34} &= (m_3 - m'_3) - (m_4 - m'_4) \text{ et } \Delta l = (l'_3 + l'_4 - l')/2 \\
 n_\gamma &= 2(n_3 + n_4 + l_3 + l_4) - (l'_3 + l'_4 + l') + 1 \\
 \nu &= n_3 + n_4 + l_3 + l_4 - l' - j + \frac{1}{2} \\
 \gamma(\alpha, x) &= [(1-\alpha)\zeta_4^2 + \alpha\zeta_3^2 + \alpha(1-\alpha)x^2]^{\frac{1}{2}}. \tag{4.109}
 \end{aligned}$$

Finalement, en identifiant (4.107) et (4.108) dans (4.101), puis en utilisant (4.12) et (4.36), nous obtenons l'expression de l'intégrale coulombienne tricentrique :

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathcal{J}}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\overrightarrow{AD}, \overrightarrow{DC}) &= 8(4\pi)^3 \frac{\zeta_1^{l_1-1} \zeta_2^{l_2-1} \zeta_3^{2n_3+l_3-1} \zeta_4^{2n_4+l_4-1} \zeta_s^{l_1+l_2-1}}{2^{2(n_1+n_2)+l_1+l_2+n_3+n_4+l_3+l_4}} \\
 & \times \frac{(2l_3 + 1)!! (2l_4 + 1)!! (n_3 + n_4 + l_3 + l_4 + 1)!}{(n_1 + l_1)! (n_2 + l_2)! (n_3 + l_3)! (n_4 + l_4)!} \\
 & \times \sum_{l=l_{min,2}}^{l_1+l_2} (-i)^l \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle \frac{(l+1)!}{(2l+2)!} \left(\frac{2}{\zeta_s} \right)^l \\
 & \times \sum_{k=2}^{n_1+n_2} \left[\sum_{p=p_{min}}^{p_{max}} \frac{(2n_1 - k + p - 1)! (2n_2 - p - 1)! \zeta_1^{k-p} \zeta_2^p}{(k-p-1)! (n_1 - k + p)! (p-1)! (n_2 - p)!} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times (l_1 + l_2 + l + k)! (2\zeta_s)^k \sum_{r=0}^{r_{max}} (-1)^r \frac{\left(\frac{\eta}{2}\right)_r \left(\frac{\eta+1}{2}\right)_r}{r! (l + 3/2)_r \zeta_s^{2r}} \\
 & \times \sum_{l'_3=0}^{l_3} \sum_{m'_3=\mu_{3min}}^{\mu_{3max}} (i)^{l_3+l'_3} \frac{\langle l_3, m_3 | l'_3, m'_3 | l_3 - l'_3, m_3 - m'_3 \rangle}{(2l'_3 + 1)!! [2(l_3 - l'_3) + 1]!!} \\
 & \times \sum_{l'_4=0}^{l_4} \sum_{m'_4=\mu_{4min}}^{\mu_{4max}} (i)^{l_4+l'_4} \frac{\langle l_4, m_4 | l'_4, m'_4 | l_4 - l'_4, m_4 - m'_4 \rangle}{(2l'_4 + 1)!! [2(l_4 - l'_4) + 1]!!} \\
 & \times \sum_{l'=l'_{min,2}}^{l'_3+l'_4} (-1)^{l'_4+l'} \langle l'_4, m'_4 | l'_3, m'_3 | l', m'_4 - m'_3 \rangle |\overrightarrow{CD}|^{l'} Y_l^{m'_4-m'_3}(\theta_{\overrightarrow{CD}}, \varphi_{\overrightarrow{CD}}) \\
 & \times \sum_{l_{34}=l_{34min,2}}^{l_3-l'_3+l_4-l'_4} \langle l_3 - l'_3, m_3 - m'_3 | l_4 - l'_4, m_4 - m'_4 | l_{34}, m_{34} \rangle \\
 & \times \sum_{\lambda=\lambda_{min,2}}^{l+l_{34}} (-i)^\lambda \langle l, m_2 - m_1 | l_{34}, m_{34} | \lambda, \mu \rangle \\
 & \times \sum_{j=0}^{\Delta l} \binom{\Delta l}{j} \frac{(-2)^j}{(n_3 + n_4 + l_3 + l_4 - j + 1)!} \\
 & \times \int_{\alpha=0}^1 \alpha^{n_3+l_3+l_4-l'_4} (1-\alpha)^{n_4+l_4+l_3-l'_3} Y_\lambda^\mu(\theta_{\vec{v}}, \varphi_{\vec{v}}) \\
 & \times \left[\int_{x=0}^{+\infty} \frac{x^{n_x}}{(\zeta_s^2 + x^2)^{n_k}} \frac{\hat{k}_\nu [\gamma(\alpha, x) |\overrightarrow{CD}|]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}} j_\lambda(vx) dx \right] d\alpha. \tag{4.110}
 \end{aligned}$$

Dans cette dernière relation, nous avons posé :

$$\begin{aligned}
 p_{min} &= \max(1, k - n_1) \text{ et } p_{max} = \min(n_2, k - 1), \\
 \eta &= l - l_1 - l_2 - k + 1, r_{max} = -\eta/2 \text{ si } \eta \text{ est pair et } r_{max} = -(\eta + 1)/2 \text{ sinon,} \\
 \mu_{i_{min}} &= \max(-l'_i, m_i - l_i + l'_i) \text{ et } \mu_{i_{max}} = \min(l'_i, m_i + l_i - l'_i) \\
 m_{34} &= (m_3 - m'_3) - (m_4 - m'_4), \mu = m_2 - m_1 - m_{34} \text{ et } \Delta l = (l'_3 + l'_4 - l')/2, \\
 n_x &= l_3 - l'_3 + l_4 - l'_4 + l + 2r, n_k = l_1 + l_2 + k \text{ et } \zeta_s = \zeta_1 + \zeta_2, \\
 \nu &= n_3 + n_4 + l_3 + l_4 - l' - j + \frac{1}{2} \text{ et } n_\gamma = 2(n_3 + n_4 + l_3 + l_4) - (l'_3 + l'_4 + l') + 1, \\
 \gamma(\alpha, x) &= [\alpha\zeta_3^2 + (1-\alpha)\zeta_4^2 + \alpha(1-\alpha)x^2]^{\frac{1}{2}}, \\
 \vec{v} &= (1-\alpha)\overrightarrow{CD} - \overrightarrow{AD} \text{ et } v = |\vec{v}|. \tag{4.111}
 \end{aligned}$$

4.3.5 L'intégrale hybride :

Comme le montre les équations (4.81) et (4.83), l'intégrale hybride est ni plus ni moins qu'une intégrale tricentrique de Coulomb pour laquelle $\overrightarrow{DC} = \overrightarrow{DA}$. Le résultat est une intégrale bicentrique se décomposant en intégrales élémentaires sur fonctions B ayant pour expression :

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathcal{H}}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\overrightarrow{AD}) &= 8(4\pi)^3 \frac{\zeta_1^{l_1-1} \zeta_2^{l_2-1} \zeta_3^{2n_3+l_3-1} \zeta_4^{2n_4+l_4-1} \zeta_s^{l_1+l_2-1}}{2^{2(n_1+n_2)+l_1+l_2+n_3+n_4+l_3+l_4}} \\
 &\times \frac{(2l_3+1)!!(2l_4+1)!!(n_3+n_4+l_3+l_4+1)!}{(n_1+l_1)!(n_2+l_2)!(n_3+l_3)!(n_4+l_4)!} \\
 &\times \sum_{l=l_{min,2}}^{l_1+l_2} (-i)^l \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle \frac{(l+1)!}{(2l+2)!} \left(\frac{2}{\zeta_s}\right)^l \\
 &\times \sum_{k=2}^{n_1+n_2} \left[\sum_{p=p_{min}}^{p_{max}} \frac{(2n_1-k+p-1)!(2n_2-p-1)! \zeta_1^{k-p} \zeta_2^p}{(k-p-1)!(n_1-k+p)!(p-1)!(n_2-p)!} \right] \\
 &\times (l_1+l_2+l+k)! (2\zeta_s)^k \sum_{r=0}^{r_{max}} (-1)^r \frac{\left(\frac{\eta}{2}\right)_r \left(\frac{\eta+1}{2}\right)_r}{r! (l+3/2)_r \zeta_s^{2r}} \\
 &\times \sum_{l'_3=0}^{l_3} \sum_{m'_3=\mu_{3min}}^{\mu_{3max}} (i)^{l_3+l'_3} \frac{\langle l_3, m_3 | l'_3, m'_3 | l_3 - l'_3, m_3 - m'_3 \rangle}{(2l'_3+1)!! [2(l_3-l'_3)+1]!!} \\
 &\times \sum_{l'_4=0}^{l_4} \sum_{m'_4=\mu_{4min}}^{\mu_{4max}} (i)^{l_4+l'_4} \frac{\langle l_4, m_4 | l'_4, m'_4 | l_4 - l'_4, m_4 - m'_4 \rangle}{(2l'_4+1)!! [2(l_4-l'_4)+1]!!} \\
 &\times \sum_{l'=l'_{min,2}}^{l'_3+l'_4} (-1)^{l_4+l'} \langle l'_4, m'_4 | l'_3, m'_3 | l', m'_4 - m'_3 \rangle |\overrightarrow{AD}|^{l'} Y_\nu^{m'_4-m'_3}(\theta_{\overrightarrow{AD}}, \varphi_{\overrightarrow{AD}}) \\
 &\times \sum_{l_{34}=l_{34min,2}}^{l_3-l'_3+l_4-l'_4} \langle l_3 - l'_3, m_3 - m'_3 | l_4 - l'_4, m_4 - m'_4 | l_{34}, m_{34} \rangle \\
 &\times \sum_{\lambda=\lambda_{min,2}}^{l+l_{34}} (i)^\lambda \langle l, m_2 - m_1 | l_{34}, m_{34} | \lambda, \mu \rangle \\
 &\times \sum_{j=0}^{\Delta l} \binom{\Delta l}{j} \frac{(-2)^j}{(n_3+n_4+l_3+l_4-j+1)!} \\
 &\times \int_{\alpha=0}^1 \alpha^{n_3+l_3+l_4-l'_4} (1-\alpha)^{n_4+l_4+l_3-l'_3} Y_\lambda^\mu(\theta_{\vec{v}}, \varphi_{\vec{v}}) \\
 &\times \left[\int_{x=0}^{+\infty} \frac{x^{n_x}}{(\zeta_s^2+x^2)^{n_k}} \frac{\hat{k}_\nu [\gamma(\alpha, x) |\overrightarrow{AD}|]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}} j_\lambda(vx) dx \right] d\alpha
 \end{aligned} \tag{4.112}$$

avec $\vec{v} = \alpha \overrightarrow{AD}$, les autres variables étant définies dans (4.111).

Dans la suite, les intégrales semi-infinies qui apparaissent dans (4.110) et (4.112) seront notées respectivement $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha)$ et $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$. L'évaluation de ces intégrales posent de sérieux problèmes. Dans les chapitres suivants, nous présenterons des solutions mathématiques et algorithmiques spécifiques à ces intégrales [147, 149].

4.3.6 Les intégrales tétracentrique et d'échange :

Ces intégrales sont les plus compliquées de toutes les intégrales biélectroniques que nous rencontrons au niveau Hartree-Fock *ab initio*. Pour l'intégrale tétracentrique, la transformation de Fourier des fonctions B se révèle être un outil très efficace qui conduit rapidement à une expression analytique générale. Les intégrales d'échange à deux et trois centres se révèlent être des cas particuliers de l'intégrale tétracentrique lorsque certains centres sont confondus. Nous développerons donc dans un premier temps l'expression de l'intégrale biélectronique tétracentrique et nous expliquerons ensuite comment passer de celle-ci aux intégrales d'échanges à deux et trois centres.

Lorsqu'on développe les orbitales de Slater selon (4.3), on obtient les intégrales tétracentriques sur fonctions B :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{J}}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AD}, \overrightarrow{DC}) &= \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} [B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_1)]^* B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_1 - \overrightarrow{AB}) \\ &\times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \overrightarrow{AD}|} [B_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r}_2 - \overrightarrow{DC})]^* B_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (4.113)$$

En introduisant la représentation de Fourier de l'opérateur de Coulomb, on obtient :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{J}}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AD}, \overrightarrow{DC}) &= \int_{\vec{x}} \frac{e^{i\vec{x} \cdot \overrightarrow{AD}}}{2\pi^2 x^2} \left\langle B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_1) \left| e^{-i\vec{x} \cdot \vec{r}_1} \right| B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_1 - \overrightarrow{AB}) \right\rangle_{\vec{r}_1} \\ &\times \left\langle B_{n_4, l_4}^{m_4}(\zeta_4, \vec{r}_2) \left| e^{-i\vec{x} \cdot \vec{r}_2} \right| B_{n_3, l_3}^{m_3}(\zeta_3, \vec{r}_2 - \overrightarrow{DC}) \right\rangle_{\vec{r}_2}^* d\vec{x}. \end{aligned} \quad (4.114)$$

En utilisant la relation (4.42) et moyennant quelques manipulations algébriques, nous

obtenons l'expression de l'intégrale tétracentrique sur fonctions B :

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathcal{J}}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AD}, \overrightarrow{DC}) &= 8(4\pi^5)(2l_1 + 1)!!(2l_2 + 1)!!(2l_3 + 1)!!(2l_4 + 1)!! \\
 &\times \frac{(n_1 + n_2 + l_1 + l_2 + 1)!}{(n_1 + l_1)! (n_2 + l_2)!} \frac{(n_3 + n_4 + l_3 + l_4 + 1)!}{(n_3 + l_3)! (n_4 + l_4)!} \\
 &\times \sum_{l'_1=0}^{l_1} \sum_{m'_1=\mu_{1min}}^{\mu_{1max}} (-i)^{l_1+l'_1} \frac{\langle l_1, m_1 | l'_1, m'_1 | l_1 - l'_1, m_1 - m'_1 \rangle}{(2l'_1 + 1)!! [2(l_1 - l'_1) + 1]!!} \\
 &\times \sum_{l'_2=0}^{l_2} \sum_{m'_2=\mu_{2min}}^{\mu_{2max}} (-i)^{l_2+l'_2} \frac{\langle l_2, m_2 | l'_2, m'_2 | l_2 - l'_2, m_2 - m'_2 \rangle}{(2l'_2 + 1)!! [2(l_2 - l'_2) + 1]!!} \\
 &\times \sum_{l'_3=0}^{l_3} \sum_{m'_3=\mu_{3min}}^{\mu_{3max}} (i)^{l_3+l'_3} \frac{\langle l_3, m_3 | l'_3, m'_3 | l_3 - l'_3, m_3 - m'_3 \rangle}{(2l'_3 + 1)!! [2(l_3 - l'_3) + 1]!!} \\
 &\times \sum_{l'_4=0}^{l_4} \sum_{m'_4=\mu_{4min}}^{\mu_{4max}} (i)^{l_4+l'_4} \frac{\langle l_4, m_4 | l'_4, m'_4 | l_4 - l'_4, m_4 - m'_4 \rangle}{(2l'_4 + 1)!! [2(l_4 - l'_4) + 1]!!} \\
 &\times \sum_{l=l_{min,2}}^{l'_1+l'_2} (-1)^{l'_1} \langle l'_2, m'_2 | l'_1, m'_1 | l, m'_2 - m'_1 \rangle R_{12}^l Y_l^{m'_2 - m'_1}(\theta_{\vec{R}_{12}}, \varphi_{\vec{R}_{12}}) \\
 &\times \sum_{l'=l'_{min,2}}^{l'_3+l'_4} (-1)^{l'_4} \langle l'_4, m'_4 | l'_3, m'_3 | l', m'_4 - m'_3 \rangle R_{34}^{l'} Y_{l'}^{m'_4 - m'_3}(\theta_{\vec{R}_{34}}, \varphi_{\vec{R}_{34}}) \\
 &\times \sum_{l_{12}=l_{12min,2}}^{l_1-l'_1+l_2-l'_2} \langle l_2 - l'_2, m_2 - m'_2 | l_1 - l'_1, m_1 - m'_1 | l_{12}, m_{12} \rangle \\
 &\times \sum_{l_{34}=l_{34min,2}}^{l_4-l'_4+l_3-l'_3} \langle l_3 - l'_3, m_3 - m'_3 | l_4 - l'_4, m_4 - m'_4 | l_{34}, m_{34} \rangle \\
 &\times \sum_{\lambda=\lambda_{min,2}}^{l_{12}+l_{34}} (-i)^\lambda \langle l_{12}, m_{12} | l_{34}, m_{34} | \lambda, \mu \rangle \\
 &\times \sum_{j_{12}=0}^{\Delta l_{12}} \binom{\Delta l_{12}}{j_{12}} \frac{(-1)^{j_{12}} \zeta_1^{2n_1+l_1-1} \zeta_2^{2n_2+l_2-1}}{2^{n_1+n_2+l_1+l_2-j_{12}+1} (n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - j_{12} + 1)!} \\
 &\times \sum_{j_{34}=0}^{\Delta l_{34}} \binom{\Delta l_{34}}{j_{34}} \frac{(-2)^{j_{34}} \zeta_3^{2n_3+l_3-1} \zeta_4^{2n_4+l_4-1}}{2^{n_3+n_4+l_3+l_4-j_{34}+1} (n_3 + n_4 + l_3 + l_4 - j_{34} + 1)!} \\
 &\times \int_{\alpha=0}^1 \alpha^{n_2+l_2+l_1-l'_1} (1 - \alpha)^{n_1+l_1+l_2-l'_2} \\
 &\times \int_{\beta=0}^1 \beta^{n_3+l_3+l_4-l'_4} (1 - \beta)^{n_4+l_4+l_3-l'_3} Y_\lambda^\mu(\theta_{\vec{v}}, \varphi_{\vec{v}})
 \end{aligned}$$

$$\times \left[\int_{x=0}^{+\infty} x^{n_x} \frac{\hat{k}_{\nu_{12}}[\gamma_{12}(\alpha, x)R_{12}]}{[\gamma_{12}(\alpha, x)]^{n_{\gamma_{12}}}} \frac{\hat{k}_{\nu_{34}}[\gamma_{34}(\beta, x)R_{34}]}{[\gamma_{34}(\beta, x)]^{n_{\gamma_{34}}}} j_{\lambda}(v x) dx \right] d\beta d\alpha, \quad (4.115)$$

avec

$$\begin{aligned} \mu_{i_{min}} &= \max(-l'_i, m_i - l_i + l'_i) \text{ et} \\ \mu_{i_{max}} &= \min(l'_i, m_i + l_i - l'_i) \text{ pour } i = 1, 2, 3, 4, \\ l_{min}, l'_{min}, l_{12min}, l_{34min} \text{ et } \lambda_{min} &\text{ donnés par (4.13),} \\ m_{12} &= (m_2 - m'_2) - (m_1 - m'_1), \\ m_{34} &= (m_3 - m'_3) - (m_4 - m'_4) \text{ et } \mu = m_{12} - m_{34}, \\ \Delta l_{12} &= (l'_1 + l'_2 - l)/2 \text{ et } \Delta l_{34} = (l'_3 + l'_4 - l')/2, \\ \nu_{12} &= n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - l - j_{12} + \frac{1}{2}, \\ n_{\gamma_{12}} &= 2(n_1 + n_2 + l_1 + l_2) - (l'_1 + l'_2 + l) + 1, \\ \nu_{34} &= n_3 + n_4 + l_3 + l_4 - l' - j_{34} + \frac{1}{2}, \\ n_{\gamma_{34}} &= 2(n_3 + n_4 + l_3 + l_4) - (l'_3 + l'_4 + l') + 1, \\ \gamma_{12}(\alpha, x) &= [(1 - \alpha)\zeta_1^2 + \alpha\zeta_2^2 + \alpha(1 - \alpha)x^2]^{\frac{1}{2}}, \\ \gamma_{34}(\beta, x) &= [(1 - \beta)\zeta_3^2 + \beta\zeta_4^2 + \beta(1 - \beta)x^2]^{\frac{1}{2}}, \\ \vec{R}_{12} &= \vec{AB}, \vec{R}_{34} = \vec{DC} \text{ et } \vec{v} = (1 - \alpha)\vec{AB} - (1 - \beta)\vec{DC} - \vec{AD}, \\ R_{12} &= |\vec{R}_{12}|, R_{34} = |\vec{R}_{34}| \text{ et } v = |\vec{v}|. \end{aligned} \quad (4.116)$$

Dans la suite, l'intégrale semi-infinie qui apparaît dans (4.115) sera notée $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$. Les techniques performantes d'évaluation de cette intégrale ont été développées et seront présentées dans la suite de ce mémoire [147, 150].

Si dans (4.116) on pose $\vec{AD} = \vec{0}$ et $\vec{DC} = \vec{AB}$, alors on obtient immédiatement l'expression de l'intégrale d'échange bicentrique. De même si on pose $\vec{AD} = \vec{0}$ et $\vec{DC} = \vec{AC}$, on a l'intégrale tricentrique d'échange. On remarquera que, pour accroître les performances de l'algorithme de calculs de ces deux dernières intégrales, il est préférable de tenir compte de leurs particularités géométriques, et de coder séparément chacune d'elles.

4.4 Les intégrales d'ordres non nuls

Dans cette section, nous exposerons de façon détaillée chacune des intégrales spécifiques au tenseur d'écran magnétique nucléaire. Nous montrerons comment certaines de ces intégrales peuvent se ramener à des intégrales d'ordre zéro. Nous présenterons ensuite un développement analytique original, sur STO, des intégrales ne pouvant s'écrire sous la forme d'intégrales connues. **Ceci constitue l'un des principaux résultats de ce travail.**

4.4.1 Premier ordre par rapport au champ magnétique :

Comme nous l'avons montré au chapitre précédent, l'expression du tenseur d'écran magnétique nucléaire implique un certain nombre de termes du premier ordre par rapport au champ magnétique extérieur. Ces termes sont les intégrales de recouvrement d'ordre un, $S_{rs}^{1B\alpha}$, l'hamiltonien de cœur perturbé, $h_{rs}^{1B\alpha}$, et les intégrales biélectroniques du premier ordre, $g_{rstu}^{1B\alpha}$, donnés par les équations (3.37)-(3.39).

La résolution de ces intégrales est basée sur le développement suivant :

$$\begin{aligned} \Pi_{AB}^\alpha &= \left| (\vec{R}_A - \vec{R}_B) \wedge (\vec{r}_A + \vec{r}_B) \right|_\alpha \\ &= \begin{cases} Y_{AB} (z_A + z_B) - Z_{AB} (y_A + y_B) & \text{si } \alpha = 1 \\ Z_{AB} (x_A + x_B) - X_{AB} (z_A + z_B) & \text{si } \alpha = 2 \\ X_{AB} (y_A + y_B) - Y_{AB} (x_A + x_B) & \text{si } \alpha = 3, \end{cases} \end{aligned} \quad (4.117)$$

avec $X_{AB,\alpha} = X_{A,\alpha} - X_{B,\alpha}$ les composantes cartésiennes de $(\vec{R}_A - \vec{R}_B)$ et $(x_{A,\alpha} + x_{B,\alpha})$ celles de $(\vec{r}_A + \vec{r}_B)$, X_α et x_α représentent ici l'une des trois composantes cartésiennes X , Y ou Z (respectivement x , y ou z).

Par ailleurs $\vec{r} = \vec{r}_A + \vec{R}_A$ et $\vec{r} = \vec{r}_B + \vec{R}_B$, d'où $\vec{r}_B = \vec{r}_A + (\vec{R}_A - \vec{R}_B)$. Ainsi, Π_{AB}^α devient :

$$\Pi_{AB}^\alpha = \left| (\vec{R}_A - \vec{R}_B) \wedge \left[2\vec{r}_A + (\vec{R}_A - \vec{R}_B) \right] \right|_\alpha$$

$$\begin{aligned}
 &= 2 \left| (\vec{R}_A - \vec{R}_B) \wedge \vec{r}_A \right|_{\alpha} \\
 &= 2 \begin{cases} Y_{AB} z_A - Z_{AB} y_A & \text{si } \alpha = 1 \\ Z_{AB} x_A - X_{AB} z_A & \text{si } \alpha = 2 \\ X_{AB} y_A - Y_{AB} x_A & \text{si } \alpha = 3. \end{cases} \quad (4.118)
 \end{aligned}$$

Par conséquent, puisque les composantes de $(\vec{R}_A - \vec{R}_B)$ sont des constantes dans l'intégration, les intégrales à évaluer sont du type :

$$\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) | x_{A, \alpha} \widehat{O}p | \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \rangle \quad (4.119)$$

avec $\widehat{O}p = 1, \hat{h}$ ou \hat{g} , et avec $x_{A, \alpha} = x_A, y_A$ ou z_A .

En utilisant les relations de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques polaires :

$$\begin{cases} x = r \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ y = r \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ z = r \cos(\theta) \end{cases} \quad (4.120)$$

et la définition des harmoniques sphériques [Eq. 4.7 page 73], nous obtenons :

$$\begin{cases} x = r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_1^{-1}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) - Y_1^1(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})] \\ y = ir \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_1^{-1}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) + Y_1^1(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})] \\ z = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}). \end{cases} \quad (4.121)$$

Ce qui peut encore s'écrire :

$$x_{\alpha} = r \sum_{m=-1}^1 C_{\alpha}^m Y_1^m(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}). \quad (4.121')$$

Ainsi, l'équation (4.119) se décompose en intégrales du type :

$$\left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) \left| r_A Y_1^m(\theta_{\vec{r}_A}, \varphi_{\vec{r}_A}) \widehat{O}p \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \right\rangle \quad (4.122)$$

avec $m = -1, 0, 1$.

En utilisant la définition des orbitales atomiques de Slater [Eq. 4.1 page 72] et le théorème d'addition des harmoniques sphériques [Eq. 4.12 page 73], on peut montrer :

$$\begin{aligned}
 r Y_1^M(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) [\tilde{\chi}_{n,l}^m(\zeta, \vec{r})]^* &= \sum_{l'=l'_{min},2}^{l+1} \langle l m | 1M | l' m - M \rangle r^n e^{-\zeta r} [Y_{l'}^{m-M}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})]^* \\
 &= \sum_{l'=l'_{min},2}^{l+1} \langle l m | 1M | l' m - M \rangle [\tilde{\chi}_{n+1,l'}^{m-M}(\zeta, \vec{r})]^*. \tag{4.123}
 \end{aligned}$$

Ce qui conduit à l'expression des intégrales élémentaires à évaluer :

$$\begin{aligned}
 \left\langle \chi_{n_1,l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) \left| r_A Y_1^m(\theta_{\vec{r}_A}, \varphi_{\vec{r}_A}) \widehat{O}p \right| \chi_{n_2,l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \right\rangle &= \mathcal{N}(\zeta_1, n_1) \mathcal{N}(\zeta_2, n_2) \\
 \times \sum_{l'=l'_{min},2}^{l_1+1} \langle l_1 m_1 | 1m | l' m_1 - m \rangle &\left\langle \tilde{\chi}_{n_1+1,l'}^{m_1-m}(\zeta_1, \vec{r}_A) \left| \widehat{O}p \right| \tilde{\chi}_{n_2,l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \right\rangle. \tag{4.124}
 \end{aligned}$$

Dans un deuxième temps, on s'aperçoit que les termes monocentriques sont nuls pour $S_{AB}^{1B\alpha}$ et $g_{rstu}^{1B\alpha}$. En effet, lorsque les orbitales atomiques sont centrées sur le même atome $\Sigma_{AB}^\alpha = \left| \vec{R}_A \wedge \vec{R}_B \right|_\alpha$ et $\Pi_{AB}^\alpha = \left| (\vec{R}_A - \vec{R}_B) \wedge (r_A \vec{r}_A + r_B \vec{r}_B) \right|_\alpha$ s'annulent. Par conséquent, seuls les termes multicentriques sont à évaluer. Pour ces derniers, on voit que seules les intégrales impliquant Π_{AB}^α sont nouvelles. Effectivement, le premier terme de (3.37)-(3.39) fait apparaître des intégrales ayant été évaluées lors du calcul d'ordre zéro. L'équation (4.124) montre que les intégrales multicentriques contenant Π_{AB}^α peuvent être exprimées comme une combinaison linéaires d'intégrales d'ordre zéro. Le développement analytique de celles-ci a été présenté dans la section précédente. Pour obtenir l'intégrale désirée, il suffit de remplacer l'opérateur, $\widehat{O}p$, par son expression.

L'expression du hamiltonien de cœur d'ordre un, $\hat{h}^{1B\alpha}$, contient en plus l'une des composantes du moment cinétique orbital.

L'opérateur moment cinétique n'agit que sur la partie angulaire des orbitales atomiques. Il s'agit ici des harmoniques sphériques Y_l^m . Lorsque l'on choisit l'axe oz comme axe de quantification, l'harmonique sphérique Y_l^m est fonction propre de L_z avec la valeur propre associée m .

On définit les opérateurs d'échelle de montée et descente, L^+ et L^- , et leur action sur

les harmoniques sphériques :

$$L^+ = L_x + iL_y,$$

$$L^+ |Y_l^m\rangle = \begin{cases} \sqrt{(l-m)(l+m+1)} |Y_l^{m+1}\rangle & \text{si } m < l \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.125)$$

et

$$L^- = L_x - iL_y,$$

$$L^- |Y_l^m\rangle = \begin{cases} \sqrt{(l+m)(l-m+1)} |Y_l^{m-1}\rangle & \text{si } |m| < l \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (4.126)$$

On définit les opérateurs L_x et L_y à partir des équations (4.125) et (4.126) :

$$L_x = \frac{1}{2}(L^+ + L^-)$$

$$L_y = \frac{i}{2}(L^- - L^+). \quad (4.127)$$

On peut résumer l'action de \vec{L} sur une STO grâce à l'équation :

$$\left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) \left| \left| \vec{L}_B \right|_\alpha \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \right\rangle =$$

$$\begin{cases} \frac{1}{2} \left[\sqrt{(l_2 - m_2)(l_2 + m_2 + 1)} \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) | \chi_{n_2, l_2}^{m_2+1}(\zeta_2, \vec{r}_B) \rangle \right. \\ \quad \left. + \sqrt{(l_2 + m_2)(l_2 - m_2 + 1)} \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) | \chi_{n_2, l_2}^{m_2-1}(\zeta_2, \vec{r}_B) \rangle \right] & \text{si } \alpha = 1 \\ \frac{i}{2} \left[\sqrt{(l_2 + m_2)(l_2 - m_2 + 1)} \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) | \chi_{n_2, l_2}^{m_2-1}(\zeta_2, \vec{r}_B) \rangle \right. \\ \quad \left. - \sqrt{(l_2 - m_2)(l_2 + m_2 + 1)} \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) | \chi_{n_2, l_2}^{m_2+1}(\zeta_2, \vec{r}_B) \rangle \right] & \text{si } \alpha = 2 \\ m_2 \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) | \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \rangle & \text{si } \alpha = 3. \end{cases} \quad (4.128)$$

Ainsi les intégrales élémentaires nécessaires au calcul du troisième terme de $h^{1B\alpha}$ sont des combinaisons linéaires d'intégrales de recouvrement d'ordre zéro.

Les intégrales du premier ordre par rapport au champ magnétique, ne posent pas de problèmes mathématiques supplémentaires. Pour les évaluer, on pourra utiliser la même

approche que pour les intégrales d'ordre zéro présentées plus haut. En revanche, elles sont beaucoup plus nombreuses et la mise au point d'un algorithme performant, précis et rapide, et évitant les calculs redondants, est absolument nécessaire pour pouvoir envisager la réalisation d'un logiciel *ab initio*.

4.4.2 L'intégrale monoélectronique $h_{AB}^{1\mu_\alpha^N}$:

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent [Eq. (3.35) page 67], l'hamiltonien de cœur d'ordre un par rapport au moment magnétique nucléaire, μ^N , a pour expression :

$$h_{AB}^{1\mu_\alpha^N} = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial \mu_\alpha^N} \right)_{\vec{B}=\vec{0}, \{\vec{\mu}^M=\vec{0}\}} \right]_{AB} = \frac{1}{c} \left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{\vec{u}_\alpha \cdot \vec{L}_N}{r_N^3} \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \vec{AB}) \right\rangle, \quad (4.129)$$

avec $r_N = |\vec{r} - \vec{AN}|$ et $\vec{L}_N = -i \vec{r}_N \wedge \vec{\nabla}$.

L'intégrale $\mathcal{L}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\alpha, \vec{AB}, \vec{AN}) = \left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{\vec{u}_\alpha \cdot \vec{L}_N}{r_N^3} \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \vec{AB}) \right\rangle$ est probablement l'intégrale monoélectronique la plus difficile à évaluer. En effet, elle peut être tricentrique et l'opérateur qu'elle implique, contient un produit vectoriel, une division par $1/r_N^3$ et l'opérateur gradient ($\vec{\nabla}$) qui est un opérateur différentiel. Tout ceci complique fortement l'étude de cette intégrale, et son développement analytique est quelque peu long et délicat. Grâce à la méthode de la transformée de Fourier des fonctions B , nous avons pu proposer pour la première fois, un développement analytique de cette intégrale pour les cas multicentriques. Ce développement original est indispensable à la conception d'un logiciel *ab initio* pour l'évaluation des déplacements chimiques de RMN.

Le cas monocentrique :

Dans ce cas, comme nous l'avons fait jusqu'à présent, nous travaillerons directement sur STO. En utilisant les relations établies dans la section précédente pour le moment cinétique orbital, (4.128), il est facile de voir que l'intégrale $\mathcal{L}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\alpha, \vec{0}, \vec{0})$ a pour expression :

$$\mathcal{L}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\alpha, \vec{0}, \vec{0}) = \mathcal{N}(\zeta_1, n_1) \mathcal{N}(\zeta_2, n_2)$$

$$\times \begin{cases} \frac{1}{2} \left[\sqrt{(l_2 - m_2)(l_2 + m_2 + 1)} \langle \tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{1}{r^3} \right| \tilde{\chi}_{n_2, l_2}^{m_2+1}(\zeta_2, \vec{r}) \rangle \right. \\ \quad \left. + \sqrt{(l_2 + m_2)(l_2 - m_2 + 1)} \langle \tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{1}{r^3} \right| \tilde{\chi}_{n_2, l_2}^{m_2-1}(\zeta_2, \vec{r}) \rangle \right] & \text{si } \alpha = 1 \\ \\ \frac{i}{2} \left[\sqrt{(l_2 + m_2)(l_2 - m_2 + 1)} \langle \tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{1}{r^3} \right| \tilde{\chi}_{n_2, l_2}^{m_2-1}(\zeta_2, \vec{r}) \rangle \right. \\ \quad \left. - \sqrt{(l_2 - m_2)(l_2 + m_2 + 1)} \langle \tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{1}{r^3} \right| \tilde{\chi}_{n_2, l_2}^{m_2+1}(\zeta_2, \vec{r}) \rangle \right] & \text{si } \alpha = 2 \\ \\ m_2 \langle \tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{1}{r^3} \right| \tilde{\chi}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}) \rangle & \text{si } \alpha = 3. \end{cases} \quad (4.130)$$

Les conditions de non nullité de cette intégrale sont :

- $l_1 = l_2$ et $m_1 = m_2 \pm 1$ si $\alpha = 1$ ou 2 ; et $m_1 = m_2$ si $\alpha = 3$, pour le recouvrement,
- l_1 et $l_2 \geq 1$ pour le moment orbital. Ceci conduit à $(n_1 + n_2) \geq 4$.

Ainsi, les intégrales monocentriques contenues dans (4.130) sont de type Euler et ont pour expression :

$$\begin{aligned} \left\langle \tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{1}{r^3} \right| \tilde{\chi}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}) \right\rangle &= \int_{r=0}^{+\infty} r^{n_1+n_2-3} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r} dr \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2} \\ &= \frac{(n_1 + n_2 - 3)!}{(\zeta_1 + \zeta_2)^{n_1+n_2-2}} \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2}. \end{aligned} \quad (4.131)$$

Le cas tricentrique :

Dans ce cas, commençons par développer l'opérateur en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\vec{u}_\alpha \cdot \vec{L}_N}{r_N^3} = -i \frac{\left| (\vec{r} - \overrightarrow{AN}) \wedge \vec{\nabla} \right|_\alpha}{\left| \vec{r} - \overrightarrow{AN} \right|^3} = -i \begin{cases} \frac{y_N}{r_N^3} \frac{\partial}{\partial z} & - \frac{z_N}{r_N^3} \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{z_N}{r_N^3} \frac{\partial}{\partial x} & - \frac{x_N}{r_N^3} \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{x_N}{r_N^3} \frac{\partial}{\partial y} & - \frac{y_N}{r_N^3} \frac{\partial}{\partial x} \end{cases}, \quad (4.132)$$

ici x_N , y_N et z_N représentent l'une des trois composantes du vecteur $\vec{r}_N = \vec{r} - \overrightarrow{AN}$.

Dans la suite, afin de généraliser le développement à une composante quelconque de l'opérateur, nous noterons x_α l'une des coordonnées cartésiennes et $x_{\alpha+1}$ la coordonnée suivante obtenue par permutation circulaire. De même, $x_{N,\alpha}$ représentera l'une des composantes du vecteur \vec{r}_N .

Après développement des orbitales atomiques de Slater en fonctions B , nous obtenons les intégrales élémentaires sur lesquelles est construit l'opérateur :

$$\tilde{\mathcal{L}}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2} \left(\alpha, \overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AN} \right) = -i \left[L_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2} (\alpha, +) - L_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2} (\alpha + 1, -) \right], \quad (4.133)$$

où nous avons posé :

$$\begin{aligned} L_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2} (\alpha, \pm) &= \left\langle B_{n_1, l_1}^{m_1} (\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{x_{N, \alpha}}{r_N^3} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha \pm 1}} \right| B_{n_2, l_2}^{m_2} (\zeta_2, \overrightarrow{AB}) \right\rangle \\ &= \left\langle B_{n_1, l_1}^{m_1} (\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{\partial}{\partial x_{N, \alpha}} \left(-\frac{1}{r_N} \right) \frac{\partial}{\partial x_{\alpha \pm 1}} \right| B_{n_2, l_2}^{m_2} (\zeta_2, \overrightarrow{AB}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.134)$$

Soit f une fonction et g sa représentation dans la transformée de Fourier :

$$g(k) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{ikx} dx. \quad (4.135)$$

Nous posons :

$$g_1(k) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df(x)}{dx} e^{ikx} dx. \quad (4.136)$$

En intégrant par parties, nous obtenons :

$$g_1(k) = \left[f(x) \frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}} \right]_{-\infty}^{+\infty} - \frac{ik}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{ikx} dx. \quad (4.137)$$

Et, si $f(x)$ s'annule pour $x \rightarrow \pm\infty$:

$$g_1(k) = -ik g(k). \quad (4.138)$$

En posant $f(x, y, z) = \frac{1}{r}$, nous avons :

$$g(\vec{k}) = (2\pi)^{-3/2} \int_{\vec{r}} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r} d\vec{r} \quad (4.139)$$

et

$$g_{1, \alpha}(\vec{k}) = (2\pi)^{-3/2} \int_{\vec{r}} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \left(\frac{1}{r} \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (4.140)$$

En intégrant par parties, nous obtenons :

$$g_{1, \alpha}(\vec{k}) = (2\pi)^{-3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik_{\alpha+1}x_{\alpha+1}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik_{\alpha+2}x_{\alpha+2}} \left[\frac{e^{ik_{\alpha}x_{\alpha}}}{r} \right]_{x_{\alpha}=-\infty}^{+\infty} dx_{\alpha+1} dx_{\alpha+2}$$

$$- \frac{ik_\alpha}{(2\pi)^{3/2}} \int_{\vec{r}} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r} d\vec{r}. \quad (4.141)$$

Et, puisque $r = \sqrt{x_\alpha^2 + x_{\alpha+1}^2 + x_{\alpha+2}^2}$, le premier terme s'annule pour $x_\alpha \rightarrow \pm\infty$, et :

$$g_{1,\alpha}(\vec{k}) = -ik_\alpha g(\vec{k}). \quad (4.142)$$

En introduisant la représentation de Fourier de l'opérateur de Coulomb, (4.40), dans l'équation (4.142), nous arrivons à :

$$g_{1,\alpha}(\vec{k}) = -i\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{k_\alpha}{k^2}. \quad (4.143)$$

En identifiant la transformée de Fourier inverse de (4.143) dans (4.134), nous déduisons :

$$\begin{aligned} L_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\alpha, \pm) &= \frac{i}{2\pi^2} \int_{\vec{k}} \frac{k_\alpha e^{i\vec{k}\cdot\vec{A}\vec{N}}}{k^2} \\ &\times \left\langle B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha\pm 1}} \right| B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{A}\vec{B}) \right\rangle_{\vec{r}} d\vec{k}. \end{aligned} \quad (4.144)$$

Pour la suite du développement, nous devons déterminer l'expression analytique de :

$$\tilde{\mathcal{I}}_{\alpha\pm 1} = \left\langle B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha\pm 1}} \right| B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{A}\vec{B}) \right\rangle_{\vec{r}}.$$

Pour cela, nous rappelons le principe de la méthode de la transformée de Fourier appliquée aux intégrales moléculaires. Les propriétés du produit de convolution donnent [98] :

$$\begin{aligned} \left\langle f(\vec{r}) \left| e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right| g(\vec{r} - \vec{R}) \right\rangle_{\vec{r}} &= \int_{\vec{r}} f^*(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} g(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \\ &= (2\pi)^{-3/2} \int_{\vec{r}} \int_{\vec{q}} \bar{f}^*(\vec{q}) e^{-i(\vec{q}+\vec{k})\cdot\vec{r}} g(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{q} d\vec{r} \\ &= e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \int_{\vec{q}} \bar{f}^*(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \left[(2\pi)^{-3/2} \int_{\vec{r}} g(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{q}+\vec{k})\cdot(\vec{r}-\vec{R})} d\vec{r} \right] d\vec{q} \\ &= e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \int_{\vec{q}} \bar{f}^*(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \bar{g}(\vec{q} + \vec{k}) d\vec{q} \\ &= e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \left\langle \bar{f}(\vec{q}) \left| e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \right| \bar{g}(\vec{q} + \vec{k}) \right\rangle_{\vec{q}}. \end{aligned} \quad (4.145)$$

Nous posons $g(\vec{r} - \vec{R}) = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r} - \vec{A}\vec{B})$ et puisque les fonctions B sont des fonctions exponentiellement décroissantes (qui s'annulent pour $r \rightarrow \infty$), en utilisant (4.138), nous obtenons :

$$\bar{g}(\vec{q} + \vec{k}) = (2\pi)^{-3/2} \int_{\vec{r}} e^{-i(\vec{q}+\vec{k})\cdot(\vec{r}-\vec{A}\vec{B})} g(\vec{r} - \vec{A}\vec{B}) d\vec{r}$$

$$= i(q_\alpha + k_\alpha) \overline{B}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{q} + \vec{k}). \quad (4.146)$$

Finalement, nous arrivons à :

$$\begin{aligned} \tilde{I}_{\alpha \pm 1} &= ie^{-i\vec{k} \cdot \vec{A}\vec{B}} \left[k_{\alpha \pm 1} \left\langle \overline{B}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{q}) \left| e^{-i\vec{q} \cdot \vec{A}\vec{B}} \right| \overline{B}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{q} + \vec{k}) \right\rangle_{\vec{q}} \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \overline{B}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{q}) \left| q_{\alpha \pm 1} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{A}\vec{B}} \right| \overline{B}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{q} + \vec{k}) \right\rangle_{\vec{q}} \right] \\ &= i k_{\alpha \pm 1} \tilde{I}(\vec{k}) + i \tilde{I}_{\alpha \pm 1}(\vec{k}). \end{aligned} \quad (4.147)$$

Compte tenu de l'équation (4.145), il est facile de voir que le premier terme de (4.147) a pour expression (4.42). Le second terme quant à lui est nouveau et doit être développé analytiquement.

Nous utilisons la relation de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques polaires :

$$q_\alpha = \sum_{m=-1}^1 C_\alpha^m q Y_1^m(\theta_{\vec{q}}, \varphi_{\vec{q}}) \quad (4.148)$$

et l'équation (4.41) donnant la transformée de Fourier des fonctions B , pour écrire :

$$\begin{aligned} \left\langle \overline{B}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{q}) \left| q_\alpha e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \right| \overline{B}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{q} + \vec{x}) \right\rangle_{\vec{q}} &= (-1)^{l_2} (i)^{l_1 + l_2} \left(\frac{2}{\pi} \right) \zeta_1^{2n_1 + l_1 - 1} \zeta_2^{2n_2 + l_2 - 1} \\ &\times \sum_{m=-1}^1 C_\alpha^m \int_{\vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \frac{[\mathcal{Y}_{l_1}^{m_1}(\vec{q})]^* \mathcal{Y}_1^m(\vec{q}) \mathcal{Y}_{l_2}^{m_2}(\vec{q} + \vec{x})}{(\zeta_1^2 + |\vec{q}|^2)^{n_1 + l_1 + 1} (\zeta_2^2 + |\vec{q} + \vec{x}|^2)^{n_2 + l_2 + 1}} d\vec{q}. \end{aligned} \quad (4.149)$$

On pose :

$$I_{j_1, j_2}(\vec{q}, \vec{x}) = \int_{\vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \frac{[\mathcal{Y}_{l_1}^{m_1}(\vec{q})]^* \mathcal{Y}_1^m(\vec{q}) \mathcal{Y}_{l_2}^{m_2}(\vec{q} + \vec{x})}{(\zeta_1^2 + |\vec{q}|^2)^{j_1} (\zeta_2^2 + |\vec{q} + \vec{x}|^2)^{j_2}} d\vec{q}, \quad (4.150)$$

il est facile de voir que :

$$I_{j_1, j_2}(\vec{q}, \vec{x}) = \frac{(-1)^{j_1 + j_2}}{(j_1 - 1)! (j_2 - 1)!} \left(\frac{\partial}{\partial \zeta_1^2} \right)^{j_1 - 1} \left(\frac{\partial}{\partial \zeta_2^2} \right)^{j_2 - 1} I_{1, 1}(\vec{q}, \vec{x}). \quad (4.151)$$

En utilisant l'identité de Feynman [151] :

$$\frac{1}{ab} = \int_0^1 \frac{ds}{[a + (b - a)s]^2}, \quad (4.152)$$

avec $a = \zeta_1^2 + \vec{q}^2$ et $b = \zeta_2^2 + |\vec{q} + \vec{x}|^2$, et après translation de l'origine $\vec{q} \rightarrow \vec{q} - s\vec{x}$, on peut obtenir :

$$\begin{aligned} I_{1,1}(\vec{q}, \vec{x}) &= \int_0^1 e^{is\vec{x}\cdot\vec{R}} \left(\int_{\vec{q}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \frac{[\mathcal{Y}_{l_1}^{m_1}(\vec{q} - s\vec{x})]^* \mathcal{Y}_1^m(\vec{q} - s\vec{x}) \mathcal{Y}_{l_2}^{m_2}(\vec{q} + (1-s)\vec{x})}{[|\vec{q}|^2 + \gamma(s, x)^2]^2} d\vec{q} \right) ds \\ &= \int_0^1 e^{is\vec{x}\cdot\vec{R}} \left(-\frac{\partial}{\partial \gamma^2} \mathcal{F}(\gamma) \right) ds, \end{aligned} \quad (4.153)$$

où

$$\gamma(s, x)^2 = (1-s)\zeta_1^2 + s\zeta_2^2 + s(1-s)|\vec{x}|^2 \quad (4.154)$$

et

$$\mathcal{F}(\gamma) = \int_{\vec{q}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \frac{[\mathcal{Y}_{l_1}^{m_1}(\vec{q} - s\vec{x})]^* \mathcal{Y}_1^m(\vec{q} - s\vec{x}) \mathcal{Y}_{l_2}^{m_2}(\vec{q} + (1-s)\vec{x})}{|\vec{q}|^2 + \gamma(s, x)^2} d\vec{q}. \quad (4.155)$$

À ce stade, on doit remarquer que :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial \zeta_1^2} \right)^{j_1-1} &= \left(\frac{\partial \gamma(s, x)^2}{\partial \zeta_1^2} \frac{\partial}{\partial \gamma^2} \right)^{j_1-1} = (1-s)^{j_1-1} \left(\frac{\partial}{\partial \gamma^2} \right)^{j_1-1}, \\ \left(\frac{\partial}{\partial \zeta_2^2} \right)^{j_2-1} &= \left(\frac{\partial \gamma(s, x)^2}{\partial \zeta_2^2} \frac{\partial}{\partial \gamma^2} \right)^{j_2-1} = s^{j_2-1} \left(\frac{\partial}{\partial \gamma^2} \right)^{j_2-1}, \end{aligned} \quad (4.156)$$

et en combinant les équations (4.151), (4.153), (4.155) et (4.156), on obtient :

$$I_{j_1, j_2}(\vec{q}, \vec{x}) = \frac{(-1)^{j_1+j_2+1}}{(j_1-1)!(j_2-1)!} \int_{s=0}^1 (1-s)^{j_1-1} s^{j_2-1} e^{is\vec{x}\cdot\vec{R}} \left(\frac{\partial \mathcal{F}(\gamma)}{\partial \gamma^2} \right)^{j_1+j_2-1} ds. \quad (4.157)$$

Pour pouvoir intégrer l'expression de $\mathcal{F}(\gamma)$, nous devons séparer les variables \vec{q} et \vec{x} . Pour cela, nous utilisons le théorème d'addition des harmoniques sphériques solides [Eq. (4.16)] et les propriétés des coefficients de Gaunt [Eqs. (4.11)-(4.13)] :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\gamma) &= 3(4\pi)^3 (2l_1+1)!! (2l_2+1)!! \\ &\times \sum_{l'=0}^1 \sum_{m'=\mu_{min}}^{\mu_{max}} \frac{\langle 1, m|l', m'|1-l', m-m' \rangle}{(2l'+1)!! [2(1-l')+1]!!} \mathcal{Y}_{1-l'}^{m-m'}(-s\vec{x}) \\ &\times \sum_{l'_1=0}^{l_1} \sum_{m'_1=\mu_{1min}}^{\mu_{1max}} \frac{\langle l_1, m_1|l'_1, m'_1|l_1-l'_1, m_1-m'_1 \rangle}{(2l'_1+1)!! [2(l_1-l'_1)+1]!!} \left[\mathcal{Y}_{l_1-l'_1}^{m_1-m'_1}(-s\vec{x}) \right]^* \\ &\times \sum_{l'_2=0}^{l_2} \sum_{m'_2=\mu_{2min}}^{\mu_{2max}} \frac{\langle l_2, m_2|l'_2, m'_2|l_2-l'_2, m_2-m'_2 \rangle}{(2l'_2+1)!! [2(l_2-l'_2)+1]!!} \mathcal{Y}_{l_2-l'_2}^{m_2-m'_2}((1-s)\vec{x}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \sum_{l''=l'_{min,2}}^{l'_1+l'} \langle l'_1, m'_1 | l', m' | l'', m'_1 - m' \rangle \\
 & \times \sum_{L=L_{min,2}}^{l'_2+l''} \langle l'_2, m'_2 | l'', m'_1 - m' | L, m'_2 + m' - m'_1 \rangle \\
 & \times G(L; l', m', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2; \gamma, \vec{R}).
 \end{aligned} \tag{4.158}$$

Ici, nous avons posé :

$$G(L; l', m', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2; \gamma, \vec{R}) = \int_{\vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \frac{q^{l'_1+l'_2+l'} Y_L^{m'_2+m'-m'_1}(\theta_{\vec{q}}, \varphi_{\vec{q}})}{|\vec{q}|^2 + \gamma(s, x)^2} d\vec{q}. \tag{4.159}$$

En utilisant le développement de Rayleigh (4.36), on obtient :

$$\begin{aligned}
 G(L; l', m', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2; \gamma, \vec{R}) &= 4\pi(-i)^L Y_L^{m'_2+m'-m'_1}(\theta_{\vec{R}}, \varphi_{\vec{R}}) \\
 &\times \int_{q=0}^{+\infty} \frac{q^{l'_1+l'_2+l'+2} j_L(qR)}{|\vec{q}|^2 + \gamma(s, x)^2} dq.
 \end{aligned} \tag{4.160}$$

Et, grâce à la relation suivante [139],

$$\int_0^{+\infty} \frac{q^{L+2(m+1)} j_L(qR)}{|\vec{q}|^2 + \gamma^2} dq = (-1)^m \frac{\pi}{2} \frac{\gamma^{2m}}{R^{L+1}} \hat{k}_{L+1/2}(\gamma R), \quad m = 0, 1, \dots, \tag{4.161}$$

avec $m = (l'_1 + l'_2 + l' - L)/2$, nous déduisons :

$$\begin{aligned}
 G(L; l', m', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2; \gamma, \vec{R}) &= 2\pi^2 (-i)^L (-1)^{\Delta L} R^{-(L+1)} Y_L^{m'_2+m'-m'_1}(\theta_{\vec{R}}, \varphi_{\vec{R}}) \\
 &\times [\gamma(s, x)^2]^{\Delta L} \hat{k}_{L+1/2}[\gamma(s, x) R],
 \end{aligned} \tag{4.162}$$

où $\Delta L = (l'_1 + l'_2 + l' - L)/2$.

Maintenant, en remarquant que l'opérateur différentiel dans (4.157), n'agit que sur $G(L; l', m', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2; \gamma, \vec{R})$, nous obtenons :

$$\left(\frac{\partial}{\partial \gamma^2} \right)^n (\gamma^2)^{\Delta L} \hat{k}_{L+1/2}(\gamma R) = \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} \left(\frac{\partial}{\partial \gamma^2} \right)^j (\gamma^2)^{\Delta L} \left(\frac{\partial}{\partial \gamma^2} \right)^{n-j} \hat{k}_{L+1/2}(\gamma R). \tag{4.163}$$

Or, nous avons d'une part :

$$\left(\frac{\partial}{\partial \gamma^2} \right)^j (\gamma^2)^N = \begin{cases} \frac{N!}{(N-j)!} (\gamma^2)^{N-j} & \text{si } j \leq N \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \tag{4.164}$$

et d'autre part, en utilisant la propriété de symétrie des fonctions de Bessel réduites [139] :

$$\hat{k}_{-\nu}(z) = z^{-2\nu} \hat{k}_{\nu}(z), \quad (4.165)$$

et la relation (4.22), nous avons :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial \gamma^2}\right)^{n-j} \hat{k}_{L+1/2}(\gamma R) &= (2)^{-(n-j)} \left(\frac{\partial}{\gamma \partial \gamma}\right)^{n-j} \frac{\hat{k}_{-(L+1/2)}(\gamma R)}{(\gamma R)^{-(2L+1)}} \\ &= (-2)^{-(n-j)} R^{2L+1} \frac{\hat{k}_{n-j-L-1/2}(\gamma R)}{\gamma^{2(n-j-L)-1}}. \end{aligned} \quad (4.166)$$

En combinant les équations (4.164) et (4.166), en prenant $n = j_1 + j_2 - 1 = n_1 + l_1 + n_2 + l_2 + 1$ et en remarquant que :

$$\binom{n}{j} \frac{(\Delta L)!}{(\Delta L - j)!} = \binom{\Delta L}{j} \frac{n!}{(n - j)!},$$

la relation (4.163) devient :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial \gamma^2}\right)^n (\gamma^2)^{\Delta L} \hat{k}_{L+1/2}(\gamma R) &= (n_1 + l_1 + n_2 + l_2 + 1)! R^{2L+1} \\ &\times \sum_{j=0}^{\Delta L} \binom{\Delta L}{j} \frac{(-1)^{n_1+l_1+n_2+l_2+1-j}}{2^{n_1+l_1+n_2+l_2+1-j} (n_1 + l_1 + n_2 + l_2 + 1 - j)!} \frac{\hat{k}_{\nu}(\gamma R)}{\gamma^{n_{\gamma}}}, \end{aligned} \quad (4.167)$$

avec

$$\begin{aligned} \Delta L &= (l' + l'_1 + l'_2 - L) / 2 \\ \nu &= n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - L - j + 1/2 \\ n_{\gamma} &= 2(n_1 + n_2 + l_1 + l_2) - (l'_1 + l'_2 + l' + L) + 1. \end{aligned} \quad (4.168)$$

Finalement, nous arrivons à l'expression :

$$\begin{aligned} \tilde{I}_{\alpha}(\vec{k}) &= 3(4\pi)^4 (2l_1 + 1)!! (2l_2 + 1)!! \frac{(n_1 + l_1 + n_2 + l_2 + 1)! \zeta_1^{2n_1+l_1-1} \zeta_2^{2n_2+l_2-1}}{(n_1 + l_1)! (n_2 + l_2)! 2^{n_1+l_1+n_2+l_2+1}} \\ &\times \sum_{m=-1}^1 -\mathcal{C}_{\alpha}^m \sum_{l'=0}^1 \sum_{m'=\mu_{min}}^{\mu_{max}} (i)^{l'} \frac{\langle 1, m | l', m' | 1 - l', m - m' \rangle}{(2l' + 1)!! [2(1 - l') + 1]!!} \\ &\times \sum_{l'_1=0}^{l_1} \sum_{m'_1=\mu_{1min}}^{\mu_{1max}} (-i)^{l_1+l'_1} \frac{\langle l_1, m_1 | l'_1, m'_1 | l_1 - l'_1, m_1 - m'_1 \rangle}{(2l'_1 + 1)!! [2(l_1 - l'_1) + 1]!!} \\ &\times \sum_{l'_2=0}^{l_2} \sum_{m'_2=\mu_{2min}}^{\mu_{2max}} (-i)^{l_2+l'_2} \frac{\langle l_2, m_2 | l'_2, m'_2 | l_2 - l'_2, m_2 - m'_2 \rangle}{(2l'_2 + 1)!! [2(l_2 - l'_2) + 1]!!} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \sum_{l''=l''_{min}, 2}^{l'_1+l'} (-1)^{l'_1} \langle l'_1, m'_1 | l', m' | l'', m'_1 - m' \rangle \\
 & \times \sum_{L=L_{min}, 2}^{l'_2+l''} \langle l'_2, m'_2 | l'', m'_1 - m' | L, M \rangle R^L Y_L^M(\theta_{\vec{R}}, \varphi_{\vec{R}}) \\
 & \times \sum_{l''_1=l''_{min}, 2}^{1-l'+l_1-l'_1} \langle l_1 - l'_1, m_1 - m'_1 | 1 - l', m - m' | l''_1, m''_1 \rangle \\
 & \times \sum_{l''_2=l''_{min}, 2}^{l''_1+l_2-l'_2} \langle l_2 - l'_2, m_2 - m'_2 | l''_1, m''_1 | l''_2, m''_2 \rangle Y_{l''_2}^{m''_2}(\theta_{\vec{k}}, \varphi_{\vec{k}}) \\
 & \times \sum_{j=0}^{\Delta L} \binom{\Delta L}{j} \frac{(-2)^j}{(n_1 + l_1 + n_2 + l_2 + 1 - j)!} k^{l_1 - l'_1 + l_2 - l'_2 + 1 - l'} \\
 & \times \int_{s=0}^1 (1-s)^{n_1+l_1+l_2-l'_2} s^{n_2+l_2+l_1-l'_1} \frac{\hat{k}_\nu [\gamma(s, k) R]}{[\gamma(s, k)]^{n_\gamma}} e^{-i(1-s)\vec{k}\cdot\vec{R}} ds, \tag{4.169}
 \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}
 \mu_{i_{min}} &= \max(-l'_i, m_i - l_i + l'_i) \text{ et } \mu_{i_{max}} = \min(l'_i, m_i + l_i - l'_i) \\
 l''_{min}, L_{min}, l''_{1min} \text{ et } l''_{2min} & \text{ donnés par (4.13) et } \Delta L = (l' + l'_1 + l'_2 - L) / 2 \\
 M &= m'_2 + m' - m'_1, m''_1 = (m_1 - m'_1) - (m - m') \text{ et } m''_2 = (m_2 - m'_2) - m''_1, \\
 \nu &= n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - L - j + 1/2 \\
 n_\gamma &= 2(n_1 + n_2 + l_1 + l_2) - (l'_1 + l'_2 + l' + L) + 1, \\
 \gamma(s, k) &= [(1-s)\zeta_1^2 + s\zeta_2^2 + \alpha(1-s)k^2]^{\frac{1}{2}}, \\
 R &= |\vec{R}| \text{ et } \vec{R} = \overrightarrow{AB}. \tag{4.170}
 \end{aligned}$$

En combinant les équations (4.133), (4.144) et (4.147), nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathcal{L}}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\alpha, \overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AN}) &= -i \left[L_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\alpha, +) - L_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\alpha + 1, -) \right] \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \left\{ \int_{\vec{k}} \frac{k_\alpha e^{i\vec{k}\cdot\overrightarrow{AN}}}{k^2} \tilde{\mathcal{I}}_{\alpha+1}(\vec{k}) d\vec{k} - \int_{\vec{k}} \frac{k_{\alpha+1} e^{i\vec{k}\cdot\overrightarrow{AN}}}{k^2} \tilde{\mathcal{I}}_\alpha(\vec{k}) d\vec{k} \right\} \\
 &= \frac{i}{2\pi^2} \left\{ \int_{\vec{k}} \frac{k_\alpha e^{i\vec{k}\cdot\overrightarrow{AN}}}{k^2} \left(k_{\alpha+1} \tilde{I}(\vec{k}) + \tilde{I}_{\alpha+1}(\vec{k}) \right) d\vec{k} \right. \\
 &\quad \left. - \int_{\vec{k}} \frac{k_{\alpha+1} e^{i\vec{k}\cdot\overrightarrow{AN}}}{k^2} \left(k_\alpha \tilde{I}(\vec{k}) + \tilde{I}_\alpha(\vec{k}) \right) d\vec{k} \right\}
 \end{aligned}$$

$$= \frac{i}{2\pi^2} \left\{ \int_{\vec{k}} \frac{k_\alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{AN}}}{k^2} \tilde{I}_{\alpha+1}(\vec{k}) d\vec{k} - \int_{\vec{k}} \frac{k_{\alpha+1} e^{i\vec{k} \cdot \vec{AN}}}{k^2} \tilde{I}_\alpha(\vec{k}) d\vec{k} \right\}. \quad (4.171)$$

On constate alors que l'intégrale monoélectronique $\tilde{\mathcal{L}}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\alpha, \vec{AB}, \vec{AN})$ est la différence de deux intégrales élémentaires $\tilde{\mathcal{L}}(\alpha, +)$ et $\tilde{\mathcal{L}}(\alpha + 1, -)$ dont l'expression est donnée par :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{L}}(\alpha, \pm) &= \frac{i}{2\pi^2} \int_{\vec{k}} \frac{k_\alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{AN}}}{k^2} \tilde{I}_{\alpha \pm 1}(\vec{k}) d\vec{k} \\ &= 24(4\pi)^3 (2l_1 + 1)!! (2l_2 + 1)!! \frac{(n_1 + l_1 + n_2 + l_2 + 1)!}{(n_1 + l_1)! (n_2 + l_2)!} \frac{\zeta_1^{2n_1 + l_1 - 1} \zeta_2^{2n_2 + l_2 - 1}}{2^{n_1 + l_1 + n_2 + l_2 + 1}} \\ &\times \sum_{m_\alpha = -1}^1 \sum_{m_{\alpha \pm 1} = -1}^1 (-1)^{m_\alpha + 1} \mathcal{C}_\alpha^{-m_\alpha} \mathcal{C}_{\alpha \pm 1}^{m_{\alpha \pm 1}} \\ &\times \sum_{l'_{\alpha \pm 1} = 0}^1 \sum_{m'_{\alpha \pm 1} = \mu_{min}}^{\mu_{max}} (i)^{l'_{\alpha \pm 1} + 1} \frac{\langle 1, m_{\alpha \pm 1} | l'_{\alpha \pm 1}, m'_{\alpha \pm 1} | 1 - l'_{\alpha \pm 1}, m_{\alpha \pm 1} - m'_{\alpha \pm 1} \rangle}{(2l'_{\alpha \pm 1} + 1)!! [2(1 - l'_{\alpha \pm 1}) + 1]!!} \\ &\times \sum_{l'_1 = 0}^{l_1} \sum_{m'_1 = \mu_{1min}}^{\mu_{1max}} (-i)^{l_1 + l'_1} \frac{\langle l_1, m_1 | l'_1, m'_1 | l_1 - l'_1, m_1 - m'_1 \rangle}{(2l'_1 + 1)!! [2(l_1 - l'_1) + 1]!!} \\ &\times \sum_{l'_2 = 0}^{l_2} \sum_{m'_2 = \mu_{2min}}^{\mu_{2max}} (-i)^{l_2 + l'_2} \frac{\langle l_2, m_2 | l'_2, m'_2 | l_2 - l'_2, m_2 - m'_2 \rangle}{(2l'_2 + 1)!! [2(l_2 - l'_2) + 1]!!} \\ &\times \sum_{l'' = l''_{min}, 2}^{l'_1 + l'_{\alpha \pm 1}} (-1)^{l'_1} \langle l'_1, m'_1 | l'_{\alpha \pm 1}, m'_{\alpha \pm 1} | l'', m'_1 - m'_{\alpha \pm 1} \rangle \\ &\times \sum_{L = L_{min}, 2}^{l'_2 + l''} \langle l'_2, m'_2 | l'', m'_1 - m'_{\alpha \pm 1} | L, M \rangle AB^L Y_L^M(\theta_{\vec{AB}}, \varphi_{\vec{AB}}) \\ &\times \sum_{l''_1 = l''_{1min}, 2}^{1 - l' + l_1 - l'_1} \langle l_1 - l'_1, m_1 - m'_1 | 1 - l'_{\alpha \pm 1}, m_{\alpha \pm 1} - m'_{\alpha \pm 1} | l''_1, m''_1 \rangle \\ &\times \sum_{l''_2 = l''_{2min}, 2}^{l'_1 + l_2 - l'_2} \langle l_2 - l'_2, m_2 - m'_2 | l''_1, m''_1 | l''_2, m''_2 \rangle \\ &\times \sum_{\lambda = \lambda_{min}, 2}^{l''_2 + 1} (-i)^\lambda \langle l''_2, m''_2 | 1, -m_\alpha | \lambda, \mu \rangle \\ &\times \sum_{j=0}^{\Delta L} \binom{\Delta L}{j} \frac{(-2)^j}{(n_1 + l_1 + n_2 + l_2 + 1 - j)!} \\ &\times \int_{s=0}^1 (1-s)^{n_1 + l_1 + l_2 - l'_2} s^{n_2 + l_2 + l_1 - l'_1} Y_\lambda^\mu(\theta_{\vec{v}}, \varphi_{\vec{v}}) \end{aligned}$$

$$\times \left[\int_{k=0}^{+\infty} k^{n_k} \frac{\hat{k}_\nu [\gamma(s, k) R]}{[\gamma(s, k)]^{n_\gamma}} j_\lambda(vk) dk \right] ds, \quad (4.172)$$

avec

$$\begin{aligned} \mu_{i_{min}} &= \max(-l'_i, m_i - l_i + l'_i) \text{ et } \mu_{i_{max}} = \min(l'_i, m_i + l_i - l'_i), \\ l''_{min}, L_{min}, l''_{1min}, l''_{2min} &\text{ et } \lambda_{min} \text{ donnés par (4.13),} \\ \Delta L &= (l' + l'_1 + l'_2 - L) / 2 \text{ et } M = m'_2 + m'_{\alpha \pm 1} - m'_1, \\ m''_1 &= (m_1 - m'_1) - (m_{\alpha \pm 1} - m'_{\alpha \pm 1}), m''_2 = (m_2 - m'_2) - m''_1 \text{ et } \mu = m''_2 + m_\alpha, \\ n_k &= 2 - l' + l_1 - l'_1 + l_2 - l'_2, \\ \nu &= n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - L - j + 1/2 \\ n_\gamma &= 2(n_1 + n_2 + l_1 + l_2) - (l'_1 + l'_2 + l' + L) + 1, \\ \gamma(s, k) &= [(1-s)\zeta_1^2 + s\zeta_2^2 + \alpha(1-s)k^2]^{\frac{1}{2}}, \\ \vec{v} &= (1-s)\overrightarrow{AB} - \overrightarrow{AN}, v = |\vec{v}| \text{ et } AB = |\overrightarrow{AB}|. \end{aligned} \quad (4.173)$$

Dans la suite de ce mémoire, l'intégrale semi-infinie qui apparaît dans l'équation (4.172) sera notée $\tilde{\mathcal{L}}(s)$. Comme on peut le voir, (4.172) est similaire l'intégrale d'attraction nucléaire tricentrique sur fonctions B , (4.76). Pour l'évaluation numérique des intégrales $\tilde{\mathcal{L}}(\alpha, \pm)$, on utilisera donc la même approche que celle pour l'équation (4.76).

Les cas bicentriques à distribution monocentrique et bicentrique peuvent être considérés comme des cas particuliers de l'intégrale tricentrique tels que $\overrightarrow{AB} = \vec{0}$ et $\overrightarrow{AN} = \vec{0}$ respectivement.

4.4.3 L'intégrale monoélectronique $h_{AB}^{2B\mu_{\alpha\beta}^N}$:

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent [Eq. [3.36] page 67], cette intégrale est définie par la relation :

$$\begin{aligned} h_{AB}^{2B\mu_{\alpha\beta}^N} &= \left[\left(\frac{\partial^2 h}{\partial B_\alpha \partial \mu_\beta^N} \right)_{\vec{B}=\vec{0}, \{\vec{\mu}^M=\vec{0}\}} \right]_{AB} \\ &= \frac{i}{2c^2} \left\{ \sum_{AB}^\alpha \left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) \left| \frac{\vec{u}_\beta \cdot \vec{L}_N}{r_N^3} \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} \left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) \left| \Pi_{AB}^\alpha \frac{\vec{u}_\beta \cdot \vec{L}_N}{r_N^3} \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \right\rangle \\
 & + \frac{1}{2c^2} \left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) \left| \frac{(\vec{u}_\alpha \wedge \vec{r}_B) \cdot (\vec{u}_\beta \wedge \vec{r}_N)}{r_N^3} \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \right\rangle. \quad (4.174)
 \end{aligned}$$

Il est facile de voir que seul le terme $\left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) \left| \frac{(\vec{u}_\alpha \wedge \vec{r}_B)(\vec{u}_\beta \wedge \vec{r}_N)}{r_N^3} \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \right\rangle$ est nouveau. En effet, les intégrales $\left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) \left| \frac{\vec{u}_\beta \cdot \vec{L}_N}{r_N^3} \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \right\rangle$ ont été traitées dans la section précédente et comme pour les intégrales du premier ordre par rapport au champ magnétique, le terme $\left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) \left| \Pi_{AB}^\alpha \frac{\vec{u}_\beta \cdot \vec{L}_N}{r_N^3} \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \right\rangle$ se réduit en intégrales du type $\left\langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}_A) \left| \frac{\vec{u}_\beta \cdot \vec{L}_N}{r_N^3} \right| \chi_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}_B) \right\rangle$ en développant Π_{AB}^α .

Afin d'obtenir l'expression analytique des intégrales impliquant $\frac{(\vec{u}_\alpha \wedge \vec{r}_B) \cdot (\vec{u}_\beta \wedge \vec{r}_N)}{r_N^3}$, récrivons l'opérateur en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{(\vec{u}_\alpha \wedge \vec{r}_B) \cdot (\vec{u}_\beta \wedge \vec{r}_N)}{r_N^3} = \frac{\vec{r}_B \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_{B,\beta} r_{N,\alpha}}{r_N^3}. \quad (4.175)$$

Remarquons tout d'abord que $\frac{(\vec{u}_\alpha \wedge \vec{r}_B) \cdot (\vec{u}_\beta \wedge \vec{r}_N)}{r_N^3}$ peut être représenté par une combinaison de termes du type $\frac{x_{B,\alpha} x_{N,\beta}}{r_N^3}$ avec $x_{p,\alpha}$ une des trois coordonnées cartésiennes de la position de l'électron relative au noyau p .

Ensuite, nous faisons le passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques polaires (4.121) :

$$\begin{cases} x = r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_1^{-1}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) - Y_1^1(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})] \\ y = ir \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_1^{-1}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) + Y_1^1(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})] \\ z = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}). \end{cases}$$

Nous utiliserons également le théorème d'addition des harmoniques sphériques pour obtenir :

$$\begin{aligned}
 r Y_1^M(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) \tilde{\chi}_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}) &= (-1)^M \times r [Y_1^{-M}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})]^* \tilde{\chi}_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}) \\
 &= (-1)^M \sum_{l'=l_{min}, 2}^{l'_{max}} \langle l, m | 1, -M | l', m + M \rangle r^n e^{-\zeta r} Y_{l'}^{m+M}(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})
 \end{aligned}$$

$$= (-1)^M \sum_{l'=l_{min}, 2}^{l_{max}} \langle l, m | 1, -M | l', m + M \rangle \tilde{\chi}_{n+1, l'}^{m+M}(\zeta, \vec{r}). \quad (4.176)$$

Nous pouvons en conclure que l'intégrale présentée plus haut peut être évaluée à partir d'une combinaison linéaire d'intégrales du type :

$$Q_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2} \left(j, \zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AN} \right) = \left\langle \tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{Y_1^j(\theta_{\vec{r}-\overrightarrow{AN}}, \varphi_{\vec{r}-\overrightarrow{AN}})}{|\vec{r}-\overrightarrow{AN}|^2} \right| \tilde{\chi}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}-\overrightarrow{AB}) \right\rangle \quad (4.177)$$

avec $j = -1, 0, 1$.

Le cas monocentrique :

L'intégrale monocentrique est la plus simple. Elle correspond au cas où $A = B = N$, nous la noterons $Q_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(j, \zeta_1, \zeta_2)$. Dans ce cas, en tenant compte de la définition des STO (4.1), des coefficients de Gaunt (4.11) et en utilisant (4.26), on obtient :

$$\begin{aligned} Q_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(j, \zeta_1, \zeta_2) &= \left\langle \tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{Y_1^j(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})}{|\vec{r}|^2} \right| \tilde{\chi}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}) \right\rangle \\ &= \langle l_1, m_1 | l_2, m_2 | 1, j \rangle \int_{r=0}^{+\infty} r^{n_1+n_2-2} e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r} dr \\ &= \langle l_1, m_1 | l_2, m_2 | 1, j \rangle \frac{(n_1+n_2-2)!}{(\zeta_1+\zeta_2)^{n_1+n_2-1}}. \end{aligned} \quad (4.178)$$

Le cas bicentrique à distribution monocentrique :

Ce cas apparaît lorsque $A = B$, on le notera $Q_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(j, \zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AN})$. Contrairement à ce que nous avons fait pour l'intégrale d'attraction nucléaire, nous utiliserons, pour l'intégrale bicentrique à distribution monocentrique, la méthode de la transformée de Fourier des fonctions B .

L'utilisation de la transformée de Fourier nécessite de chercher une représentation intégrale de $\frac{Y_1^j(\theta_{\vec{r}-\overrightarrow{AN}}, \varphi_{\vec{r}-\overrightarrow{AN}})}{|\vec{r}-\overrightarrow{AN}|^2}$. En utilisant le développement des ondes planes de Rayleigh (4.36) et les propriétés d'orthogonalité des harmoniques sphériques (4.7), nous pou-

vons montrer :

$$\begin{aligned} \overline{\left(\frac{Y_1^j(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})}{r^2} \right)}(\vec{x}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}^3} \int_{\vec{r}} e^{i\vec{x}\cdot\vec{r}} \frac{Y_1^j(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})}{r^2} d\vec{r} \\ &= \frac{2i}{\sqrt{2\pi}} Y_1^j(\theta_{\vec{x}}, \varphi_{\vec{x}}) \times \int_0^{+\infty} j_1(|\vec{r}'||\vec{x}|) dr. \end{aligned} \quad (4.179)$$

Puis, nous utilisons la relation sur les fonctions de Bessel sphériques [139] :

$$z j_l'(z) - l j_l(z) = -z j_{l+1}(z) \text{ avec } l = 0, \quad (4.180)$$

pour écrire :

$$\int_0^{+\infty} j_1(|\vec{r}'||\vec{x}|) dr = \left[-\frac{j_0(|\vec{r}'||\vec{x}|)}{x} \right]_0^\infty = \frac{1}{x}. \quad (4.181)$$

Finalement, nous obtenons :

$$\overline{\left(\frac{Y_1^j(\theta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}})}{r^2} \right)}(\vec{x}) = i\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Y_1^j(\theta_{\vec{x}}, \varphi_{\vec{x}})}{x}. \quad (4.182)$$

La transformée inverse de (4.182) s'écrit :

$$\frac{Y_1^j(\theta_{\vec{r}-\vec{AN}}, \varphi_{\vec{r}-\vec{AN}})}{|\vec{r}-\vec{AN}|^2} = \frac{i}{2\pi^2} \int_{\vec{x}} \frac{e^{-i\vec{x}\cdot(\vec{r}-\vec{AN})} Y_1^j(\theta_{\vec{x}}, \varphi_{\vec{x}})}{|\vec{x}|} d\vec{x}. \quad (4.183)$$

Afin d'obtenir l'expression de l'intégrale bicentrique à distribution monocentrique commençons par exprimer la distribution de densité électronique. Comme nous l'avons vu plus haut, le produit de deux SLO sur un centre s'écrit :

$$[\tilde{\chi}_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r})]^* \tilde{\chi}_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}) = \sum_{l=\min, 2}^{l_1+l_2} \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m \rangle \tilde{\chi}_{n, l}^m(\zeta_s, \vec{r}), \quad (4.184)$$

avec $n = n_1 + n_2 - 1$, $m = m_2 - m_1$ et $\zeta_s = \zeta_1 + \zeta_2$.

En développant $\tilde{\chi}_{n_1+n_2-1, l}^{m_2-m_1}(\zeta_1 + \zeta_2, \vec{r})$ en fonctions B selon (4.3) :

$$\begin{aligned} Q_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2} \left(j, \zeta_1, \zeta_2, \vec{AN} \right) &= \sum_{l=\min, 2}^{l_1+l_2} \sum_{p=p_{\min}}^{n_1+n_2-l-1} \frac{\langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_2 - m_1 \rangle}{(\zeta_1 + \zeta_2)^{n_1+n_2-2}} \\ &\times \frac{(-1)^{n_1+n_2-l-p-1} (n_1 + n_2 - l - 1)! 2^{l+p} (l+p)!}{[2p - (n_1 + n_2) + l + 1] [2(n_1 + n_2) - 2l - 2p - 2]!!} \end{aligned}$$

$$\times \int_{\vec{r}} \frac{Y_1^j(\theta_{\vec{r}-\vec{AN}}, \varphi_{\vec{r}-\vec{AN}})}{|\vec{r}-\vec{AN}|^2} B_{p,l}^{m_2-m_1}(\zeta_1 + \zeta_2, \vec{r}) d\vec{r}, \quad (4.185)$$

nous obtenons la définition des intégrales élémentaires sur fonctions B à évaluer :

$$\tilde{Q}_{n,l}^m(j, \zeta, \vec{AN}) = \int_{\vec{r}} \frac{Y_1^j(\theta_{\vec{r}-\vec{AN}}, \varphi_{\vec{r}-\vec{AN}})}{|\vec{r}-\vec{AN}|^2} B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.186)$$

On peut montrer, en utilisant (4.183) et (4.41), que cette intégrale a pour expression [99] :

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{n,l}^m(j, \zeta, \vec{AN}) &= (-1)^l \frac{4\pi}{\zeta} \left\{ (2l+1)!! \langle l, m|1, j|l+1, m-j \rangle \frac{Y_{l+1}^{m-j}(\theta_{\vec{AN}}, \varphi_{\vec{AN}})}{(\zeta |\vec{AN}|)^{l+2}} \right. \\ &\quad \left. - \sum_{t=0}^{n+l} \sum_{\lambda=\lambda_{\min}, 2}^{l+1} \langle l, m|1, j|\lambda, m-j \rangle \frac{(1-\Delta l)_t}{t!} B_{n+l-\lambda-t, \lambda}^{m-j}(\zeta, \vec{AN}) \right\} \quad (4.187) \end{aligned}$$

avec $\Delta l = (l+1-\lambda)/2$.

Les cas à distribution bicentrique :

Pour développer l'expression analytique des intégrales multicentriques à distribution bicentrique, commençons par développer les orbitales de Slater sur fonctions B . L'équation (4.177) devient :

$$\begin{aligned} Q_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(j, \zeta_1, \zeta_2, \vec{AB}, \vec{AN}) &= \sum_{p_1=p_{1\min}}^{n_1-l_1} \sum_{p_2=p_{1\min}}^{n_2-l_2} \frac{(-1)^{n_1-l_1-p_1} (n_1-l_1)! 2^{l_1+p_1} (l_1+p_1)!}{(2p_1-n_1+l_1)! (2n_1-2l_1-2p_1)!!} \\ &\quad \times \frac{(-1)^{n_2-l_2-p_2} (n_2-l_2)! 2^{l_2+p_2} (l_2+p_2)!}{(2p_2-n_2+l_2)! (2n_2-2l_2-2p_2)!!} \\ &\quad \times \left\langle B_{p_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{Y_1^j(\theta_{\vec{r}-\vec{AN}}, \varphi_{\vec{r}-\vec{AN}})}{|\vec{r}-\vec{AN}|^2} \right| B_{p_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}-\vec{AB}) \right\rangle_{\vec{r}}. \quad (4.188) \end{aligned}$$

Nous poserons :

$$\tilde{Q}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(j, \zeta_1, \zeta_2, \vec{AB}, \vec{AN}) = \left\langle B_{n_1, l_1}^{m_1}(\zeta_1, \vec{r}) \left| \frac{Y_1^j(\theta_{\vec{r}-\vec{AN}}, \varphi_{\vec{r}-\vec{AN}})}{|\vec{r}-\vec{AN}|^2} \right| B_{n_2, l_2}^{m_2}(\zeta_2, \vec{r}-\vec{AB}) \right\rangle_{\vec{r}} \quad (4.189)$$

les intégrales élémentaires sur fonctions B .

En introduisant la représentation de Fourier inverse de l'opérateur (4.183) et l'équation (4.42) dans (4.189), nous obtenons [152] :

$$\begin{aligned}
 \tilde{Q}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2} \left(j, \zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AN} \right) &= 8 i (4 \pi)^2 (-1)^{l_1 + l_2 + j} (2l_1 + 1)!! (2l_2 + 1)!! \\
 &\times \frac{(n_1 + l_1 + n_2 + l_2 + 1)!}{(n_1 + l_1)!(n_2 + l_2)!} \zeta_1^{2n_1 + l_1 - 1} \zeta_2^{2n_2 + l_2 - 1} \\
 &\times \sum_{l'_1=0}^{l_1} \sum_{m'_1=\mu_{1min}}^{\mu_{1max}} (i)^{l_1 + l'_1} \frac{\langle l_1, m_1 | l'_1, m'_1 | l_1 - l'_1, m_1 - m'_1 \rangle}{(2l'_1 + 1)!! [2(l_1 - l'_1) + 1]!!} \\
 &\times \sum_{l'_2=0}^{l_2} \sum_{m'_2=\mu_{2min}}^{\mu_{2max}} (i)^{l_2 + l'_2} \frac{\langle l_2, m_2 | l'_2, m'_2 | l_2 - l'_2, m_2 - m'_2 \rangle}{(2l'_2 + 1)!! [2(l_2 - l'_2) + 1]!!} \\
 &\times \sum_{l'=l'_{min}, 2}^{l'_1 + l'_2} (-1)^{l'_2} \langle l'_2, m'_2 | l'_1, m'_1 | l', m'_2 - m'_1 \rangle AB^{l'} Y_{l'}^{m'_2 - m'_1} (\theta_{\overrightarrow{AB}}, \varphi_{\overrightarrow{AB}}) \\
 &\times \sum_{l_{12}=l_{12min}, 2}^{l_1 - l'_1 + l_2 - l'_2} \langle l_2 - l'_2, m_2 - m'_2 | l_1 - l'_1, m_1 - m'_1 | l_{12}, m_{12} \rangle \\
 &\times \sum_{\lambda=\lambda_{min}, 2}^{l_{12} + 1} (-i)^\lambda \langle l_{12}, m_{12} | 1, (-j) | \lambda, \mu \rangle \\
 &\times \sum_{t=0}^{\Delta l} \binom{\Delta l}{t} \frac{(-1)^t}{2^{n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - t + 1} (n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - t + 1)!} \\
 &\times \int_{\alpha=0}^1 \alpha^{n_2 + l_2 + l_1 - l'_1} (1 - \alpha)^{n_1 + l_1 + l_2 - l'_2} Y_\lambda^\mu (\theta_{\vec{v}}, \varphi_{\vec{v}}) \\
 &\times \left[\int_{x=0}^{+\infty} x^{n_x} \frac{\hat{k}_\nu [\gamma(\alpha, x) AB]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}} j_\lambda(v x) dx \right] d\alpha, \tag{4.190}
 \end{aligned}$$

avec :

$$\mu_{i_{min}} = \max(-l'_i, m_i - l_i + l'_i) \text{ et } \mu_{i_{max}} = \min(l'_i, m_i + l_i - l'_i) \text{ pour } i = 1, 2$$

$$l'_{min}, l_{12min}, \text{ et } \lambda_{min} \text{ sont donnés par (4.13)}$$

$$m_{12} = (m_2 - m'_2) - (m_1 - m'_1) \text{ et } \mu = m_{12} + j$$

$$\Delta l = (l'_1 + l'_2 - l')/2$$

$$n_x = l_1 - l'_1 + l_2 - l'_2 + 1$$

$$\nu = n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - l' - t + \frac{1}{2}$$

$$n_\gamma = 2(n_1 + n_2 + l_1 + l_2) - (l'_1 + l'_2 + l') + 1$$

$$\begin{aligned}\gamma(\alpha, x) &= [\alpha\zeta_2^2 + (1 - \alpha)\zeta_1^2 + \alpha(1 - \alpha)x^2]^{\frac{1}{2}} \\ \vec{v} &= (1 - \alpha)\overrightarrow{AB} - \overrightarrow{AN}, \quad AB = |\overrightarrow{AB}| \quad \text{et} \quad v = |\vec{v}|.\end{aligned}\tag{4.191}$$

Dans la suite, l'intégrale semi-infinie qui apparaît dans (4.190) sera notée $\tilde{Q}(\alpha)$.

À ce stade, nous constatons que l'expression (4.190) est similaire à celle de l'intégrale d'attraction nucléaire tricentrique exprimée sur fonctions B , (4.76). Nous en concluons que l'évaluation numérique des intégrales à distribution bicentrique sera basée sur celle de l'équation (4.76).

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le développement analytique de chaque intégrale moléculaire impliquée dans l'expression du tenseur d'écran magnétique nucléaire sur une base de STO-GIAO. Nous avons systématiquement préféré la méthode conduisant le plus rapidement au résultat final. À savoir l'utilisation directe des orbitales atomiques de Slater lorsque que c'était possible (généralement pour les distributions monocentriques) et l'utilisation des fonctions B dans les autres cas.

Grâce à la méthode de la transformée de Fourier des fonctions B , nous avons pu développer l'expression analytique des intégrales moléculaires multacentriques les plus compliquées. Nous avons proposé une approche originale pour évaluer les intégrales d'ordres non nuls. Suite à ce travail, nous sommes désormais capable de calculer tous les éléments des matrices impliquées dans l'expression du tenseur d'écran magnétique nucléaire. Cependant, la présence des fonctions de Bessel sphériques dans l'intégrande des intégrales semi-infinies des équations (4.56), (4.76), (4.99), (4.110), (4.112), (4.115), (4.172) et (4.190) rend le calcul de ces intégrales moléculaires particulièrement difficile.

Au chapitre suivant, nous présenterons les méthodes d'accélération de la convergence qui permettent le calcul rapide et précis de ces intégrales. Nous monterons, comment, par une approche récursive, nous avons pu améliorer ces méthodes et écrire un algorithme plus rapide, permettant de contrôler la précision du résultat final.

Chapitre 5

Méthodes d'accélération de la convergence

Après avoir présenté, au chapitre précédent, les intégrales moléculaires nécessaires aux calculs ab initio des déplacements chimiques de RMN. Nous exposons ici différentes techniques d'accélération de la convergence pour les intégrales semi-infinies oscillantes et les séries infinies impliquées dans les expressions analytiques des intégrales multicentriques. Ces méthodes sont indispensables à la réalisation d'un logiciel SCF utilisant les orbitales atomiques de Slater.

Pour certaines de ces méthodes nous détaillerons les algorithmes que nous avons développés afin d'assurer le calcul rapide et précis des intégrales semi-infinies. Ces travaux constituent une part importante de nos résultats et ont fait l'objet de plusieurs articles.

5.1 Introduction

La méthode de la transformée de Fourier, qui est une des approches les plus performantes pour le calcul des intégrales électroniques multicentriques sur fonctions B , conduit le plus souvent à des expressions analytiques impliquant une intégrale multiple (double ou triple) contenant des intégrales semi-infinies très oscillantes à cause de la présence

d'une fonction de Bessel sphérique dans leur intégrande. L'évaluation numérique des intégrales moléculaires multacentriques [Eqs. (4.56), (4.76), (4.99), (4.110), (4.112), (4.115), (4.172) et (4.190)] est rendue très difficile par la présence de ces intégrales semi-infinies. Nous remarquerons que lorsque les valeurs de λ ou de v sont grandes et que α (et β) est (sont) proche(s) de 0 ou de 1, les oscillations de l'intégrande deviennent très importantes et l'évaluation numérique de l'intégrale devient très problématique. Il est connu que l'évaluation numérique des intégrales oscillantes est difficile, particulièrement lorsque la fonction oscillante est une fonction de Bessel sphérique et non une simple fonction trigonométrique [153, 154].

De plus, lorsque l'on substitue α (et β) par 0 ou 1, les fonctions de Bessel réduites deviennent constantes sur l'intervalle d'intégration et par conséquent les oscillations de $j_\lambda(vx)$ ne sont pas amorties par la décroissance exponentielle des fonctions \hat{k}_ν . Dans ce cas, le comportement asymptotique de l'intégrande ne peut pas être représenté par une fonction de la forme $g(x) e^{-ax}$ avec $g(x)$ une fonction non rapidement oscillante. C'est pourquoi, dans ces régions, la quadrature de Gauss-Laguerre, même d'ordre élevé, donne de mauvais résultats et présente de sévères difficultés pour ce type d'intégrales. On notera que la quadrature de Gauss-Laguerre peut être précise lorsque v n'est pas trop grand et que α (et/ou β) n'est (ne sont) pas trop proche(s) de 0 ou 1.

5.2 Situation du problème

Les intégrales semi-infinies précédemment nommées [Eqs. (4.56), (4.76), (4.99), (4.110), (4.112), (4.115), (4.172) et (4.190)] seront notées de façon générale, $\tilde{\mathcal{I}}(s)$, où s représente la (ou les) variable(s) α (et β). Ces intégrales peuvent être transformées en séries infinies de la façon suivante :

$$\tilde{\mathcal{I}}(s) = \int_0^{+\infty} x^{n_x} g(x) j_\lambda(vx) dx \quad (5.1)$$

$$= \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{j_{\lambda,v}^n}^{j_{\lambda,v}^{n+1}} x^{n_x} g(x) j_\lambda(vx) dx, \quad (5.2)$$

où $j_{\lambda,v}^0 = 0$ et $j_{\lambda,v}^n = j_{\lambda+\frac{1}{2}}^n/v$ ($v \neq 0$) pour $n = 1, 2, \dots$ sont les zéros positifs successifs de $j_\lambda(vx)$ et $x^{n_x} g(x)$ représente la partie complémentaire de $\tilde{\mathcal{S}}, \tilde{\mathcal{V}}(\alpha), \tilde{\mathcal{J}}, \tilde{\mathcal{J}}(\alpha), \tilde{\mathcal{H}}(\alpha), \tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta), \tilde{\mathcal{L}}(\alpha)$ ou $\tilde{\mathcal{Q}}(\alpha)$ [voir équations (4.56), (4.76), (4.99), (4.110), (4.112), (4.115), (4.172) et (4.190)].

Dans la suite, l'intégrande de $\tilde{\mathcal{I}}(s)$ sera notée $\mathcal{F}_{\tilde{\mathcal{I}},s}(x)$.

Dans le cas où $v \rightarrow 0$, l'intégrale semi-infinie (5.1) s'annule si $\lambda \neq 0$, puisque l'intégrande est une fonction décroissante qui converge vers 0 pour $x \rightarrow +\infty$ et que $\lim_{t \rightarrow 0} j_\lambda(t) = 0$. Et, si $\lambda = 0$, nous utilisons le fait que $j_0(t) = \frac{\sin(t)}{t} \rightarrow 1$ lorsque $t \rightarrow 0$ et le fait que l'intégrande est une fonction décroissante qui converge vers 0 pour $x \rightarrow +\infty$, pour obtenir l'équation suivante :

$$\tilde{\mathcal{I}}(s) \approx \int_0^{+\infty} x^{n_x} g(x) dx. \quad (5.3)$$

Pour évaluer cette intégrale qui n'est pas oscillante, nous utiliserons une quadrature de Gauss-Laguerre d'ordre 64.

La série infinie (5.2) peut être utilisée pour calculer $\tilde{\mathcal{I}}(s)$ avec une excellente précision, malheureusement cette approche consomme beaucoup de temps de calcul, aussi des méthodes alternatives plus performantes doivent être développées.

5.3 Les algorithmes d'accélération de la convergence

Les séries obtenues à partir du développement (5.2) convergent extrêmement lentement. C'est pourquoi leur utilisation pour le calcul des intégrales moléculaires est à proscrire. Afin d'augmenter le taux de convergence de ces séries, nous utilisons des méthodes d'accélération de la convergence. Ces méthodes sont généralement obtenues par des processus d'extrapolation :

– soit la série infinie :

$$S = \sum_{k=0}^{+\infty} a_k \quad (5.4)$$

– et soit la somme partielle :

$$S_n = \sum_{k=0}^n a_k \quad (5.5)$$

qui converge vers S lorsque $n \rightarrow +\infty$.

Dans les processus d'extrapolation, S_n est transformée en une autre somme partielle S'_n qui converge vers S plus vite que S_n , c'est à dire qu'un nombre n moins grand de termes sera nécessaire pour atteindre une précision donnée. Ces méthodes peuvent augmenter fortement le taux convergence des séries infinies.

Il est connu que n'importe quel accélérateur de la convergence ne convient pas à n'importe quel type de séries. Aussi, le choix de telle méthode plutôt qu'une autre ne peut être le fruit que d'une étude et de tests numériques. Dans ce travail, nous nous sommes bornés à utiliser l' ε algorithme de Wynn et la transformation u de Levin qui sont probablement les deux accélérateurs de la convergence les plus utilisés dans les logiciels de chimie quantique. Ces deux méthodes ont fait l'objet de très nombreuses études. La description de la théorie sur laquelle sont basées ces méthodes d'extrapolation ne constitue pas le sujet de ce mémoire, aussi nous sommes nous contenté d'exposer les principaux résultats et algorithmes que nous avons développés et utilisés pour chacune de ces méthodes.

5.3.1 L'épsilon algorithme de Wynn :

Wynn a établi un processus de récurrence à deux dimensions de la transformation de Shanks [155, 156] connu sous le nom de l' ε algorithme de Wynn [157] :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{-1}^{(n)} &= 0, \\ \varepsilon_0^{(n)} &= S_n, \quad n \geq 0, \\ \varepsilon_{m+1}^{(n)} &= \varepsilon_{m-1}^{(n+1)} + \frac{1}{\left[\varepsilon_m^{(n+1)} - \varepsilon_m^{(n)} \right]}, \quad n, m \geq 0. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Si $n = 2p$ pair, alors l'approximation de la limite S de la série infinie est donnée par $\varepsilon_{2p}^{(0)}$, sinon, si $n = 2p + 1$, la valeur approchée de S est donnée par $\varepsilon_{2p}^{(1)}$. Dans la suite on notera ε_n cette approximation.

Afin d'évaluer facilement ε_n , nous avons développé un algorithme spécial (voir annexe C) qui adapte automatiquement l'ordre n auquel nous appliquons l' ε algorithme de sorte à obtenir un degré de précision prédéterminé. Cet algorithme peut être d'une grande utilité dans les codes de calculs puisqu'il n'existe aucun moyen de connaître à l'avance l'ordre auquel on doit appliquer un accélérateur de la convergence pour obtenir une précision suffisante. Par ailleurs, le choix d'un ordre trop élevé conduit souvent à des instabilités numériques faisant perdre toute sa pertinence au résultat numérique fourni par l'accélérateur de la convergence utilisé. Notre programme permet de retourner un résultat ayant la précision souhaitée sans qu'il soit nécessaire de donner l'ordre n de la méthode et sans faire plus de calculs que pour l' ε algorithme présenté dans l'équation (5.6).

5.3.2 La transformation u de Levin :

Levin a introduit la transformation u qui est un puissant accélérateur de la convergence pour les séries alternées [158]. Comme l' ε algorithme, le u de Levin est très utilisé dans de nombreux programmes de calculs. Sa mise en œuvre est plus facile que celle de ε et il donne souvent de meilleurs résultats. Après avoir transformé l'intégrale $\tilde{\mathcal{I}}$ en une série infinie [Eq. (5.4)], l'approximation u_n de $\tilde{\mathcal{I}}$ est donnée par :

$$u_n = \frac{\sum_{i=0}^n \binom{n}{i} (-1)^i (1+i)^{n-2} S_i / a_i}{\sum_{i=0}^n \binom{n}{i} (-1)^i (1+i)^{n-2} / a_i}, \quad (5.7)$$

où $a_i = \int_{x_i}^{x_{i+1}} t^{n_x} g(t) j_\lambda(vt) dt$ et $S_i = \sum_{k=0}^i a_k$ avec $x_i = (j_{\lambda+1/2}^i / v)$ pour $i = 0, 1, \dots, n$.

Comme pour l' ε algorithme de Wynn, en utilisant nos travaux sur la méthode $S\bar{D}$ qui est présentée un peu plus loin dans ce chapitre, nous avons mis au point un algorithme récursif auto-adaptatif, permettant d'ajuster l'ordre n de la méthode à un degré de précision donné et évitant les instabilités numériques dues à des nombres a_i trop petits ou trop grands (voir annexe C).

5.4 Les transformations non-linéaires

Les transformations non-linéaires D , \overline{D} et $S\overline{D}$ permettent d'accélérer la convergence des intégrales semi-infinies sans faire appel au développement en séries infinies (5.2). Ces méthodes sont le résultat de la combinaison de plusieurs méthodes d'accélération. Pour pouvoir appliquer ces transformations, il faut que l'intégrande de l'intégrale semi-infinie vérifie une équation différentielle linéaire dont les coefficients possèdent des développements asymptotiques de type Poincaré [159–162].

Dans cette section, nous présentons les différentes méthodes ayant conduit à $S\overline{D}$ qui est aujourd'hui la transformation non-linéaire la plus performante pour l'évaluation des intégrales semi-infinies impliquées par les intégrales moléculaires multacentriques. Ici aussi nous nous contenterons de donner les résultats finaux et ne développerons pas les aspects théoriques qui sont largement couverts par la littérature.

5.4.1 Les transformations non-linéaires D et \overline{D} :

Dans la suite, on définit $A^{(\gamma)}$ pour γ entier, comme l'ensemble des fonctions $h(x)$ infiniment dérivables ayant un développement asymptotique en puissances inverses de x lorsque $x \rightarrow +\infty$, de la forme :

$$h(x) \sim x^\gamma \left(a_0 + \frac{a_1}{x} + \frac{a_2}{x^2} + \dots \right), \quad (5.8)$$

et leurs dérivées d'ordre quelconque possèdent un développement asymptotique qui peut être obtenu en dérivant terme à terme l'équation (5.8).

Remarque 1 Si les fonctions $h_1(x) \in A^{(\gamma_1)}$ et $h_2(x) \in A^{(\gamma_2)}$, alors le produit :

$$h(x) = h_1(x) h_2(x) \in A^{(\gamma_1 + \gamma_2)}.$$

Remarque 2 Si la fonction $h(x) \in A^{(\gamma)}$ avec $\gamma \neq 0$ alors $h'(x) \in A^{(\gamma-1)}$. Si $\gamma = 0$ alors $h'(x) \in A^{(-2)}$.

Théorème [160, 161] Posons $f(x)$ une fonction intégrable sur $[0, +\infty[$ (c'est à dire $\int_0^{+\infty} f(t)dt$ existe) et satisfaisant une équation différentielle d'ordre m de la forme :

$$f(x) = \sum_{k=1}^m p_k(x) f^{(k)}(x), \quad p_k \in A^{(i_k)}, \quad i_k \leq k. \quad (5.9)$$

Posons également $\lim_{x \rightarrow +\infty} p_k^{(i-1)}(x) f^{(k-i)}(x) = 0, \quad i \leq k \leq m, \quad 1 \leq i \leq m.$

Si pour tout entier $l \geq -1, \sum_{k=1}^m l(l-1) \dots (l-k+1) p_{k,0} \neq 1$, où :

$$p_{k,0} = \lim_{x \rightarrow +\infty} x^{-k} p_k(x), \quad 1 \leq k \leq m,$$

alors pour $x \rightarrow +\infty$:

$$\int_x^{+\infty} f(t)dt \sim \sum_{k=0}^{m-1} f^{(k)}(x) x^{j_k} \left(\beta_{0,k} + \frac{\beta_{1,k}}{x} + \frac{\beta_{2,k}}{x^2} + \dots \right), \quad (5.10)$$

où :

$$j_k \leq \max(i_{k+1}, i_{k+2} - 1, \dots, i_m - m + k + 1), \quad k = 0, 1, \dots, m-1.$$

□

L'approximation $D_n^{(m)}$ de $\int_0^{+\infty} f(t)dt$, utilisant la transformation non-linéaire D , satisfait le système à $(nm+1)$ équations donné par [161] :

$$D_n^{(m)} = \int_0^{x_l} f(t)dt + \sum_{k=0}^{m-1} f^{(k)}(x_l) x_l^{\sigma_k} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{\beta_{k,i}}{x_l^i}, \quad l = 0, 1, \dots, nm. \quad (5.11)$$

σ_k pour $k = 0, 1, \dots, m-1$ sont les minima de $(k+1)$ et s_k , où s_k est le plus grand entier s pour lequel $\lim_{x \rightarrow +\infty} x^s f^{(k)} = 0$.

$D_n^{(m)}$ et $\beta_{k,i}$ pour $k = 0, 1, \dots, m-1, i = 0, 1, \dots, n-1$ sont les $(nm+1)$ inconnues. Les $x_l, l = 0, 1, \dots$, sont choisis tels que : $0 < x_0 < x_1 < \dots$ et $\lim_{l \rightarrow +\infty} x_l = +\infty$.

L'ordre du système d'équations peut être réduit à $n(m-1)+1$ en choisissant x_l comme étant les zéros positifs successifs de la fonction $f(x)$. Dans ce cas, l'équation (5.11) peut être réécrite sous la forme [160, 163] :

$$\overline{D}_n^{(m)} = \int_0^{x_l} f(t) dt + \sum_{k=1}^{m-1} f^{(k)}(x_l) x_l^{\sigma_k} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{\overline{\beta}_{k,i}}{x_l^i}, \quad l = 0, 1, \dots, n(m-1). \quad (5.12)$$

Dans [118–121, 164], Safouhi a montré que les intégrales semi-infinies contenues dans l'expression des intégrales moléculaires satisfont toutes les conditions pour appliquer D et \bar{D} et que les transformations D et \bar{D} accélèrent plus efficacement la convergence de ces intégrales semi-infinies que l' ε algorithme de Wynn et que le u de Levin.

On remarquera que seule la connaissance de l'existence et de l'ordre de l'équation différentielle que satisfait l'intégrande est nécessaire pour pouvoir appliquer ces transformations. L'approximation $\bar{D}_n^{(m)}$ converge rapidement vers la valeur exacte de l'intégrale lorsque n augmente. Malheureusement, l'évaluation de l'approximation de l'intégrale semi-infinie nécessite la résolution d'un système de $n(m - 1) + 1$ équations. Ceci présente de sévères difficultés numériques et algorithmiques et consomme beaucoup de temps de calcul.

Dans [122–125, 164], Safouhi a montré que l'ordre des équations différentielles satisfaites par les intégrandes des intégrales semi-infinies peuvent être réduites à deux en conservant toutes les conditions nécessaires pour appliquer \bar{D} . Ceci a conduit à la méthode $\bar{D}^{(2)}$ ou $H\bar{D}_n$ ($H\bar{D}_n$ signifie que \bar{D} est appliquée avec une équation différentielle d'ordre deux). L'approximation $\bar{D}_n^{(2)}$ simplifie fortement l'application de la transformation $\bar{D}_n^{(m)}$. L'approximation $\bar{D}_n^{(2)}$ de $\int_0^{+\infty} x^{n_x} g(t) j_\lambda(t) dt$ est donnée par :

$$\bar{D}_n^{(2)} = \int_0^{x_l} x^{n_x} g(t) j_\lambda(t) dt + x_l^{n_x} g(x_l) j'_\lambda(x_l) x_l^2 \sum_{i=0}^{n-1} \frac{\bar{\beta}_{k,i}}{x_l^i}, \quad l = 0, 1, \dots, n, \quad (5.13)$$

où $x_l = j_{\lambda+\frac{1}{2}}^{l+1}$ pour $l = 0, 1, \dots$ et où $\bar{D}_n^{(2)}$ et $\bar{\beta}_{k,i}$ sont les $(n + 1)$ inconnues du système linéaire.

Comme on peut le voir dans (5.13), seul le calcul de la première dérivée de la fonction de Bessel sphérique doit être réalisé. Le calcul des dérivées successives de l'intégrande n'est pas nécessaire. Et désormais l'ordre du système linéaire à résoudre n'est plus que $(n + 1)$. Tout ceci conduit à de forts gains de temps de calcul par rapport à $\bar{D}_n^{(m)}$, mais il reste nécessaire de calculer les $(n + 1)$ zéros positifs successifs de la fonction de Bessel sphérique et de résoudre un système linéaire à $(n + 1)$ équations.

5.4.2 La transformation non-linéaire $S\overline{D}$:

La méthode $S\overline{D}$ développée par Safouhi [126] pour l'évaluation numérique des intégrales semi-infinies impliquant une fonction de Bessel sphérique, est la plus récente et la plus puissante des transformations non-linéaires. L'idée principale de cette méthode consiste à remplacer la fonction de Bessel sphérique par une simple fonction sinus, en utilisant une propriété mathématique reliant ces deux fonctions [Eq. (4.23)] puis à appliquer la transformation \overline{D} due à Sidi [160, 163].

La méthode $S\overline{D}$: Dans [118–121, 164], Safouhi a démontré que $\mathcal{F}_{\overline{z},s}(x)$ satisfait une équation différentielle d'ordre inférieur ou égal à six permettant d'appliquer les transformations non-linéaires D et \overline{D} . Ces deux méthodes se sont révélées extrêmement performantes pour l'évaluation des intégrales moléculaires multicentriques comparées aux autres alternatives : quadrature de Gauss-Laguerre, l'épsilon algorithme de Wynn et la transformation u de Levin.

Récemment, Safouhi a introduit la méthode $S\overline{D}$ [126], et a montré que $\mathcal{F}_{\overline{z},s}(x)$ satisfait toutes les conditions pour appliquer la transformation $S\overline{D}$ [126–128], qui consiste à remplacer la fonction de Bessel sphérique par une simple fonction sinus (par une série d'intégration par parties de $\mathcal{F}_{\overline{z},s}(x)$) et à appliquer la transformation non-linéaire $\overline{D}^{(2)}$.

Considérons $\int_0^{+\infty} f(x) dx = \int_0^{+\infty} x^{n_x} g(x) j_\lambda(x) dx$. En remplaçant la fonction de Bessel sphérique, $j_\lambda(x)$, par sa définition donnée par (4.23), et en intégrant successivement par parties, pour tout $\lambda > 0$, on obtient :

$$\begin{aligned}
 \int_0^{+\infty} f(x) dx &= (-1)^\lambda \int_0^{+\infty} x^{n_x+\lambda} g(x) \left[\left(\frac{d}{x dx} \right)^\lambda j_0(x) \right] dx \\
 &= (-1) \left[x^{n_x+\lambda-1} g(x) \left(\left(\frac{d}{x dx} \right)^{\lambda-1} j_0(x) \right) \right]_0^{+\infty} \\
 &\quad + \int_0^{+\infty} x \left[\left(\frac{d}{x dx} \right) x^{n_x+\lambda-1} g(x) \right] j_{\lambda-1}(x) dx \\
 &= (-1) \sum_{l=0}^{\lambda-1} \left[x^{l-\lambda+1} \left(\left(\frac{d}{x dx} \right)^l x^{n_x+\lambda-1} g(x) \right) j_{\lambda-l-1}(x) \right]_0^{+\infty}
 \end{aligned}$$

$$+ \int_0^{+\infty} \left[\left(\frac{d}{x dx} \right)^\lambda x^{n_x + \lambda - 1} g(x) \right] \sin(x) dx. \quad (5.14)$$

Et, pour tout $\lambda > 0$, si pour tout $l = 0, \dots, \lambda - 1$,

$$\lim_{x \rightarrow 0} x^{l - \lambda + 1} \left[\left(\frac{d}{x dx} \right)^l x^{n_x + \lambda - 1} g(x) \right] j_{\lambda - l - 1}(x) = 0 \quad (5.15)$$

et

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} x^{l - \lambda + 1} \left[\left(\frac{d}{x dx} \right)^l x^{n_x + \lambda - 1} g(x) \right] j_{\lambda - l - 1}(x) = 0, \quad (5.16)$$

alors l'équation (5.14) devient :

$$\int_0^{+\infty} f(x) dx = \int_0^{+\infty} \left[\left(\frac{d}{x dx} \right)^\lambda x^{n_x + \lambda - 1} g(x) \right] \sin(x) dx. \quad (5.17)$$

L'intégrale semi-infinie (5.1) peut-être réécrite sous la forme :

$$\tilde{\mathcal{I}}(s) = \frac{1}{v^{\lambda+1}} \int_0^{+\infty} \left(\frac{d}{x dx} \right)^\lambda [x^{n_x + \lambda - 1} g(x)] \sin(vx) dx \quad (5.18)$$

$$= \frac{1}{v^{\lambda+1}} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{\frac{n\pi}{v}}^{\frac{(n+1)\pi}{v}} \left(\frac{d}{x dx} \right)^\lambda [x^{n_x + \lambda - 1} g(x)] \sin(vx) dx. \quad (5.19)$$

Dans la suite, nous noterons $\tilde{\mathcal{F}}_{\tilde{\mathcal{I}},s}(x)$ l'intégrande de l'intégrale semi-infinie de (5.18).

Les zéros de la fonction sinus sont équidistants ce qui permet d'utiliser les règles de Cramer, comme l'a suggéré Levin [158]. Si on définit les fonctions $G(x)$ et $F(x)$ par :

$$\begin{cases} G(x) = \left(\frac{d}{x dx} \right)^\lambda [x^{n_x + \lambda - 1} g(x)] \\ F(x) = \int_0^x G(t) \sin(vt) dt \end{cases}, \quad (5.20)$$

alors l'approximation $S\bar{D}$ de $\tilde{\mathcal{I}}(s)$ est donnée par [126] :

$$S\bar{D}_n^{(2,j)} = \frac{1}{v^{\lambda+1}} \frac{\sum_{i=0}^{n+1} \binom{n+1}{i} (1+i+j)^n F(x_{i+j}) / [x_{i+j}^2 G(x_{i+j})]}{\sum_{i=0}^{n+1} \binom{n+1}{i} (1+i+j)^n / [x_{i+j}^2 G(x_{i+j})]} \quad (5.21)$$

où $x_l = (l+1)\frac{\pi}{v}$ pour $l = 0, 1, \dots$

L'utilisation de l'équation (5.21) pour l'évaluation de $\tilde{\mathcal{I}}(s)$ est plus avantageuse que la transformation non-linéaire $\bar{D}^{(2)}$ pour laquelle il faut calculer les $(n+1)$ zéros positifs successifs de la fonction de Bessel sphérique et programmer une méthode pour résoudre le système d'équations linéaires qui consomme plus de temps de calcul que l'utilisation des règles de Cramer.

5.5 Développement de l'algorithme de $S\bar{D}$

Pour utiliser les équations (5.19) et (5.21), il est nécessaire de prouver que $\mathcal{F}_{\tilde{\mathcal{I}},s}$ satisfait une équation différentielle d'ordre m , de calculer la fonction $G(x)$ pour les différentes intégrales électroniques moléculaires que l'on souhaite évaluer et de démontrer que les conditions (5.15) et (5.16) sont vérifiées.

Grâce à l'équation (4.22) et au fait que $\frac{d}{dx} = \frac{dz}{dx} \frac{d}{dz}$, on peut facilement montrer que : si $n_\gamma = 2\nu$ alors pour $j \in \mathbb{N}$:

$$\left(\frac{d}{x dx}\right)^j \left[\frac{\hat{k}_\nu[\gamma(\alpha, x) R]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}} \right] = (-1)^j \alpha^j (1-\alpha)^j \frac{\hat{k}_{\nu+j}[\gamma(\alpha, x) R]}{[\gamma(\alpha, x)]^{2(\nu+j)}}, \quad (5.22)$$

et si $n_\gamma < 2\nu$, on obtient :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{x dx}\right)^j \left[\frac{\hat{k}_\nu[\gamma(\alpha, x) R]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}} \right] &= \frac{\alpha^j (1-\alpha)^j}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma+2j}} \\ &\times \sum_{i=0}^j \binom{j}{i} (-1)^i \frac{(2\nu - n_\gamma)!!}{[2\nu - n_\gamma - (j-i)]!!} \hat{k}_{\nu+i}[\gamma(\alpha, x) R]. \end{aligned} \quad (5.23)$$

5.5.1 Intégrales de recouvrement et coulombienne bicentriques :

Considérons l'intégrande de l'intégrale semi-infinie (5.1), qui sera notée $f(x)$:

$$f(x) = h(x) j_\lambda(x). \quad (5.24)$$

Les fonctions de Bessel sphériques satisfont une équation différentielle d'ordre deux [133, 139] :

$$j_\lambda(Rx) = -\frac{2x}{(Rx)^2 - \lambda^2 - \lambda} j_\lambda^{(1)}(Rx) - \frac{x^2}{(Rx)^2 - \lambda^2 - \lambda} j_\lambda^{(2)}(Rx)$$

$$= q_1(x) j_\lambda^{(1)}(Rx) + q_2(x) j_\lambda^{(2)}(Rx). \quad (5.25)$$

Nous notons que les coefficients de l'équation différentielle (5.25) sont respectivement dans $A^{(-1)}$ et $A^{(0)}$.

En utilisant les équations (4.56) et (4.99), on voit que la fonction $h(x)$ peut être réécrite comme suit :

$$h(x) = \frac{x^{n_x - 2(\nu_1 + \nu_2)}}{(1 + \zeta_1^2/x^2)^{\nu_1} (1 + \zeta_2^2/x^2)^{\nu_2}}, \quad (5.26)$$

avec

$$\begin{aligned} n_x &= \begin{cases} l_1 + l_2 + 2 & \text{pour l'intégrale de recouvrement bicentrique (4.56)} \\ l_1 + l_2 & \text{pour l'intégrale coulombienne bicentrique (4.99)} \end{cases} \\ \nu_1 &= n_1 + l_1 + 1 \quad \text{et} \quad \nu_2 = n_2 + l_2 + 1. \end{aligned} \quad (5.27)$$

À partir des équations ci-dessus, il est facile de voir que $h(x) \in A^{(n_x - 2(\nu_1 + \nu_2))}$.

Pour prouver l'existence de l'équation différentielle satisfaite par la fonction $f(x)$ et pour déterminer son ordre, nous utilisons un corollaire démontré dans [161].

Corollaire [161] Si une fonction $h(x)$ satisfait une équation différentielle linéaire d'ordre m avec des coefficients admettant un développement asymptotique en puissances inverses de x lorsque $x \rightarrow +\infty$ et si $g(x) \in A^{(\gamma)}$, alors le produit $g(x)h(x)$ satisfait une équation différentielle linéaire d'ordre inférieur ou égal à m avec des coefficients admettant un développement asymptotique en puissances inverses de x lorsque $x \rightarrow +\infty$. \square

Il est alors évident que la fonction $h(x)j_\lambda(Rx)$ satisfait une équation différentielle linéaire d'ordre deux, avec des coefficients $p_1(x)$ et $p_2(x)$ donnés par :

$$p_1(x) = h(x)q_1(x) \in A^{(n_x - 2(\nu_1 + \nu_2) - 1)} \quad (5.28)$$

$$p_2(x) = h(x)q_2(x) \in A^{(n_x - 2(\nu_1 + \nu_2))}. \quad (5.29)$$

En utilisant (5.27), on peut voir :

$$[n_x - 2(\nu_1 + \nu_2)] \leq -[2(n_1 + n_2) + l_1 + l_2 + 2] \leq -2. \quad (5.30)$$

À partir des équations (5.25) et (5.30), nous déduisons :

1. p_k est dans $A^{(i_k)}$ où $i_k < k$, pour $k = 1, 2$.

2. $p_{k,0} = \lim_{x \rightarrow +\infty} x^{-k} p_k(x) = 0$ pour $k = 1, 2$ par conséquent $\forall l \geq -1$:

$$\sum_{k=1}^m l(l-1) \dots (l-k+1) p_{k,0} = 0 \neq 1, \quad \text{pour } k = 1, 2.$$

3. En utilisant les remarques (1) et (2) et le fait que $p_i \in A^{(\alpha)}$ avec $\alpha \leq -2$ pour $i = 1, 2$ et $h(x) \in A^{(\gamma)}$ avec $\gamma \leq -2$, on peut facilement montrer :

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} p_k^{(i-1)}(x) f^{(k-i)}(x) = 0, \quad \text{pour } k = i, 2; i = 1, 2.$$

Il est désormais prouvé que l'intégrande $f(x)$ satisfait toutes les conditions pour pouvoir appliquer D et \bar{D} . L'approximation de l'intégrale semi-infinie peut donc être obtenue en résolvant les systèmes d'équations (5.11) et (5.12).

Si les x_l sont les zéros de la fonction de Bessel sphérique $j_\lambda(x)$, alors $f'(x_l)$ est donnée par :

$$f'(x_l) = h(x_l) j'_\lambda(x_l), \quad \forall l = 0, 1, \dots, n. \quad (5.31)$$

En utilisant l'équation (5.30), on montre que $\min(2, s)$ où s est le plus grand nombre entier tel que $\lim_{x \rightarrow +\infty} x^s f'(x) = 0$, est égal à 2.

L'approximation $\bar{D}_n^{(2)}$ des intégrales semi-infinies $\tilde{\mathcal{S}}$ et $\tilde{\mathcal{J}}$ est donnée par :

$$\bar{D}_n^{(2)} = \int_0^{x_l} f(t) dt + h(x_l) j'_\lambda(x_l) x^2 \sum_{i=0}^{n-1} \frac{\bar{\beta}_{1,i}}{x_l^i}, \quad (5.32)$$

$j'_\lambda(x)$ pourra être évaluée au moyen de l'équation (4.25).

Nous définissons $G^{(l)}(x)$ la fonction qui pour tout $\lambda > 0$ et $l = 0, 1, \dots, \lambda$ est donnée par $G^{(l)}(x) = \left(\frac{x}{x dx}\right)^l (x^{\lambda-1} h(x))$. En remplaçant $h(x)$ par son expression donnée dans (4.56) et (4.99), et en utilisant les règles de dérivation de Leibnitz, nous obtenons :

$$\begin{aligned} G^{(l)}(x) &= \left[\left(\frac{d}{x dx}\right)^l \frac{x^{n_x + \lambda - 1}}{(\zeta_1^2 + x^2)^{\nu_1} (\zeta_2^2 + x^2)^{\nu_2}} \right] \\ &= \sum_{i=0}^l \binom{l}{i} \frac{(n_x + \lambda - 1)!!}{(n_x + \lambda - 1 - 2(l-i))!!} x^{n_x + \lambda - 1 - 2(l-i)} \end{aligned}$$

$$\times \sum_{j=0}^i \binom{i}{j} \frac{(-2)^i (\nu_1)_{i-j} (\nu_2)_j}{(\zeta_1^2 + x^2)^{\nu_1+i-j} (\zeta_2^2 + x^2)^{\nu_2+j}}. \quad (5.33)$$

De (5.33), nous déduisons :

$$\begin{aligned} x^{l-\lambda+1} \left(\frac{x}{x dx} \right)^l (x^{\lambda-1} h(x)) &= \sum_{i=0}^l \binom{l}{i} \frac{(n_x + \lambda - 1)!!}{(n_x + \lambda - 1 - 2(l-i))!!} x^{n_x+2i-l} \\ &\times \sum_{j=0}^i \binom{i}{j} \frac{(-2)^i (\nu_1)_{i-j} (\nu_2)_j}{(\zeta_1^2 + x^2)^{\nu_1+i-j} (\zeta_2^2 + x^2)^{\nu_2+j}}. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Les entiers λ sont tels que $0 \leq \lambda \leq (l_1 + l_2)$. Dans (4.56) et (4.99), n_x est plus grand ou égal à λ . Ainsi, pour tout $\lambda > 0$ et pour tout $l = 0, 1, \dots, \lambda - 1$, $(n_x - l) > 0$. Nous en déduisons pour tout $i \geq 0$, $(n_x + 2i - l) > 0$.

En conséquence, pour tout $\lambda > 0$ et pour tout $l = 0, 1, \dots, \lambda - 1$,

$$\lim_{x \rightarrow 0} x^{l-\lambda+1} \left(\left(\frac{d}{x dx} \right)^l x^{\lambda-1} h(x) \right) j_{\lambda-l-1}(x) = 0. \quad (5.35)$$

D'autre part, en considérant (4.56) et (4.99), il est facile de prouver :

$$[2(\nu_1 + \nu_2) - n_x] \geq [2(n_1 + n_2) + l_2 + l_2 + 2] > 0 \quad (5.36)$$

et pour tout $l = 0, 1, \dots, \lambda - 1$:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow +\infty} x^{l-\lambda+1} \left(\left(\frac{d}{x dx} \right)^l x^{\lambda-1} h(x) \right) j_{\lambda-l-1}(x) &= \\ \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{1}{x^{2(\nu_1+\nu_2)+l-n_x}} j_{\lambda-l-1}(x) &= 0. \end{aligned} \quad (5.37)$$

Nous voyons désormais que toutes les conditions d'application de $S\bar{D}$ sont satisfaites par $\mathcal{F}_{\bar{S}}$ et $\mathcal{F}_{\bar{J}}$. Les intégrales semi-infinies pourront être réécrites sous la forme :

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{R^{\lambda+1}} \int_{x=0}^{+\infty} \left[\left(\frac{d}{x dx} \right)^\lambda \frac{x^{n_x+\lambda-1}}{(\zeta_1^2 + x^2)^{\nu_1} (\zeta_2^2 + x^2)^{\nu_2}} \right] \sin(Rx) dx \\ &= \frac{1}{R^{\lambda+1}} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{n\pi/R}^{(n+1)\pi/R} \left[\left(\frac{d}{x dx} \right)^\lambda \frac{x^{n_x+\lambda-1}}{(\zeta_1^2 + x^2)^{\nu_1} (\zeta_2^2 + x^2)^{\nu_2}} \right] \sin(Rx) dx. \end{aligned} \quad (5.38)$$

5.5.2 L'intégrale tricentrique d'attraction nucléaire :

L'intégrande de l'intégrale semi-infinie pour l'attraction nucléaire, $\mathcal{F}_{\tilde{\nu},\alpha}(x)$, est donnée par (4.76) et (4.77) :

$$\mathcal{F}_{\tilde{\nu},\alpha}(x) = x^{n_x} \frac{\hat{k}_\nu[\gamma(\alpha, x) R]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}} j_\lambda(vx). \quad (5.39)$$

Dans [118, 119, 164], Safouhi a montré que $\mathcal{F}_{\nu,\alpha}(x)$ satisfait une équation différentielle d'ordre 4 permettant d'appliquer $D^{(4)}$ et $\overline{D}^{(4)}$.

En utilisant la formule de dérivation de Leibnitz et les équations précédentes, (5.22) et (5.23), on obtient :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{x dx}\right)^l \left(x^{n_x+\lambda-1} \frac{\hat{k}_\nu[\gamma(\alpha, x) R]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}}\right) &= \sum_{j=0}^l \binom{l}{j} \frac{(n_x + \lambda - 1)!!}{[n_x + \lambda - 1 - 2(l-j)]!!} x^{n_x+\lambda-1-2(l-j)} \\ &\quad \times \left(\frac{d}{x dx}\right)^j \left[\frac{\hat{k}_\nu[\gamma(\alpha, x) R]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}}\right] \end{aligned} \quad (5.40)$$

avec $R = AB$. On obtient $G(x)$ pour l'intégrale d'attraction nucléaire tricentrique en prenant $l = \lambda$ dans (5.40).

Puisque $n_x \geq \lambda$, on a $n_x - l > 0$ pour tout $l = 0, 1, \dots, \lambda - 1$. D'où on déduit [126] :

$$\lim_{x \rightarrow 0} x^{l-\lambda+1} \left(\frac{d}{dx}\right)^l \left[x^{n_x+\lambda-1} \frac{\hat{k}_\nu[\gamma(\alpha, x) R]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}}\right] = 0. \quad (5.41)$$

Par ailleurs le fait que les fonctions de Bessel réduites soient exponentiellement décroissantes assure que la condition (5.16) est satisfaite. On peut conclure que $\mathcal{F}_{\nu,\alpha}(x)$ remplit toutes les conditions d'application de $S\overline{D}_n^{(2)}$ [126].

5.5.3 Les intégrales tricentrique de Coulomb et hybride :

Tout comme pour l'intégrale d'attraction nucléaire tricentrique, on peut montrer que les intégrandes, $\mathcal{F}_{\tilde{\mathcal{J}},\alpha}$ et $\mathcal{F}_{\tilde{\mathcal{H}},\alpha}$, des intégrales tricentrique de Coulomb et hybride, satisfont une équation différentielle d'ordre quatre réunissant toutes les conditions d'applicabilité de $D^{(4)}$ et $\overline{D}^{(4)}$ [120, 122, 164]. Une démonstration similaire à la précédente permet de conclure à l'applicabilité de $S\overline{D}^{(2)}$ [128].

À partir des définitions de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha)$ et $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$, données dans (4.110) et (4.112), et des équations (5.22) et (5.23), on peut montrer que, pour les intégrales tricentriques de Coulomb et hybrides, $G(x)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{xdx}\right)^\lambda \left(\frac{x^{n_x+\lambda-1} \hat{k}_\nu[\gamma(\alpha, x) R]}{[\zeta_s^2 + x^2]^{n_k} [\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}}\right) &= \sum_{i=0}^\lambda \sum_{j=0}^i \binom{\lambda}{i} \binom{i}{j} \frac{(n_x + \lambda - 1)!!}{(n_x + \lambda - 1 - 2j)!!} \\ &\times (-2)^{i-j} (n_k)_{i-j} \frac{x^{n_x+\lambda-1-2j}}{[\zeta_s^2 + x^2]^{n_k+i-j}} \left(\frac{d}{xdx}\right)^{\lambda-i} \left[\frac{\hat{k}_\nu[\gamma(\alpha, x) R]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}}\right], \end{aligned} \quad (5.42)$$

où R représente $|\vec{R}_{34}|$ pour l'intégrale tricentrique de Coulomb et $|\vec{R}_4|$ pour l'intégrale hybride.

5.5.4 Les intégrales de Coulomb et d'échange multicentriques :

L'intégrande $\mathcal{F}_{\tilde{\mathcal{J}}, \alpha, \beta}$ de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$ satisfait une équation différentielle linéaire d'ordre six permettant d'appliquer $D^{(6)}$ et $\bar{D}^{(6)}$ [119, 121]. En utilisant les mêmes arguments que ceux exposés pour l'intégrale d'attraction nucléaire, on peut montrer que la méthode $S\bar{D}^{(2)}$ est applicable à l'intégrale coulombienne tétracentrique et par conséquent aux intégrales d'échange [127].

D'après les équations (4.115), (5.22) et (5.23), la fonction $G(x)$ pour les intégrales coulombienne tétracentrique et d'échange, est donnée par :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{xdx}\right)^\lambda \left(x^{n_x+\lambda-1} \frac{\hat{k}_{\nu_{12}}[\gamma_{12}(\alpha, x) R_{12}] \hat{k}_{\nu_{34}}[\gamma_{34}(\beta, x) R_{34}]}{[\gamma_{12}(\alpha, x)]^{n_{\gamma_{12}}} [\gamma_{34}(\beta, x)]^{n_{\gamma_{34}}}}\right) &= \sum_{l=0}^\lambda \binom{\lambda}{l} \beta^l (1-\beta)^l \\ &\times \sum_{j=0}^l \binom{l}{j} \left[\frac{\alpha(1-\alpha)}{\beta(1-\beta)}\right]^j \frac{(n_x + \lambda - 1)!!}{[n_x + \lambda - 1 - 2(\lambda - l)]!!} x^{n_x - \lambda - 1 + 2l} \\ &\times \sum_{k=0}^{l-j} \binom{l-j}{k} \frac{(-1)^k (2\nu_{34} - \nu_{\gamma_{34}})!!}{[2\nu_{34} - \nu_{\gamma_{34}} - 2(l-j-k)]!!} \frac{\hat{k}_{\nu_{34+k}}[\gamma_{34}(\beta, x) R_{34}]}{[\gamma_{34}(\beta, x)]^{n_{\gamma_{34}}+2(l-j)}} \\ &\times \sum_{i=0}^j \binom{j}{i} \frac{(-1)^i (2\nu_{12} - \nu_{\gamma_{12}})!!}{[2\nu_{12} - \nu_{\gamma_{12}} - 2(j-i)]!!} \frac{\hat{k}_{\nu_{12+i}}[\gamma_{12}(\alpha, x) R_{12}]}{[\gamma_{12}(\alpha, x)]^{n_{\gamma_{12}}+2j}}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

5.5.5 Les intégrales multacentriques perturbées :

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, les termes du premier ordre par rapport au champ magnétique peuvent être exprimés comme une combinaison linéaire d'intégrales d'ordre zéro. Les solutions mathématiques pour évaluer ceux ci seront donc identiques à celles développées précédemment. En revanche, les termes du premier ordre par rapport au moment magnétique nucléaire et les termes d'ordre deux ne sont pas réductibles à des termes d'ordre zéro. Nous avons alors établi leur expression analytique. Les cas à distribution monocentrique ne posent pas de problème particulier puisqu'une expression simple a pu être obtenue. Dans cette section nous traiterons donc des intégrales multacentriques élémentaires que nous avons notées $\tilde{\mathcal{L}}(\alpha, \pm)$ et $\tilde{Q}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(j, \zeta_1, \zeta_2, \overrightarrow{AB}, \overrightarrow{AN})$ [voir équations (4.172) et (4.190)], sur la base desquelles peuvent être développées les intégrales moléculaires du premier ordre par rapport au moment magnétique nucléaire et du second ordre. C'est deux intégrales impliquent une intégrale semi-infinie oscillante posant les mêmes problèmes que ceux évoqués pour les intégrales d'ordre zéro. Aussi, allons nous étudier ici la possibilité de leur appliquer les transformations non-linéaires.

L'intégrale $\tilde{\mathcal{L}}(\alpha, \pm)$:

L'intégrale semi-infinie contenue dans $\tilde{\mathcal{L}}(\alpha, \pm)$ a pour expression (4.172) :

$$\tilde{\mathcal{L}}(s) = \int_{x=0}^{+\infty} x^{n_x} \frac{\hat{k}_\nu [\gamma(s, x) AB]}{[\gamma(s, x)]^{n_\gamma}} j_\lambda(vx) dx, \quad (5.44)$$

avec (4.173)

$$\begin{aligned} n_x &= 2 - l' + l_1 - l'_1 + l_2 - l'_2 \\ \nu &= n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - L - j + 1/2 \\ n_\gamma &= 2(n_1 + n_2 + l_1 + l_2) - (l'_1 + l'_2 + l' + L) + 1, \\ \gamma(s, x) &= [(1-s)\zeta_1^2 + s\zeta_2^2 + \alpha(1-s)x^2]^{\frac{1}{2}}, \\ \vec{v} &= (1-s)\overrightarrow{AB} - \overrightarrow{AN}, \quad AB = |\overrightarrow{AB}| \quad \text{et} \quad v = |\vec{v}|. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Nous constatons que $\tilde{\mathcal{L}}(s)$ à la même forme que l'intégrale semi-infinie impliquée dans

l'attraction nucléaire tricentrique. Par conséquent, son intégrande, $\mathcal{F}_{\tilde{\mathcal{L}},s}$, satisfait une équation différentielle d'ordre quatre permettant d'appliquer $D^{(4)}$ et $\overline{D}^{(4)}$. De même, l'étude des bornes des sommations sur l_1'' , l_2'' et λ dans (4.172) permet de conclure que $n_x \geq \lambda$, et donc, en utilisant les mêmes arguments que ceux développés pour l'intégrale d'attraction nucléaire tricentrique, que $\mathcal{F}_{\tilde{\mathcal{L}},s}$ remplit toutes les conditions pour appliquer $S\overline{D}^{(2)}$.

L'intégrale $\tilde{Q}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}$:

L'intégrale semi-infinie contenue dans $\tilde{Q}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}$ a pour expression (4.190) :

$$\tilde{Q}(\alpha) = \int_{x=0}^{+\infty} x^{n_x} \frac{\hat{k}_\nu [\gamma(\alpha, x) AB]}{[\gamma(\alpha, x)]^{n_\gamma}} j_\lambda(vx) dx, \quad (5.46)$$

avec :

$$\begin{aligned} n_x &= l_1 - l_1' + l_2 - l_2' + 1 \\ \nu &= n_1 + n_2 + l_1 + l_2 - l' - t + \frac{1}{2} \\ n_\gamma &= 2(n_1 + n_2 + l_1 + l_2) - (l_1' + l_2' + l') + 1 \\ \gamma(\alpha, x) &= [\alpha\zeta_2^2 + (1 - \alpha)\zeta_1^2 + \alpha(1 - \alpha)x^2]^{\frac{1}{2}} \\ \vec{v} &= (1 - \alpha)\overrightarrow{AB} - \overrightarrow{AN}, \quad AB = |\overrightarrow{AB}| \quad \text{et } v = |\vec{v}|. \end{aligned} \quad (5.47)$$

Là aussi, on constate que $\tilde{Q}(\alpha)$ a la même forme que l'intégrale semi-infinie impliquée dans l'attraction nucléaire tricentrique. Nous en déduisons que son intégrande $\mathcal{F}_{\tilde{Q},\alpha}$ satisfait toutes les conditions d'applicabilité de $D^{(4)}$ et $\overline{D}^{(4)}$. L'étude des bornes de sommation dans l'équation (4.190) donne $n_x \geq \lambda$. Donc les conditions (5.15) et (5.16) d'applicabilité de $S\overline{D}^{(2)}$ sont remplies par $\tilde{Q}(\alpha)$.

5.5.6 L'algorithme de $S\overline{D}$ et les formules de récurrence :

La principale difficulté rencontrée lors de l'utilisation d'un algorithme d'accélération de la convergence, est la détermination de l'ordre auquel on va l'appliquer. C'est à dire la détermination du nombre n de termes que l'on va prendre [voir équations (5.6), (5.7)

et (5.21)]. En effet, un ordre trop petit entraîne une précision insuffisante, mais pire, un ordre trop élevé conduit à des instabilités numériques faisant échouer le calcul. Le choix de l'ordre était donc le résultat d'un compromis entre précision et stabilité numérique. Pour parer à ce problème, il était donc important de développer un algorithme spécial. Nous avons mis au point la procédure suivante [148–150], permettant le calcul efficace de l'approximation $S\overline{D}$ (5.21) :

Posons $A_k^{(2,j)}$ et $B_k^{(2,j)}$ définis par :

$$\begin{cases} A_k^{(2,j)} = \sum_{i=0}^{k+1} \binom{k+1}{i} (1+i+j)^k F(x_{i+j}) / [x_{i+j}^2 G(x_{i+j})] \\ B_k^{(2,j)} = \sum_{i=0}^{k+1} \binom{k+1}{i} (1+i+j)^k / [x_{i+j}^2 G(x_{i+j})]. \end{cases} \quad (5.48)$$

L'équation (5.21) peut désormais s'écrire sous la forme :

$$S\overline{D}_k^{(2,j)} = \frac{1}{v^{\lambda+1}} \frac{A_k^{(2,j)}}{B_k^{(2,j)}}, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (5.49)$$

Posons U_i^k le $i^{\text{ième}}$ terme de la somme finie $A_k^{(2,j)}$. U_i^k est donné par :

$$U_i^k = \binom{k+1}{i} (1+i+j)^k F(x_{i+j}) / [x_{i+j}^2 G(x_{i+j})].$$

Grâce aux propriétés des coefficients binomiaux, on peut montrer :

$$U_i^{k+1} = \frac{(k+2)}{(k+2-i)} (1+i+j) U_i^k. \quad (5.50)$$

À partir de cette dernière équation, on a :

$$A_{k+1}^{(2,j)} = \sum_{i=0}^{k+2} U_i^{k+1} = \sum_{i=0}^{k+1} \frac{(k+2)}{(k+2-i)} (1+i+j) U_i^k + U_{k+2}^{k+1}. \quad (5.51)$$

De même posons V_i^k le $i^{\text{ième}}$ terme de la somme $B_k^{(2,j)}$. En utilisant les mêmes arguments que précédemment, on peut montrer que $B_{k+1}^{(2,j)}$ s'écrit sous la forme :

$$B_{k+1}^{(2,j)} = \sum_{i=0}^{k+2} V_i^{k+1} = \sum_{i=0}^{k+1} \frac{(k+2)}{(k+2-i)} (1+i+j) V_i^k + V_{k+2}^{k+1}. \quad (5.52)$$

À partir des équations (5.49), (5.51) et (5.52), l'approximation $S\overline{D}_{k+1}^{(2,j)}$ peut être obtenue en évaluant l'expression suivante :

$$S\overline{D}_{k+1}^{(2,j)} = \frac{1}{v^{\lambda+1}} \frac{\sum_{i=0}^{k+1} \frac{(k+2)}{(k+2-i)} (1+i+j) U_i^k + U_{k+2}^{k+1}}{\sum_{i=0}^{k+1} \frac{(k+2)}{(k+2-i)} (1+i+j) V_i^k + V_{k+2}^{k+1}}. \quad (5.53)$$

Afin d'optimiser le code de calcul, les valeurs de U_i^k et V_i^k pour $i = 0, 1, \dots, k+1$ sont stockées dans des tableaux et seulement U_{k+2}^{k+1} et V_{k+2}^{k+1} sont calculés à chaque itération k .

On notera que l'utilisation des relations de récurrence (5.51) et (5.52) pour calculer (5.53), fait disparaître les coefficients du binôme dans l'expression de $S\overline{D}_k^{(2,j)}$. Mais l'avantage le plus important dans l'utilisation de ces relations de récurrence est le contrôle de la précision. En effet, nous calculons l'approximation $S\overline{D}_{k+1}^{(2,j)}$ uniquement si la précision obtenue pour $S\overline{D}_k^{(2,j)}$ n'est pas suffisante. Pour y parvenir, nous utilisons le test suivant :

$$\left| S\overline{D}_k^{(2,j)} - S\overline{D}_{k-1}^{(2,j)} \right| = \frac{1}{v^{\lambda+1}} \left| \frac{A_k^{(2,j)}}{B_k^{(2,j)}} - \frac{A_{k-1}^{(2,j)}}{B_{k-1}^{(2,j)}} \right| \leq \epsilon, \quad (5.54)$$

où ϵ est défini selon le degré de précision désiré. Si la condition (5.54) est satisfaite, l'algorithme s'arrête et retourne la valeur de $S\overline{D}_k^{(2,j)}$.

Nous noterons également que, grâce à l'équation (5.53) et au stockage des valeurs de U_i^k et V_i^k pour $i = 0, 1, \dots, k+1$, il n'est pas nécessaire de recalculer toutes les valeurs de $x_{i+j}^2 G(x_{i+j})$ pour chaque ordre de $S\overline{D}$. Ceci permet de considérables gains de temps de calcul par rapport à une programmation brutale qui consisterait à boucler sur n la formule (5.21) jusqu'à obtenir une précision suffisante.

Un problème numérique peut surgir lors du calcul de $S\overline{D}_n^{(2,j)}$. En effet, dans certains cas, les valeurs de $G(x_{i+j})$ sont très petites ($G(x_{i+j}) \rightarrow 0$). Si bien que la division par $G(x_{i+j})$ devient impossible (division par zéro).

Pour régler ce problème, posons E le sous ensemble de $I = \{0, 1, 2, \dots, n+1\}$ défini par :

$$E = \{k \in I \text{ tel que } G(x_{k+j}) \rightarrow 0\}.$$

L'équation (5.48) peut être réécrite sous la forme :

$$\begin{cases} A_n^{(2,j)} &= \sum_{i \notin E} U_i^n + \sum_{i \in E} U_i^n \\ B_n^{(2,j)} &= \sum_{i \notin E} V_i^n + \sum_{i \in E} V_i^n. \end{cases} \quad (5.55)$$

Maintenant, considérons $\frac{A_n^{(2,j)}}{B_n^{(2,j)}}$. Ce rapport est donné par :

$$\begin{aligned} \frac{A_n^{(2,j)}}{B_n^{(2,j)}} &= \frac{\left[\prod_{l \in E} G(x_{l+j}) \right] \sum_{i \notin E} U_i^n + \left[\prod_{l \in E} G(x_{l+j}) \right] \sum_{i \in E} U_i^n}{\left[\prod_{l \in E} G(x_{l+j}) \right] \sum_{i \notin E} V_i^n + \left[\prod_{l \in E} G(x_{l+j}) \right] \sum_{i \in E} V_i^n} \\ &\approx \frac{\sum_{i \in E} \left[\binom{n+1}{i} (1+i+j)^n \frac{F(x_{i+j})}{x_{i+j}^2} \prod_{l \in E, l \neq i} G(x_{l+j}) \right]}{\sum_{i \in E} \left[\binom{n+1}{i} (1+i+j)^n \frac{1}{x_{i+j}^2} \prod_{l \in E, l \neq i} G(x_{l+j}) \right]}. \end{aligned} \quad (5.56)$$

$G(x_{i+j}) \rightarrow 0$ pour tout $i \in E$, et donc pour tout l et k dans E :

$$G(x_{l+j}) \approx G(x_{k+j}). \quad (5.57)$$

En utilisant la formule précédente et l'équation (5.56), on peut obtenir une très bonne approximation de $S\bar{D}_n^{(2,j)}$, donnée par :

$$S\bar{D}_n^{(2,j)} \approx \frac{1}{v^{\lambda+1}} \frac{\tilde{A}_n^{(2,j)}}{\tilde{B}_n^{(2,j)}}, \quad (5.58)$$

où

$$\begin{cases} \tilde{A}_n^{(2,j)} &= \sum_{i \in E} \binom{n+1}{i} (1+i+j)^n \frac{F(x_{i+j})}{x_{i+j}^2} \\ \tilde{B}_n^{(2,j)} &= \sum_{i \in E} \binom{n+1}{i} (1+i+j)^n \frac{1}{x_{i+j}^2}. \end{cases} \quad (5.59)$$

Après une série de tests numériques, nous avons noté que, lorsque cette situation se présente, les valeurs de $G(x_{i+j})$ sont très petites pour tout $i = 0, 1, \dots, n+1$. En

conséquence, on peut considérer que $E = \{0, 1, 2, \dots, n + 1\}$. Il s'ensuit qu'une bonne approximation de $S\overline{D}_n^{(2,j)}$ peut être obtenue en évaluant :

$$S\overline{D}_n^{(2,j)} \approx \frac{1}{v^{\lambda+1}} \frac{\sum_{i=0}^{n+1} \binom{n+1}{i} (1+i+j)^n F(x_{i+j}) / x_{i+j}^2}{\sum_{i=0}^{n+1} \binom{n+1}{i} (1+i+j)^n / x_{i+j}^2}. \quad (5.60)$$

Dans notre algorithme, l'équation (5.60) est utilisée lorsque le test suivant est satisfait :

$$R = \left| \frac{A_n^{(2,j)}}{\tilde{A}_n^{(2,j)}} - \frac{B_n^{(2,j)}}{\tilde{B}_n^{(2,j)}} \right| \leq \text{Tiny} \quad \text{ou} \quad \tilde{R} = \left| \frac{\tilde{A}_n^{(2,j)}}{A_n^{(2,j)}} - \frac{\tilde{B}_n^{(2,j)}}{B_n^{(2,j)}} \right| \leq \text{Tiny}. \quad (5.61)$$

La valeur de “Tiny” est définie selon l'ordinateur utilisé ; “Tiny” doit être proche, mais pas égal, au plus petit nombre réel représentable sur la machine. Dans notre programme de calculs “Tiny” a été pris égal à 10^{-150} .

On notera que les arguments développés plus haut sont également valables lorsque $G(x_{l+j})$ devient très grand. Le test sur \tilde{R} traite le cas où $G(x_{l+j}) \rightarrow +\infty$.

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes d'accélération de la convergence les plus utilisées dans les programmes de calculs. Une présentation détaillée de la méthode $S\overline{D}$ qui a permis d'obtenir de très bonnes approximations des intégrales semi-infinies oscillantes impliquées dans les intégrales moléculaires, est faite. Grâce aux propriétés qui lient les fonctions de Bessel sphériques à la fonction sinus et grâce aux règles de Cramer, cette approche ne nécessite ni le calcul des zéros positifs successifs des fonctions de Bessel sphériques, ni de méthode pour résoudre un système d'équations linéaires. Tout ceci faisant de $S\overline{D}$ la transformation non-linéaire la plus performante pour le calcul de ces intégrales semi-infinies.

Dans ce travail, nous avons montré que les numérateurs et dénominateurs de l'expression de $S\overline{D}$ satisfont une relation de récurrence qui permet d'ajuster automatiquement

l'ordre auquel nous appliquons la méthode, pour obtenir une précision désirée. Nous avons développé un algorithme performant pour éviter les calculs redondants et pour économiser du temps CPU. Des approches similaires permettant l'ajustement automatique de l'ordre de l' ε algorithme de Wynn et de la transformation u de Levin pour obtenir un degré de précision donné, ont également été développées afin de faciliter l'utilisation de ces méthodes. Nous avons aussi traité les cas particuliers pour lesquels l'ordinateur peut échouer dans le calcul des termes de $S\overline{D}$, à cause d'une division par un nombre si petit qu'il est considéré comme étant nul par la machine.

Tout ceci a conduit à la réalisation d'un programme FORTRAN pour le calcul des intégrales semi-infinies et des intégrales moléculaires complètes sur fonctions B et sur orbitales atomiques de Slater.

Chapitre 6

Évaluation numérique

Le but de ce chapitre est de présenter l'efficacité des algorithmes développés au cours de ce travail pour l'évaluation des intégrales moléculaires multicentriques sur une base d'orbitales atomiques de Slater.

Dans un premier temps, nous montrerons le fonctionnement des algorithmes d'accélération de la convergence "auto-adaptatifs" et nous discuterons de l'efficacité des tests mis en œuvre pour en augmenter la stabilité numérique. Ensuite, pour chaque intégrale d'ordre zéro traitée dans le chapitre précédent, nous comparerons les performances (précision et temps de calcul) des différents accélérateurs de la convergence utilisés. Enfin, nous donnerons une série de résultats numériques pour les intégrales moléculaires complètes sur fonctions B et sur orbitales atomiques de Slater.

Nos résultats sont en excellent accord avec ceux de la littérature ainsi qu'avec ceux obtenus par le logiciel ADGGSTNGINT développé par Rico et al. [165].

Pour les intégrales moléculaires complètes, dans la littérature, il est rarement fait mention des temps de calcul, les auteurs s'étant surtout attachés à la précision de leurs résultats. Or, il est évident que les méthodes mises au point pour la réalisation d'un logiciel ab initio, ne deviennent opérationnelles que lorsqu'elles combinent précision et rapidité.

6.1 Introduction

Dans le but de fournir des algorithmes aussi généraux et efficaces que possibles, nous avons développé toutes les intégrales moléculaires multicentriques sur fonctions B . Cette approche combinée à la méthode de la transformée de Fourier conduit relativement facilement à des expressions analytiques simples à programmer. Malheureusement, un certain nombre de ces intégrales implique une intégrale semi-infinie dont l'intégrande contient une fonction de Bessel sphérique. Aucune primitive de ces intégrales semi-infinies n'ayant encore pu être trouvée, leur évaluation numérique nécessite l'utilisation des méthodes de quadrature. Il a été montré que la quadrature de Gauss-Laguerre est mal adaptée à ce type d'intégrale, ceci à cause des fortes oscillations de l'intégrande [164]. Une solution consiste alors à transformer l'intégrale semi-infinie en une série infinie d'intégrales finies (5.2) prises entre les pôles de l'intégrande. La quadrature de Gauss-Legendre permet une évaluation rapide et précise de ces intégrales. Le faible taux de convergence de ces séries infinies interdit l'utilisation directe dans les logiciels de calculs de la chimie quantique. La mise au point d'algorithmes d'accélération de la convergence performant autant du point de vue de la rapidité que de la précision était donc nécessaire.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux transformations non-linéaires qui sont les méthodes d'accélération de la convergence les plus performantes pour ces intégrales. Nous avons utilisé les propriétés des coefficients binomiaux pour développer un logiciel récursif de la méthode $S\overline{D}$. Ce logiciel permet une adaptation automatique de l'ordre de $S\overline{D}$ en fonction du degré de précision désiré. Par ailleurs, nous avons établi une forme limite de l'approximation $S\overline{D}$ augmentant fortement la stabilité de l'algorithme en évitant les divisions par zéro lors de l'exécution du programme.

Dans ce chapitre, nous présentons une série de tests numériques montrant le fonctionnement des algorithmes développés dans ce mémoire. Dans un premier temps, nous discuterons de l'efficacité des tests mis en place pour le contrôle de la précision et pour éviter les divisions par zéro. Ensuite, nous donnerons une série de résultats numériques pour chaque intégrale moléculaire d'ordre zéro que nous avons traitée dans le cinquième

chapitre. Des comparaisons avec les valeurs fournies par la littérature et d'autres logiciels, montrent le bon fonctionnement de notre programme et la précision de nos résultats.

Les valeurs des intégrales semi-infinies ont été obtenues avec 15 décimales exactes en utilisant les séries infinies impliquant la fonction sinus (5.19) et les séries infinies impliquant les fonctions de Bessel sphériques (5.2), développées à l'ordre n_{max} . Nous avons également utilisé les approximations ε_n , u_n , \overline{D}_n , $H\overline{D}_n$ et $S\overline{D}_n$ d'ordre n . Les tableaux de résultats montrent l'efficacité, en termes de précision et en temps de calcul, de ces méthodes pour l'accélération de la convergence des intégrales semi-infinies.

Pour décrire les orbitales atomiques de Slater, nous utilisons les abréviations :

- $1s$: $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ et $2s$: $n = 2$, $l = 0$, $m = 0$,
- $2p_z$: $n = 2$, $l = 1$, $m = 0$,
- $2p_{\pm 1}$: $n = 2$, $l = 1$, $m = \pm 1$,
- $3d_z$: $n = 3$, $l = 2$, $m = 0$,
- $3d_{\pm 1}$: $n = 3$, $l = 2$, $m = \pm 1$.

6.2 Fonctionnement des tests

Dans cette section, nous allons montrer à travers plusieurs exemples l'efficacité des tests mis en œuvre dans notre programme pour contrôler la précision et éviter les divisions par zéro. Ces tests ont été réalisés avec l'intégrale semi-infinie, $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$, de l'intégrale tricentrique d'attraction nucléaire (équation (4.76) page 88), mais auraient aussi bien pu être faits avec les autres intégrales semi-infinies ($\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$, $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$ ou $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$).

Les tableaux (6.1) et (6.2) contiennent des valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ obtenues en utilisant $S\overline{D}_n^{(2,0)}$ pour différentes valeurs de ϵ qui apparaît dans le test (5.54). Ces deux tableaux montrent clairement que le choix de ϵ permet un excellent contrôle du degré de précision avec lequel on calcule l'intégrale semi-infinie. L'erreur est calculée par rapport à la série infinie en sinus (5.19) développée pour $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$.

TAB. 6.1 – Contrôle de la précision des valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ en utilisant le test (5.54) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$ avec les relations de récurrence. Exemple 1.

ϵ	α	ν	n_γ	n_x	λ	R_1	v	n	Erreur
10^{-08}	0.240(-02)	9/2	3	2	2	45.00	43.0048	4	0.118(-08)
10^{-12}	0.240(-02)	9/2	3	2	2	45.00	43.0048	7	0.179(-12)
10^{-16}	0.240(-02)	9/2	3	2	2	45.00	43.0048	10	0.299(-16)
10^{-08}	0.240(-02)	5/2	1	1	1	35.00	33.0048	4	0.115(-08)
10^{-12}	0.240(-02)	5/2	1	1	1	35.00	33.0048	7	0.175(-12)
10^{-16}	0.240(-02)	5/2	1	1	1	35.00	33.0048	10	0.291(-16)
10^{-08}	0.240(-02)	9/2	3	2	2	30.00	28.0048	5	0.215(-09)
10^{-12}	0.240(-02)	9/2	3	2	2	30.00	28.0048	7	0.645(-12)
10^{-16}	0.240(-02)	9/2	3	2	2	30.00	28.0048	10	0.100(-16)

TAB. 6.2 – Contrôle de la précision des valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ en utilisant le test (5.54) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$ avec les relations de récurrence. Exemple 2.

ϵ	α	ν	n_γ	n_x	λ	R_1	v	n	Erreur
10^{-08}	0.998	9/2	3	2	2	45.00	44.9960	5	0.238(-09)
10^{-12}	0.998	9/2	3	2	2	45.00	44.9960	7	0.713(-12)
10^{-16}	0.998	9/2	3	2	2	45.00	44.9960	12	0.113(-16)
10^{-08}	0.998	5/2	1	1	1	35.00	34.9960	4	0.257(-08)
10^{-12}	0.998	5/2	1	1	1	35.00	34.9960	7	0.391(-12)
10^{-16}	0.998	5/2	1	1	1	35.00	34.9960	10	0.633(-16)
10^{-08}	0.998	9/2	3	2	2	30.00	29.9960	6	0.276(-12)
10^{-12}	0.998	9/2	3	2	2	30.00	29.9960	9	0.609(-15)
10^{-16}	0.998	9/2	3	2	2	30.00	29.9960	12	0.382(-16)

De même, le tableau (6.3) présente le fonctionnement des algorithmes récursifs de $S\overline{D}_n^{(2,0)}$ et du u de Levin (voir annexe C) pour les intégrales semi-infinies \tilde{S} et \tilde{J} , contenues dans l'expression des intégrales de recouvrement et coulombienne bicentriques [Eqs. (4.56) et (4.99)].

TAB. 6.3 – Contrôle de la précision des valeurs de \tilde{S} et \tilde{J} en utilisant u_n et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$ avec les relations de récurrence.

ϵ	n_x	ν_1	ν_2	λ	ζ_1	ζ_2	R	$n^{(a)}$	Erreur ^(a)	$n^{(b)}$	Erreur ^(b)
10^{-06}	0	1	1	0	1.0	1.0	3.0	5	0.7527(-7)	2	0.1764(-6)
10^{-10}	0	1	1	0	1.0	1.0	3.0	9	0.1578(-11)	6	0.1841(-11)
10^{-14}	0	1	1	0	1.0	1.0	3.0	12	0.4996(-15)	10	0.7772(-15)
10^{-06}	1	1	1	1	1.0	3.0	5.0	7	0.1275(-7)	4	0.1410(-7)
10^{-10}	1	1	1	1	1.0	3.0	5.0	10	0.3713(-11)	7	0.1640(-11)
10^{-14}	1	1	1	1	1.0	3.0	5.0	13	0.4259(-15)	10	0.9636(-15)
10^{-06}	3	3	1	3	0.5	1.0	9.0	6	0.2046(-7)	4	0.1326(-6)
10^{-10}	3	3	1	3	0.5	1.0	9.0	9	0.4904(-11)	9	0.2144(-11)
10^{-14}	3	3	1	3	0.5	1.0	9.0	13	0.8327(-16)	13	0.3955(-15)
10^{-06}	5	3	2	5	1.0	1.0	8.0	5	0.7500(-7)	2	0.1423(-7)
10^{-10}	5	3	2	5	1.0	1.0	8.0	9	0.1827(-11)	10	0.3575(-11)
10^{-14}	5	3	2	5	1.0	1.0	8.0	12	0.2056(-15)	14	0.6432(-14)

Valeurs^a : obtenues avec u_n .

Valeurs^b : obtenues avec $S\overline{D}_n^{(2,0)}$.

Le tableau (6.4) contient les valeurs de $S\overline{D}_{10}^{(2,0)}$ obtenues en utilisant les équations (5.53), (5.58) et (5.60). Dans ce tableau, on peut noter que les valeurs de $G(x_{i+j})$ sont très petites et que l'utilisation des équations (5.58) et (5.60) donne des résultats corrects.

On remarquera que $S\overline{D}_{10}^{(2,0)}$, pour l'équation (5.53), ne donne aucun résultat. Ceci est dû au fait que $G(x_{10})$ et $G(x_{11})$ sont si petits qu'ils sont considérés comme étant nul par la machine. Le terme "NaN" (*Not a Number*) signifie qu'il y a eu une opération impossible dans le programme (division par zéro au numérateur et au dénominateur de (5.53), en l'occurrence), et que le calcul a échoué.

TAB. 6.4 – Évaluation de $S\overline{D}_{10}^{(2,0)}$ avec les équations (5.53), (5.58) et (5.60).

i	$G(x_i)$	$S\overline{D}_{10}^{(2,0)}$ (5.53)	$S\overline{D}_{10}^{(2,0)}$ (5.58)	$S\overline{D}_{10}^{(2,0)}$ (5.60)
0	-.1009(-25)	0.3863335913(-3)		0.3863335913(-3)
1	-.2002(-56)	0.3863335913(-3)		0.3863335913(-3)
2	-.1636(-86)	0.3863335913(-3)		0.3863335913(-3)
3	-.2542(-116)	0.3863335913(-3)		0.3863335913(-3)
4	-.5685(-146)	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)
5	-.1606(-175)	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)
6	-.5342(-205)	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)
7	-.2003(-234)	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)
8	-.8234(-264)	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)
9	-.3641(-293)	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)
10	-.1482(-322)	NaN	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)
11	0.0000(00)	NaN	0.3863335913(-3)	0.3863335913(-3)

$\alpha = 0.6650$, $\nu = 17/2$, $n_\gamma = 17$, $n_x = 4$, $\lambda = 3$, $R_1 = 2.50$, $\zeta_1 = 1.50$, $R_2 = 7.00$, $\zeta_2 = 2.00$.

6.3 Les intégrales de recouvrement et coulombiennes bicentriques

Notre but n'était pas à proprement parler l'évaluation des intégrales de recouvrement et coulombiennes bicentriques. Cependant le manque de commodité des expressions analytiques de ces intégrales, (4.53)-(4.55) et (4.95)-(4.98), pour lesquelles on doit distinguer différents cas en fonction des paramètres quantiques, nous a poussé à rechercher une méthode alternative plus générale (4.56) et (4.99). Il est à noter que les expressions analytiques (4.53)-(4.55) et (4.95)-(4.98) donnent des résultats d'une excellente précision et d'une bonne rapidité à condition de savoir choisir la bonne [144].

6.3.1 Évaluation des séries infinies :

Afin d'évaluer les intégrales semi-infinies, $\tilde{\mathcal{S}}$ et $\tilde{\mathcal{J}}$, impliquées dans les intégrales de recouvrement et de Coulomb bicentriques, on développe ces intégrales semi-infinies en séries (5.2) et (5.19), en utilisant (5.38).

Compte tenu de la similitude des intégrandes de $\tilde{\mathcal{S}}$ et $\tilde{\mathcal{J}}$, nous ne distinguerons pas ces deux intégrales semi-infinies et nous les noterons $\tilde{\mathcal{I}}$ dans les tableaux. Afin de montrer l'efficacité des accélérateurs de la convergence, nous avons volontairement choisi des intégrales particulièrement oscillantes. En effet, pour des cas ayant un trop fort taux de convergence, les écarts de performances entre chaque algorithme seraient trop faibles et ne permettraient pas de choisir une méthode plutôt qu'une autre.

Les séries infinies ont été développées jusqu'à n_{max} pour obtenir 12 décimales exactes. Les valeurs obtenues avec ε_n , u_n et $S\overline{D}_n$ ont été calculées avec les algorithmes récursifs et $\epsilon = 10^{-10}$. L'ordre de $\overline{D}_n^{(2,0)}$ a été ajusté de sorte à produire un degré de précision identique. Les erreurs sont calculées selon la formule :

$$\text{Erreur} = \left| \text{Valeur} - \tilde{\mathcal{I}}^{n_{max}} \right| \text{ avec Valeur} = \varepsilon_n, u_n, \overline{D}_n^{(2,0)} \text{ ou } S\overline{D}_n^{(2,0)}.$$

TAB. 6.5 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{I}}$, avec 12 décimales exactes, obtenues en utilisant la série (5.2).

n_x	ν_1	ν_2	λ	ζ_1	ζ_2	R	n_{max}	$\tilde{\mathcal{I}}^{n_{max}}$	Temps ^a
1	2	0	0	1.0	1.0	6.0	16 489	0.319 038 760 167(-1)	0.14
1	1	1	0	1.0	2.0	6.5	17 162	0.639 624 538 939(-2)	0.16
1	1	1	1	1.0	2.0	7.0	17 809	0.793 634 759 503(-2)	0.20
3	1	2	1	0.5	1.0	8.0	19 039	0.351 282 103 181(-2)	0.21
3	1	2	2	1.0	0.8	8.5	19 624	0.491 744 686 412(-2)	0.27
3	1	2	3	1.0	0.8	9.0	20 193	0.681 581 162 559(-2)	0.28
5	1	3	3	1.5	0.6	10.0	21 285	0.152 288 210 045(-2)	0.30
5	1	3	4	1.0	0.6	10.5	21 810	0.488 127 197 817(-2)	0.34
5	1	3	5	1.0	0.6	11.0	22 323	0.579 913 284 326(-2)	0.36
7	1	4	5	1.0	0.6	11.5	22 825	0.204 284 152 138(-2)	0.37

^a temps CPU en secondes.TAB. 6.6 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{I}}$ obtenues en utilisant ε_n (5.6) et u_n (5.7).

n	ε_n	Erreur	Temps	n	u_n	Erreur	Temps
12	0.319 038 760(-1)	0.35(-11)	0.10	9	0.319 038 760(-1)	0.30(-10)	0.09
11	0.639 624 538(-2)	0.37(-11)	0.09	9	0.639 624 542(-2)	0.39(-10)	0.10
11	0.793 634 759(-2)	0.28(-11)	0.12	9	0.793 634 763(-2)	0.36(-10)	0.14
12	0.351 282 103(-2)	0.21(-11)	0.13	9	0.351 282 108(-2)	0.54(-10)	0.13
11	0.491 744 686(-2)	0.45(-11)	0.16	9	0.491 744 691(-2)	0.49(-10)	0.16
11	0.681 581 162(-2)	0.27(-11)	0.15	9	0.681 581 166(-2)	0.44(-10)	0.17
10	0.152 288 211(-2)	0.16(-10)	0.15	9	0.152 288 215(-2)	0.57(-10)	0.16
11	0.488 127 197(-2)	0.95(-12)	0.17	9	0.488 127 202(-2)	0.51(-10)	0.18
11	0.579 913 284(-2)	0.19(-11)	0.18	9	0.579 913 288(-2)	0.46(-10)	0.20
10	0.204 284 153(-2)	0.15(-10)	0.17	9	0.204 284 157(-2)	0.53(-10)	0.19

Les valeurs de n_x , ν_1 , ν_2 , ζ_1 , ζ_2 et R sont données dans le tableau (6.5). Temps CPU en millisecondes.

TAB. 6.7 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{I}}$ obtenues en utilisant $\overline{D}(2, 0)_n$ (5.12) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$ (5.21).

n	$\overline{D}_n^{(2,0)}$	Erreur	Temps	n	$S\overline{D}_n^{(2,0)}$	Erreur	Temps
8	0.319 038 760(-1)	0.19(-10)	0.13	7	0.319 038 760(-1)	0.38(-12)	0.07
8	0.639 624 539(-2)	0.43(-11)	0.13	7	0.639 624 540(-2)	0.10(-10)	0.08
8	0.793 634 760(-2)	0.54(-11)	0.16	8	0.793 634 759(-2)	0.17(-11)	0.18
8	0.351 282 105(-2)	0.18(-10)	0.17	9	0.351 282 102(-2)	0.51(-11)	0.19
7	0.491 744 679(-2)	0.69(-10)	0.16	11	0.491 744 687(-2)	0.79(-11)	0.25
6	0.681 581 158(-2)	0.45(-10)	0.13	14	0.681 581 165(-2)	0.27(-10)	0.38
7	0.152 288 211(-2)	0.13(-10)	0.18	9	0.152 288 215(-2)	0.55(-10)	0.25
6	0.488 127 200(-2)	0.25(-10)	0.15	9	0.488 127 197(-2)	0.76(-11)	0.32
6	0.579 913 290(-2)	0.65(-10)	0.17	9	0.579 913 276(-2)	0.75(-10)	0.35
6	0.204 284 161(-2)	0.98(-10)	0.16	7	0.204 284 166(-2)	0.14(-09)	0.31

Les valeurs de n_x , ν_1 , ν_2 , ζ_1 , ζ_2 et R sont données dans le tableau (6.5). Temps CPU en millisecondes.

Comme le montre les tableaux (6.5)-(6.7) les différents algorithmes d'accélération de la convergence conduisent à des résultats similaires et augmentent fortement le taux de convergence des séries semi-infinies calculées. On notera que l' ε algorithm de Wynn et le u de Levin sont les deux méthodes les plus performantes pour cette intégrale. Le u de Levin dont l'implémentation est plus facile et pour lequel on peut aisément stabiliser l'algorithme en évitant les divisions par zéro comme on l'a fait pour $S\overline{D}$, possède un léger avantage. Cependant, la méthode \overline{D} affiche des performances tout à fait comparables en termes de temps de calcul et supérieures en termes de taux de convergence. Par ailleurs \overline{D} est d'une très grande stabilité numérique. C'est pourquoi nous préférons utiliser la transformation non-linéaire $\overline{D}_n^{(2,0)}$ pour évaluer les intégrales complètes.

6.3.2 Calculs sur fonctions B :

Les tableaux (6.8)-(6.10) présentent trois séries de résultats pour les intégrales de recouvrement et de Coulomb bicentriques complètes sur fonctions B , (4.56) et (4.99).

Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la littérature [100, 115].

Pour évaluer les intégrales internes semi-infinies, nous avons utilisé la transformation non-linéaire $\overline{D}_8^{(2,0)}$ qui se révèle suffisante pour obtenir une excellente approximation de l'intégrale et des temps de calcul très faibles.

TAB. 6.8 – Intégrales de recouvrement bicentriques sur fonctions B [Eq. (4.56)].

On a toujours les paramètres suivants $\vec{R} = (2.0 \text{ u.a.}, 45.0^\circ, 0.0^\circ)$ et $\zeta_1 = 1.5$.

n_1	l_1	m_1	n_2	l_2	m_2	ζ_2	Valeurs ^a	Valeurs ^b
1	0	0	1	0	0	2.20	0.241 222 731(-2)	0.241 222 731(-2)
1	0	0	1	0	0	5.50	0.155 947 042(-3)	0.155 947 042(-3)
1	0	0	1	0	0	9.90	0.260 333 516(-4)	0.260 333 517(-4)
3	1	1	1	1	0	2.20	0.113 546 037(-3)	0.113 546 037(-3)
3	1	1	1	1	0	5.50	0.656 024 309(-5)	0.656 024 309(-5)
3	1	1	1	1	0	9.90	0.722 245 445(-6)	0.722 245 445(-6)
1	1	0	3	1	1	2.20	0.191 855 872(-3)	0.191 855 872(-3)
1	1	0	3	1	1	5.50	0.229 394 207(-4)	0.229 394 207(-4)
1	1	0	3	1	1	9.90	0.280 729 794(-5)	0.280 729 794(-5)
5	0	0	5	0	0	2.20	0.883 967 476(-3)	0.883 967 476(-3)
5	0	0	5	0	0	5.50	0.839 121 795(-4)	0.839 121 795(-4)
5	0	0	5	0	0	9.90	0.152 891 829(-4)	0.152 891 829(-4)
5	5	5	5	5	5	2.20	0.301 964 650(-7)	0.301 964 650(-7)
5	5	5	5	5	5	5.50	0.126 343 904(-9)	0.126 343 904(-9)
5	5	5	5	5	5	9.90	0.106 466 617(-11)	0.106 466 616(-11)
5	5	5	5	5	-5	2.20	0.167 346 417(-13)	0.167 342 473(-13)
5	5	5	5	5	-5	5.50	0.566 039 677(-14)	0.566 039 532(-14)
5	5	5	5	5	-5	9.90	0.397 085 484(-15)	0.397 085 470(-15)

Valeurs^a obtenues en utilisant $\overline{D}_8^{(2,0)}$. Valeurs^b prises dans [115].

TAB. 6.9 – Intégrales de recouvrement bicentriques sur fonctions B [Eq. (4.56)].On a toujours les paramètres suivants $\vec{R} = (2.0 \text{ u.a.}, 45.0^\circ, 0.0^\circ)$ et $\zeta_1 = 1.5$.

n_1	l_1	m_1	n_2	l_2	m_2	ζ_2	Valeurs ^a	Valeurs ^b
5	5	5	1	0	0	2.0	-0.508 703 856(-7)	-0.508 703 856(-7)
5	5	5	1	0	0	5.0	-0.711 079 923(-8)	-0.711 079 923(-8)
5	5	5	1	0	0	9.0	-0.141 750 509(-8)	-0.141 750 509(-8)
4	4	4	3	3	3	2.0	-0.156 368 844(-5)	-0.156 368 844(-5)
4	4	4	3	3	3	5.0	-0.443 755 696(-7)	-0.443 755 696(-7)
4	4	4	3	3	3	9.0	-0.191 559 326(-8)	-0.191 559 326(-8)
5	5	5	5	5	-5	2.0	0.146 057 639(-13)	0.146 050 012(-13)
5	5	5	5	5	-5	5.0	0.764 480 808(-14)	0.764 480 503(-14)
5	5	5	5	5	-5	9.0	0.665 177 690(-15)	0.665 177 660(-15)
5	5	5	5	5	5	2.0	0.433 642 911(-7)	0.433 642 911(-7)
5	5	5	5	5	5	5.0	0.257 069 275(-9)	0.257 069 275(-9)
5	5	5	5	5	5	9.0	0.238 036 544(-11)	0.238 036 544(-11)
3	3	3	4	4	4	2.0	0.167 067 526(-5)	0.167 067 525(-5)
3	3	3	4	4	4	5.0	0.422 382 287(-7)	0.422 382 287(-7)
3	3	3	4	4	4	9.0	0.120 199 652(-8)	0.120 199 652(-8)
1	0	0	5	5	5	2.0	0.131 799 235(-6)	0.131 799 235(-6)
1	0	0	5	5	5	5.0	0.106 630 658(-6)	0.106 630 658(-6)
1	0	0	5	5	5	9.0	0.898 467 027(-8)	0.898 467 027(-8)

Valeurs^a obtenues en utilisant $\overline{D}_8^{(2,0)}$. Valeurs^b prises dans [100].

TAB. 6.10 – Intégrales de Coulomb bicentriques sur fonctions B [Eq. (4.99)].

On a toujours les paramètres suivants $\vec{R} = (2.0 \text{ u.a.}, 45.0^\circ, 0.0^\circ)$ et $\zeta_1 = 1.5$.

n_1	l_1	m_1	n_2	l_2	m_2	ζ_2	Valeurs ^a	Valeurs ^b
5	5	5	1	0	0	2.0	-0.346 857 475(-6)	-0.346 857 476(-6)
5	5	5	1	0	0	3.5	-0.103 803 489(-6)	-0.103 803 487(-6)
5	5	5	1	0	0	5.0	-0.414 002 102(-7)	-0.414 002 079(-7)
4	4	4	3	3	3	2.0	-0.185 110 892(-4)	-0.185 110 891(-4)
4	4	4	3	3	3	3.5	-0.204 389 628(-5)	-0.204 389 624(-5)
4	4	4	3	3	3	5.0	-0.354 929 928(-6)	-0.354 929 910(-6)
5	5	5	5	5	-5	2.0	0.646 387 246(-13)	0.645 794 912(-13)
5	5	5	5	5	-5	3.5	0.432 818 774(-13)	0.432 808 163(-13)
5	5	5	5	5	-5	5.0	0.151 897 568(-13)	0.151 896 794(-13)
5	5	5	5	5	5	2.0	0.630 320 598(-6)	0.630 320 598(-6)
5	5	5	5	5	5	3.5	0.330 191 749(-7)	0.330 191 745(-7)
5	5	5	5	5	5	5.0	0.303 601 485(-8)	0.303 601 477(-8)
3	3	3	4	4	4	2.0	0.185 990 242(-4)	0.185 990 241(-4)
3	3	3	4	4	4	3.5	0.187 550 920(-5)	0.187 551 920(-5)
3	3	3	4	4	4	5.0	0.278 130 921(-6)	0.278 130 923(-6)
1	0	0	5	5	5	2.0	0.634 791 151(-6)	0.634 791 150(-6)
1	0	0	5	5	5	3.5	0.424 167 207(-6)	0.424 167 205(-6)
1	0	0	5	5	5	5.0	0.181 345 373(-6)	0.181 345 372(-6)

Valeurs^a obtenues en utilisant $\overline{D}_8^{(2,0)}$. Valeurs^b prises dans [100].

6.3.3 Calculs sur STO :

Dans les tableaux (6.11) et (6.12), on présente une série de valeurs pour les intégrales de recouvrement et de Coulomb bicentriques sur orbitales atomiques de Slater, obtenues à partir d'un calcul sur la molécule HCN dont les coordonnées cartésiennes des noyaux sont : H (0, 0, 0), C (0, 0, 2.06 u.a.) et N (0, 0, 6.31 u.a.).

TAB. 6.11 – Intégrales de recouvrement bicentriques sur STO (4.51) pour HCN.

Intégrale	ζ_1	ζ_2	$S_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\zeta_1, \zeta_2, \vec{R})$
$\langle 1s^H 1s^C \rangle$	1.342	5.007	0.7211168627(-01)
$\langle 1s^H 2s^C \rangle$	1.342	1.298	0.5226650866(00)
$\langle 1s^H 2p_z^C \rangle$	1.342	1.039	0.5763943831(00)
$\langle 1s^H 1s^N \rangle$	1.342	5.683	0.2102757887(-03)
$\langle 1s^H 2s^N \rangle$	1.342	1.453	0.1509793368(-01)
$\langle 1s^H 2p_z^N \rangle$	1.342	1.283	-0.3476031263(-01)
$\langle 1s^C 2p_z^N \rangle$	5.007	1.283	-0.2503749681(-01)
$\langle 2p_{+1}^C 2p_{+1}^N \rangle$	1.021	1.384	0.1527127494(00)

TAB. 6.12 – Intégrales de Coulomb bicentriques sur STO (4.94) pour HCN.

Intégrale	ζ_1	ζ_2	ζ_3	ζ_4	$\mathcal{J}_{n_1 l_1 m_1, n_3 m_3 l_3}^{n_2 l_2 m_2, n_4 m_4 l_4}(\vec{R})$
$\langle 1s^H 1s^H 1s^C 1s^C \rangle$	1.342	1.342	5.007	5.007	0.4773621793(0)
$\langle 1s^H 1s^H 2s^C 2p_z^C \rangle$	1.342	1.342	1.298	1.039	-0.1345782193(0)
$\langle 1s^H 1s^H 2p_z^C 2p_z^C \rangle$	1.342	1.342	1.039	1.039	0.4367075228(0)
$\langle 1s^H 1s^H 1s^N 2s^N \rangle$	1.342	1.342	5.683	1.453	0.2919658967(-1)
$\langle 1s^H 1s^H 2s^N 2p_z^N \rangle$	1.342	1.342	1.453	1.283	-0.2622708191(-1)
$\langle 1s^H 1s^H 2p_z^N 2p_z^N \rangle$	1.342	1.342	1.283	1.283	0.1656804099(0)
$\langle 1s^C 2p_z^C 2p_z^N 2p_z^N \rangle$	5.007	1.039	1.283	1.283	0.4708088356(-2)
$\langle 2p_{+1}^C 2p_{+1}^C 2p_{+1}^N 2p_{+1}^N \rangle$	1.021	1.021	1.384	1.384	0.2047177552(0)

Les temps moyens par intégrale sont respectivement de l'ordre de 1.66 milliseconde pour l'intégrale de recouvrement et de 2.33 millisecondes pour l'intégrale Coulomb.

6.4 L'intégrale tricentrique d'attraction nucléaire

Nous considérons cette intégrale comme une intégrale test pour nos algorithmes. En effet, elle converge moins vite que les intégrales biélectroniques multicentriques qui seront traitées plus loin et qui contiennent deux fonctions décroissantes (voir équations (4.110) et (4.115)). Nous attacherons donc une grande importance au choix de l'algorithme d'accélération de la convergence à utiliser.

6.4.1 Évaluation des séries infinies :

L'évaluation numérique de l'expression analytique (4.76) est rendue très difficile par la présence de l'intégrale double. Afin d'évaluer les intégrales semi-infinies, $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$, qu'elle implique, nous développons $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ en séries infinies (5.2) et (5.19), en utilisant (5.40).

Comme le montrent les figures (6.1) et (6.2), les oscillations de l'intégrande $\mathcal{F}_{\nu,\alpha}(x)$ impliquant la fonction de Bessel sphérique sont beaucoup plus importantes que celles de $\tilde{\mathcal{F}}_{\nu,\alpha}(x)$ impliquant la fonction sinus.

Les tableaux (6.13)-(6.20) montrent que la série infinie contenant la fonction sinus, équation (5.19), converge plus rapidement que celle contenant la fonction $j_\lambda(vx)$, (5.2). On peut facilement constater l'efficacité de l'algorithme $S\bar{D}$ récursif pour accélérer la convergence de ces séries en particulier lorsque $\mathcal{F}_{\nu,\alpha}(x)$ est très oscillante (λ et v grands).

Les séries infinies ont été développées jusqu'à n_{max} pour obtenir 15 décimales exactes (critère de convergence satisfait). Un degré de précision $\epsilon = 10^{-10}$ a été exigé pour les méthodes ε_n , u_n , $\bar{D}_n^{(4,0)}$, $\bar{D}_n^{(2,0)}$ et $S\bar{D}_n^{(2,0)}$.

La comparaison des temps de calcul montre les gains réalisés grâce à l'approche $S\bar{D}$.

Les erreurs sont calculées selon la formule :

$$\text{Erreur} = \left| \text{Valeur} - \tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^{n_{max}} \right| \quad \text{avec Valeur} = \tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a \text{ ou } \tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b.$$

Dans les tableaux (6.13)-(6.20), les temps de calcul sont en millisecondes .

Nous avons volontairement choisi des régions de l'espace pour lesquelles le taux de convergence de l'intégrale est faible : α proche de 0 ou 1.

Le calcul des intégrales finies apparaissant dans (5.2) et (5.19), a été réalisé grâce à une quadrature de Gauss-Legendre d'ordre 20.

Comme on peut le constater, l'intégrande de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ est très oscillante (6.1) et la série infinie en fonctions de Bessel sphériques (5.2) converge très lentement, tableaux (6.16) et (6.20). Les temps de calcul obtenus par l'utilisation directe de cette série infinie sont beaucoup trop longs pour pouvoir utiliser directement cette approche dans un logiciel de calculs de chimie quantique.

Les accélérateurs de la convergence ε_n et u_n augmentent fortement le taux de convergence de (5.2). Et grâce aux algorithmes "auto-adaptatifs" que nous avons développés, leur utilisation routinière est largement simplifiée. Les transformations non-linéaires $\overline{D}_n^{(4,0)}$ et $\overline{D}_n^{(2,0)}$ affichent des performances supérieures à ε_n et u_n en termes de taux de convergence. Mais la nécessité de résoudre un système linéaire, respectivement, à $(3n + 1)$ et $(n + 1)$ équations et l'impossibilité d'écrire un algorithme auto-adaptatif font perdre leur avantage à ces deux méthodes.

La figure (6.2) et les tableaux (6.13) et (6.17) montrent que la série infinie impliquant la fonction sinus (5.19) converge plus vite que la série infinie en Bessel sphériques, et tout particulièrement lorsque les oscillations de l'intégrande sont importantes (v grand).

La méthode $S\overline{D}_n^{(2,0)}$ pour laquelle aucun système linéaire n'est à résoudre grâce à l'utilisation des règles de Cramer, affiche les plus forts taux de convergence et les temps de calcul les plus réduits. Son implémentation dans un logiciel SCF *ab initio* est facilitée par l'approche récursive que nous avons développée. Les tests sur les divisions par zéro garantissent le résultat final. C'est pourquoi pour l'évaluation des intégrales moléculaires multicentriques, nous choisirons d'utiliser la transformation non-linéaire $S\overline{D}$.

On remarquera également que l'algorithme de $S\overline{D}$ pourra être notablement amélioré en optimisant le calcul de $G(x)$ (5.20). En effet, l'évaluation de la dérivée d'ordre λ de l'intégrande consomme une part importante du temps de calcul utilisé par cette méthode.

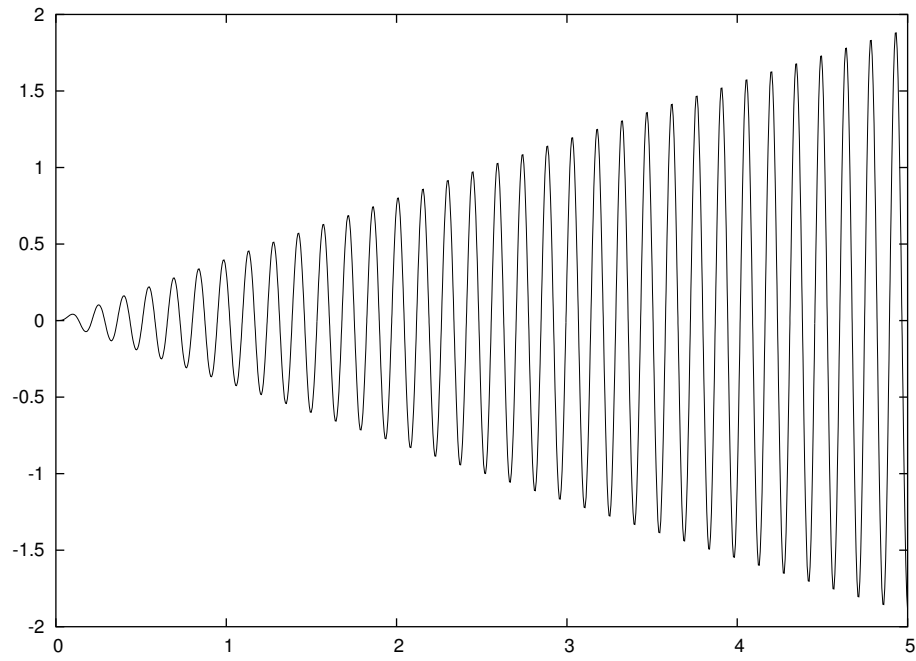


FIG. 6.1 – Intégrande $\mathcal{F}_{\nu, \alpha}(x)$ de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ (5.1)[†].

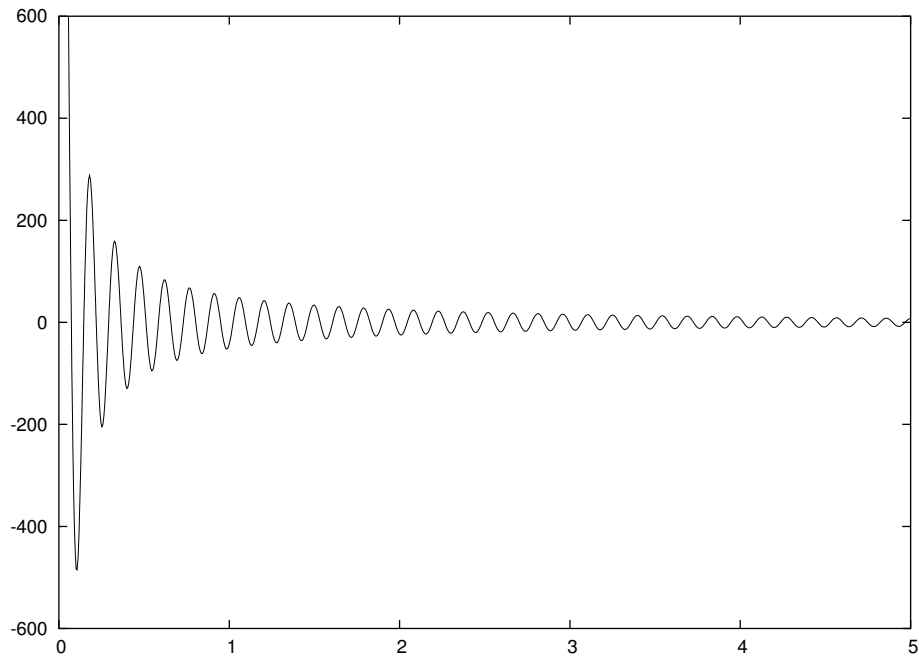


FIG. 6.2 – Intégrande $\tilde{\mathcal{F}}_{\nu, \alpha}(x)$ de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$ (5.18)[†].

[†] $\alpha = 2.40$, $\nu = 9/2$, $n_\gamma = 3$, $n_x = 2$, $\lambda = 2$, $R_1 = 45.0$, $R_2 = 2.0$, $\zeta_1 = 1.5$ et $\zeta_2 = 1.0$.

TAB. 6.13 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$, Eq. (4.76), avec 15 décimales exactes, obtenues en utilisant la série en sinus (5.19).

α	ν	n_γ	n_x	λ	R_1	v	n_{max}	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^{n_{max}}$	Temps
.240(-2)	5/2	1	1	0	34.	32.005	3376	.681713239241821(-3)	39.0
.998(0)	5/2	1	1	0	34.	33.996	3922	.151864762852340(-2)	45.0
.240(-2)	5/2	1	1	1	35.	33.005	2817	.100692333205597(-2)	44.0
.998(0)	9/2	3	2	1	30.	29.996	3668	.590113822812174(-2)	62.0
.240(-2)	9/2	3	2	2	45.	43.005	3696	.103067574467920(-2)	70.0
.240(-2)	15/2	6	4	3	50.	48.005	5359	.160307326565300(-2)	120.0
.998(0)	15/2	6	4	3	50.	49.996	6088	.177013372443208(-1)	136.0
.240(-2)	17/2	9	5	4	55.	53.005	4822	.685144224550734(-3)	124.0
.998(0)	17/2	9	5	4	55.	54.996	5457	.243705341101312(-1)	143.0

$R_2 = 2.0$, $\zeta_1 = 1.5$ et $\zeta_2 = 1.0$.

TAB. 6.14 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$, Eq. (4.76), obtenues en utilisant ε_n et u_n .

n	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a$	Erreur ^a	Temps	n	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b$	Erreur ^b	Temps
5	.6817132391(-3)	.10(-12)	0.08	11	.6817132414(-3)	.21(-11)	0.18
5	.1518647628(-2)	.39(-12)	0.08	11	.1518647633(-2)	.48(-11)	0.17
9	.1006923353(-2)	.21(-10)	0.16	11	.1006923334(-2)	.20(-11)	0.21
11	.5901138222(-2)	.61(-11)	0.17	13	.5901138229(-2)	.12(-11)	0.25
10	.1030675749(-2)	.45(-11)	0.18	12	.1030675746(-2)	.16(-11)	0.25
12	.1603073268(-2)	.25(-11)	0.25	14	.1603073267(-2)	.14(-11)	0.32
13	.1770133723(-1)	.44(-11)	0.27	15	.1770133725(-1)	.14(-11)	0.33
13	.6851442228(-3)	.17(-11)	0.28	14	.6851442281(-3)	.35(-11)	0.33
14	.2437053412(-1)	.53(-11)	0.31	16	.2437053411(-1)	.12(-11)	0.37

R_2 , ζ_1 , ζ_2 , α , ν , n_γ , n_x , λ , R_1 et v sont donnés dans le tableau 6.13.

Les valeurs $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a$ ont été obtenues en utilisant ε_n .

Les valeurs $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b$ ont été obtenues en utilisant u_n .

TAB. 6.15 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$, Eq. (4.76), obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(4,0)}$ et $\overline{D}_n^{(2,0)}$.

n	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a$	Erreur ^a	Temps	n	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b$	Erreur ^b	Temps
3	.6817132392(-3)	.48(-15)	0.96	3	.6817132393(-3)	.91(-13)	0.06
3	.1518647629(-2)	.49(-15)	0.95	3	.1518647629(-2)	.35(-12)	0.06
6	.1006923343(-2)	.11(-10)	3.48	4	.1006923318(-2)	.14(-10)	0.10
5	.5901138228(-2)	.94(-14)	2.57	3	.5901138266(-2)	.38(-10)	0.08
7	.1030675727(-2)	.27(-10)	5.35	6	.1030675750(-2)	.56(-11)	0.18
8	.1603073285(-2)	.19(-10)	7.26	7	.1603073267(-2)	.19(-11)	0.25
9	.1770133724(-1)	.53(-14)	9.08	7	.1770133730(-1)	.60(-10)	0.24
8	.6851442275(-3)	.97(-10)	7.92	8	.6851442508(-3)	.26(-10)	0.31
11	.2437053411(-1)	.52(-13)	14.73	9	.2437053419(-1)	.82(-10)	0.36

$R_2, \zeta_1, \zeta_2, \alpha, \nu, n_\gamma, n_x, \lambda, R_1$ et v sont donnés dans le tableau 6.13.

Les valeurs $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a$ ont été obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(4,0)}$.

Les valeurs $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b$ ont été obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(2,0)}$.

TAB. 6.16 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$, Eq. (4.76), obtenues en utilisant la série (5.2) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$.

n_{max}	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a$	Erreur ^a	Temps	n	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b$	Erreur ^b	Temps
3376	.6817132392(-3)	.47(-16)	43.0	3	.6817132392(-3)	.47(-15)	0.07
3922	.1518647629(-2)	.13(-17)	50.0	3	.1518647629(-2)	.43(-15)	0.07
3474	.1006923332(-2)	.41(-16)	54.0	6	.1006923332(-2)	.20(-13)	0.14
4330	.5901138228(-2)	.31(-12)	71.0	3	.5901138228(-2)	.43(-14)	0.09
5539	.1030675745(-2)	.90(-13)	100.0	6	.1030675745(-2)	.20(-13)	0.17
8599	.1603084636(-2)	.11(-07)	164.0	3	.1603073266(-2)	.68(-15)	0.12
9853	.1770133498(-1)	.23(-08)	187.0	3	.1770133724(-1)	.54(-14)	0.13
9555	.6848756579(-3)	.27(-06)	196.0	3	.6851442245(-3)	.74(-15)	0.14
10927	.2437676439(-1)	.62(-05)	224.0	3	.2437053411(-1)	.42(-13)	0.14

$R_2, \zeta_1, \zeta_2, \alpha, \nu, n_\gamma, n_x, \lambda, R_1$ et v sont donnés dans le tableau 6.13.

Les valeurs $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a$ ont été obtenues en sommant la série infinie (5.2) jusqu'à n_{max} .

Les valeurs $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b$ ont été obtenues en utilisant $S\overline{D}_n^{(2,0)}$.

TAB. 6.17 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$, Eq. (4.76), avec 15 décimales exactes, obtenues en utilisant la série en sinus (5.19).

α	ν	n_γ	n_x	λ	R_1	v	n_{max}	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^{n_{max}}$	Temps
.240(-2)	5/2	5	1	0	3.5	0.4916	29	.137372578714580(0)	0.75
.998(0)	5/2	5	1	0	3.5	2.9930	173	.233410511641393(-3)	2.27
.240(-2)	7/2	3	1	0	4.5	1.4892	83	.108695782913793(0)	1.09
.998(0)	7/2	7	1	0	4.5	2.9910	136	.148098914432248(-3)	1.81
.240(-2)	5/2	1	1	1	3.5	0.4916	37	.104842728460791(1)	1.20
.998(0)	5/2	5	1	1	3.5	2.9930	173	.366428166959090(-3)	2.70

$R_2 = 3.0$, $\zeta_1 = 1.5$ et $\zeta_2 = 2.0$.

TAB. 6.18 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$, Eq. (4.76), obtenues en utilisant ε_n et u_n .

n	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a$	Erreur ^a	Temps	n	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b$	Erreur ^b	Temps
11	.1373725787(0)	.82(-12)	0.30	10	.1373725787(0)	.57(-12)	0.31
7	.2334105174(-3)	.58(-11)	0.11	11	.2334105126(-3)	.10(-11)	0.17
13	.1086957829(0)	.36(-11)	0.19	12	.1086957829(0)	.11(-10)	0.19
7	.1480989217(-3)	.73(-11)	0.11	10	.1480989190(-3)	.46(-11)	0.17
11	.1048427285(1)	.10(-11)	0.38	11	.1048427285(1)	.16(-11)	0.40
10	.3664281691(-3)	.21(-11)	0.18	11	.3664281679(-3)	.96(-12)	0.20

R_2 , ζ_1 , ζ_2 , α , ν , n_γ , n_x , λ , R_1 et v sont donnés dans le tableau 6.17.

Les valeurs $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a$ ont été obtenues en utilisant ε_n .

Les valeurs $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b$ ont été obtenues en utilisant u_n .

TAB. 6.19 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$, Eq. (4.76), obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(4,0)}$ et $\overline{D}_n^{(2,0)}$.

n	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a$	Erreur ^a	Temps	n	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b$	Erreur ^b	Temps
3	.1373725787(0)	.15(-11)	1.07	8	.1373725786(0)	.13(-09)	0.32
3	.2334105116(-3)	.43(-15)	0.94	7	.2334105535(-3)	.42(-10)	0.19
3	.1086957829(0)	.23(-11)	0.96	8	.1086957884(0)	.55(-08)	0.21
3	.1480989144(-3)	.42(-15)	0.96	7	.1480989568(-3)	.42(-10)	0.18
4	.1048427285(1)	.23(-12)	1.84	9	.1048427285(1)	.30(-10)	0.43
5	.3664281674(-3)	.42(-12)	2.49	6	.3664280893(-3)	.78(-10)	0.17

R_2 , ζ_1 , ζ_2 , α , ν , n_γ , n_x , λ , R_1 et v sont donnés dans le tableau 6.17.

Les valeurs $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a$ ont été obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(4,0)}$.

Les valeurs $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b$ ont été obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(2,0)}$.

TAB. 6.20 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)$, Eq. (4.76), obtenues en utilisant la série (5.2) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$.

n_{max}	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a$	Erreur ^a	Temps	n	$\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b$	Erreur ^b	Temps
29	.1373725787(0)	.00(00)	0.75	9	.1373725787(0)	.85(-12)	0.21
173	.2334105116(-3)	.62(-18)	2.27	3	.2334105165(-3)	.49(-11)	0.04
83	.1086957829(0)	.25(-15)	1.09	11	.1086957829(0)	.14(-11)	0.14
136	.1480989144(-3)	.12(-17)	1.81	3	.1480989195(-3)	.52(-11)	0.04
37	.1048427285(1)	.44(-15)	1.20	12	.1048427284(1)	.18(-12)	0.42
173	.3664281670(-3)	.79(-15)	2.70	6	.3664281791(-3)	.12(-10)	0.12

R_2 , ζ_1 , ζ_2 , α , ν , n_γ , n_x , λ , R_1 et v sont donnés dans le tableau 6.17.

Les valeurs $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^a$ ont été obtenues en sommant la série infinie (5.2) jusqu'à n_{max} .

Les valeurs $\tilde{\mathcal{V}}(\alpha)^b$ ont été obtenues en utilisant $S\overline{D}_n^{(2,0)}$.

6.4.2 Calculs sur fonctions B :

Le tableau (6.21) présente une série de résultats pour l'intégrale complète sur fonctions B , (4.76). Les résultats obtenus sont comparés à ceux de Grotendorst et al. [101].

Pour évaluer les intégrales internes semi-infinies, nous avons utilisé l'algorithme récursif de $S\bar{D}$ présenté au chapitre 5. La valeur de ϵ a été prise égale à 10^{-15} . L'intégrale externe a été évaluée en utilisant une quadrature de Gauss-Legendre d'ordre 48. Les nombres entre parenthèses représentent la puissance de 10 par laquelle il faut multiplier le résultat.

TAB. 6.21 – Valeurs obtenues pour $\tilde{\mathcal{V}}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}$ (4.76).

n_1	l_1	m_1	ζ_1	n_2	l_2	m_2	ζ_2	R_1	R_2	Valeurs ^a		Valeurs ^b	
1	0	0	1.0	1	0	0	1.0	2.0	1.5	0.292 219 986(-1)	0.292 220 008(-1)		
1	0	0	1.0	1	0	0	1.0	2.0	10.0	0.419 890 811(-4)	0.419 894 695(-4)		
5	0	0	1.0	1	0	0	1.0	1.5	2.0	0.824 711 574(-2)	0.824 711 555(-2)		
5	0	0	1.0	1	0	0	1.0	10.0	2.0	0.158 775 768(-2)	0.158 690 139(-2)		
1	0	0	1.0	1	0	0	1.0	0.5	2.0	0.281 222 107(-1)	0.281 222 151(-1)		
1	0	0	1.0	1	0	0	5.0	0.5	2.0	0.400 999 465(-3)	0.400 999 369(-3)		
3	3	2	1.0	3	3	2	5.0	0.5	2.0	0.261 739 704(-8)	0.261 739 704(-8)		
1	0	0	1.0	5	4	4	5.0	0.5	2.0	0.621 915 968(-5)	0.621 916 063(-5)		
1	1	0	1.0	1	0	0	1.0	0.5	2.0	0.156 906 773(-2)	0.156 906 740(-2)		

$\vec{R}_1 = (R_1 \text{ u.a.}, 90^\circ, 0^\circ)$ et $\vec{R}_2 = (R_2 \text{ u.a.}, 90^\circ, 0^\circ)$.

Les valeurs^a ont été obtenues en utilisant la relation de récurrence de $S\bar{D}$.

Les valeurs^b ont été obtenues par Grotendorst et al. [101].

6.4.3 Calculs sur STO :

Les tableaux (6.22)-(6.25) présentent une série de valeurs de l'intégrale d'attraction nucléaire, équation (4.64), pour différentes molécules (linéaires et non-linéaires) et différents jeux d'orbitales. Les résultats obtenus sont en comparés avec ceux de la littérature.

Les calculs ont été réalisés en utilisant la relation (4.72) et la méthode de la transformée de Fourier des fonctions B . L'évaluation des intégrales internes semi-infinies a été faite avec l'algorithme récursif de $S\overline{D}$. La valeur de ϵ a été prise égale à 10^{-15} . L'intégrale externe sur α a été évaluée en utilisant une quadrature de Gauss-Legendre d'ordre 48. Les nombres entre parenthèses représentent la puissance de 10 par laquelle il faut multiplier le résultat.

Le temps moyen par intégrale est de l'ordre de 18.6 millisecondes.

TAB. 6.22 – Intégrales tricentriques d'attraction nucléaire sur STO.

Valeurs obtenues avec la molécule linéaire NCCH, en utilisant la géométrie suivante :

$N(0, 0., 0.)$, $C_1(2.1864 \text{ u.a.}, 0., 0.)$, $C_2(4.7980 \text{ u.a.}, 0., 0.)$ et $H(9.0689 \text{ u.a.}, 0., 0.)$.

$\mathcal{V}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}$	ζ_1	ζ_2	Valeurs ^a	Valeurs ^b	Valeurs ^c
$\langle 1 s^N (r_{NC1})^{-1} 2 p_z^{C2} \rangle$	8.93	1.25	-.296504029(-2)	-.296504016(-2)	-.296503961(-2)
$\langle 1 s^{C1} (r_{C13})^{-1} 1 s^H \rangle$	5.23	0.98	.169488048(-3)	.169488048(-3)	.169488044(-3)
$\langle 2 s^{C1} (r_{C12})^{-1} 2 s^{C3} \rangle$	1.16	1.16	.118891644(0)	.118891647(0)	.118891649(0)
$\langle 2 p_z^{C1} (r_{C12})^{-1} 2 p_z^{C3} \rangle$	1.25	1.25	-.188675485(0)	-.188675450(0)	-.188675497(0)
$\langle 2 p_{+1}^N (r_{NC1})^{-1} 2 p_{+1}^{C3} \rangle$	1.50	2.72	.855582583(-4)	.855582585(-4)	.855582577(-4)
$\langle 1 s^N (r_{NC1})^{-1} 3 d_z^H \rangle$	8.93	1.50	.289180618(-4)	.289180603(-4)	.289180543(-4)
$\langle 1 s^N (r_{NC3})^{-1} 3 d_z^H \rangle$	8.93	1.50	.875086040(-5)	.875085991(-5)	.875085991(-5)

Les symboles $(r_{ab})^{-1}$ et $(r_{aij})^{-1}$ représentent l'opérateur de Coulomb $1/|\vec{r} - \vec{AC}|$ (4.64).

Les valeurs^a ont été obtenues en utilisant la relation de récurrence de $S\overline{D}$.

Les valeurs^b ont été obtenues par Bouferguene et al. [86]

Les valeurs^c ont été obtenues avec le logiciel Alchemy [108].

TAB. 6.23 – Intégrales tricentriques d'attraction nucléaire sur STO.

Valeurs obtenues avec la molécule linéaire NCCCH. Paramètres géométriques :

$$\overrightarrow{AB} = (9.06890 \text{ u.a.}, 0., 0.) \text{ et } \overrightarrow{AC} = (2.18640 \text{ u.a.}, 0., 0.).$$

$\mathcal{V}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}$	ζ_1	ζ_2	Valeurs ^a	Valeurs ^b	Valeurs ^c
$\langle 1s 1s \rangle$	8.93	5.23	0.842367256(-5)	0.837421476(-5)	0.842367013(-5)
$\langle 2p_{+1} 2p_{+1} \rangle$	1.50	1.25	0.561824440(-1)	0.561824166(-1)	0.561824451(-1)
$\langle 2p_{-1} 2p_{-1} \rangle$	3.26	2.72	0.776215766(-2)	0.776204967(-2)	0.776215805(-2)
$\langle 3d_z 3d_z \rangle$	1.95	2.10	-0.160779345(-2)	-0.160660695(-2)	-0.160780598(-2)
$\langle 1s 2p_z \rangle$	8.93	1.25	-0.809012412(-2)	-0.800799970(-2)	-0.809012286(-2)

Les valeurs^a ont été obtenues en utilisant la relation de récurrence de $S\overline{D}$.Les valeurs^b ont été obtenues par Bouferguene et al. [84]Les valeurs^c ont été obtenues avec le logiciel Alchemy [108].

TAB. 6.24 – Intégrales tricentriques d'attraction nucléaire sur STO pour des systèmes linéaires et non-linéaires.

A et B sont placés sur l'axe Z (coordonnées cartésiennes et u.a.) : A(0, 0, 0) et B(0, 0, b).

Géométrie	$\mathcal{V}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}$	ζ_1	ζ_2	Valeurs ^a	Valeurs ^b
b=5.0, C(-2.0, 5.0, 4.0)	$\langle 2s 2p_z \rangle$	3.00	3.00	-0.133358289(-3)	-0.133358317(-3)
b=5.0, C(-3.0, 6.0, 5.0)	$\langle 2s 2p_z \rangle$	3.00	3.00	-0.104521855(-3)	-0.104521843(-3)
b=5.0, C(-4.0, 7.0, 6.0)	$\langle 2s 2p_z \rangle$	3.00	3.00	-0.853195531(-4)	-0.853195527(-4)
b=2.0, C(0.0, 0.0, 9.0)	$\langle 2s 1s \rangle$	4.00	1.00	0.263024091(-1)	0.263024091(-1)
b=5.0, C(0.0, 0.0, 9.0)	$\langle 2s 1s \rangle$	4.00	1.00	0.153828015(-2)	0.153828015(-2)
b=8.0, C(0.0, 0.0, 9.0)	$\langle 2s 1s \rangle$	4.00	1.00	0.794563791(-4)	0.794563815(-4)

Les valeurs^a ont été obtenues en utilisant la relation de récurrence de $S\overline{D}$.Les valeurs^b ont été obtenues par Bouferguene et al. [87].

TAB. 6.25 – Intégrales tricentriques d'attraction nucléaire sur STO pour H₂O.

$\mathcal{V}_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}$	ζ_2	ζ_2	Valeurs
$\langle 1s^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	7.67	1.21	0.306 787 041 4(-1)
$\langle 2s^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	2.09	1.21	0.231 353 873 0(0)
$\langle 2p_z^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	1.50	1.21	0.171 019 996 1(0)
$\langle 2p_z^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	3.50	1.21	0.774 027 481 4(-1)
$\langle 2p_{+1}^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	1.50	1.21	-0.769 989 849 4(-1)
$\langle 2p_{+1}^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	3.50	1.21	-0.299 786 299 0(-1)
$\langle 2p_{-1}^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	1.50	1.21	0.769 989 849 4(-1)
$\langle 2p_{-1}^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	3.50	1.21	0.299 786 299 0(-1)
$\langle 1s^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	7.67	1.25	0.300 006 011 9(-1)
$\langle 2s^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	2.09	1.25	0.226 967 690 3(0)
$\langle 2p_z^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	1.50	1.25	0.170 060 353 8(0)
$\langle 2p_z^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	3.50	1.25	0.773 921 528 4(-1)
$\langle 2p_{+1}^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	1.50	1.25	-0.793 613 941 7(-1)
$\langle 2p_{+1}^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	3.50	1.25	-0.312 415 738 9(-1)
$\langle 2p_{-1}^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	1.50	1.25	0.793 613 941 7(-1)
$\langle 2p_{-1}^O (r_{OH_2})^{-1} 1s^{H_1} \rangle$	3.50	1.25	0.312 415 738 9(-1)

Le symbole $(r_{ab})^{-1}$ représente l'opérateur de Coulomb $1/|\vec{r} - \vec{AC}|$ (4.64).

Les valeurs ont été obtenues avec les paramètres géométriques suivants (en coordonnées sphériques polaires) : $O(0., 0., 0.)$, $H_1(1.81 \text{ u.a.}, 52.5^\circ, 0.0)$ et $H_2(1.81 \text{ u.a.}, 52.5^\circ, 180^\circ)$.

6.5 Les intégrales tricentriques de Coulomb et hybrides

6.5.1 Évaluation des séries infinies :

Pour évaluer les intégrales semi-infinies, $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$ et $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$, qui apparaissent dans (4.110) et (4.112), on développe $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$ et $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$ en séries infinies (5.2) et (5.19), en utilisant (5.42).

Les figures (6.3) et (6.4) montrent que les oscillations de l'intégrande $\mathcal{F}_{\mathcal{K},\alpha}(x)$ impliquant la fonction de Bessel sphérique sont beaucoup plus importantes que celles de $\tilde{\mathcal{F}}_{\mathcal{K},\alpha}(x)$ impliquant la fonction sinus. Ceci permet d'expliquer pourquoi la série infinie contenant la fonction sinus, (5.19), converge plus rapidement que celle contenant la fonction $j_\lambda(vx)$, (5.2) et pourquoi l'algorithme $S\overline{D}$ récursif est d'une grande efficacité pour accélérer la convergence de ces séries, tableaux (6.26)-(6.33).

Les séries infinies ont été développées jusqu'à n_{max} pour obtenir 15 décimales exactes. Les valeurs obtenues avec ε_n , u_n et $S\overline{D}$ ont été calculées avec les algorithmes récursifs et $\epsilon = 10^{-10}$.

Les erreurs sont calculées selon la formule :

$$\text{Erreur} = \left| \text{Valeur} - \tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^{n_{max}} \right|$$

avec Valeur = $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^{(a)}$ ou $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^{(b)}$, pour l'intégrale tricentrique de Coulomb, et :

$$\text{Erreur} = \left| \text{Valeur} - \tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^{n_{max}} \right|$$

avec Valeur = $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^{(a)}$ ou $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^{(b)}$, pour l'intégrale hybride.

Ici encore la méthode $S\overline{D}$ se révèle être la plus performante pour accélérer la convergence des intégrales $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$ et $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$. Nous utiliserons donc cette approche pour évaluer les intégrales moléculaires.

Par manque de valeurs de référence dans la littérature, nous n'avons pas réalisé de calcul de ces intégrales sur fonctions B .

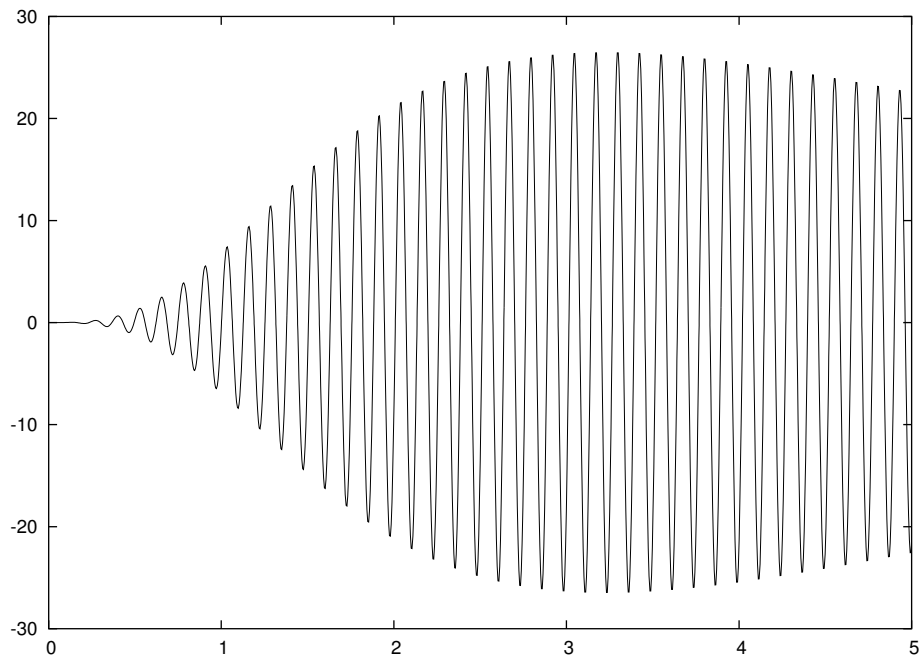


FIG. 6.3 – Intégrande $\mathcal{F}_{\mathcal{K},\alpha}(x)$ de $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$ (5.1)[†].

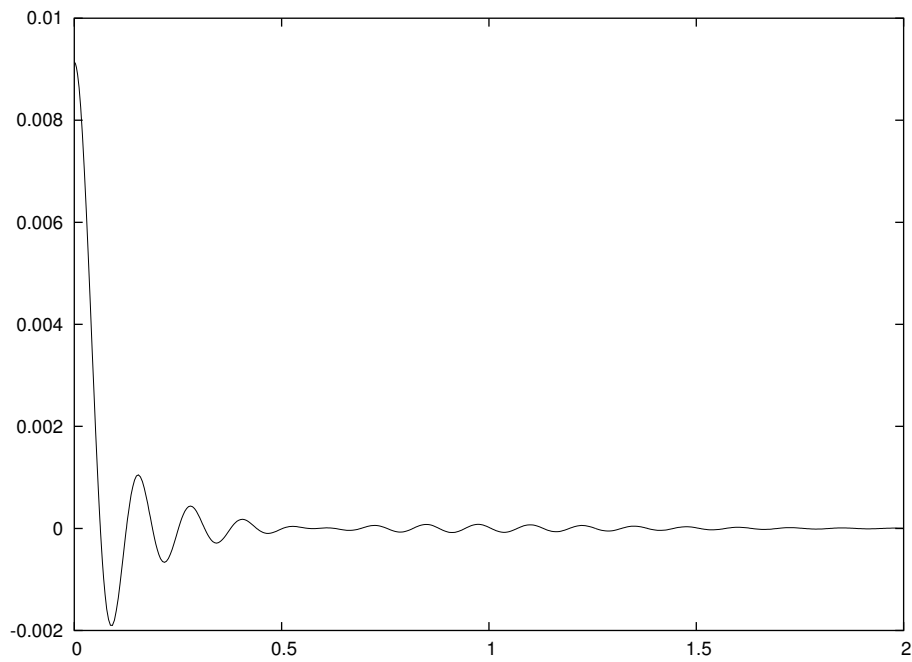


FIG. 6.4 – Intégrande $\tilde{\mathcal{F}}_{\mathcal{K},\alpha}(x)$ de $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$ (5.18)[†].

[†] $\alpha = 0.998$, $\nu = 13/2$, $n_\gamma = 5$, $n_k = 2$, $n_x = \lambda = 4$, $R_{34} = 2.0$, $\zeta_s = 2.0$ et $\zeta_3 = \zeta_4 = 1.0$.

TAB. 6.26 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$, Eq. (4.110), avec 15 décimales exactes, obtenues en utilisant la série en sinus (5.19). $\alpha = 0.240(-2)$.

ν	n_γ	n_k	n_x	λ	ζ_s	ζ_3	ζ_4	R_{34}	v	n_{max}	$\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^{n_{max}}$	Temps
5/2	1	2	0	0	4.0	1.5	0.5	2.5	52.51	1245	.549128278838(-3)	21.93
5/2	1	2	1	0	2.0	2.0	1.5	2.0	32.00	1260	.424640684563(-4)	20.40
9/2	4	3	3	3	2.0	1.5	0.5	2.5	52.51	482	.700836644746(-4)	16.43
13/2	13	2	6	6	2.0	1.0	1.0	2.0	48.00	361	.151074181930(-4)	15.03
15/2	6	2	4	4	2.0	2.0	1.5	2.0	53.00	835	.207548974232(-3)	33.29
17/2	10	3	3	3	3.0	1.5	1.0	2.5	32.51	570	.470570654794(-1)	20.98

TAB. 6.27 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$, Eq. (4.110), obtenues en utilisant ε_n et u_n .

n	$\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^a$	Erreur ^a	Temps	n	$\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^b$	Erreur ^b	Temps
9	.5491282640(-3)	.15(-10)	0.13	9	.5491282861(-3)	.72(-11)	0.15
7	.4246407638(-4)	.79(-11)	0.10	10	.4246407030(-4)	.18(-11)	0.17
11	.7008366036(-4)	.41(-11)	0.22	12	.7008366507(-4)	.59(-12)	0.25
11	.1510746226(-4)	.44(-10)	0.28	13	.1510740754(-4)	.11(-10)	0.37
11	.2075489565(-3)	.18(-10)	0.24	13	.2075489707(-3)	.36(-11)	0.30
14	.4705706545(-1)	.26(-10)	0.29	16	.4705706549(-1)	.14(-10)	0.35

$\alpha, \nu, n_\gamma, n_k, n_x, \lambda, \zeta_s, \zeta_3, \zeta_4, R_{34}$ et v sont donnés dans le tableau (6.26).

Les valeurs $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^a$ ont été obtenues en utilisant ε_n .

Les valeurs $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^b$ ont été obtenues en utilisant u_n .

TAB. 6.28 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$, Eq. (4.110), obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(4,0)}$ et $\overline{D}_n^{(2,0)}$.

n	$\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^a$	Erreur ^a	Temps	n	$\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^b$	Erreur ^b	Temps
4	.5491284015(-3)	.12(-09)	3.51	4	.5491278167(-3)	.46(-09)	0.08
3	.4246406861(-4)	.16(-12)	2.05	2	.4246310092(-4)	.97(-09)	0.04
4	.7008392061(-4)	.26(-09)	4.20	6	.7008340837(-4)	.26(-09)	0.19
6	.1510829083(-4)	.87(-09)	11.03	7	.1510786911(-4)	.45(-09)	0.30
7	.2075490063(-3)	.32(-10)	13.80	6	.2075486427(-3)	.33(-09)	0.20
9	.4705706481(-1)	.67(-09)	20.96	11	.4705706450(-1)	.98(-09)	0.44

$\alpha, \nu, n_\gamma, n_k, n_x, \lambda, \zeta_s, \zeta_3, \zeta_4, R_{34}$ et v sont donnés dans le tableau (6.26).

Les valeurs $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^a$ ont été obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(4,0)}$.

Les valeurs $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^b$ ont été obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(2,0)}$.

TAB. 6.29 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)$, Eq. (4.110), obtenues en utilisant la série (5.2) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$.

n_{max}	$\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^a$	Erreur ^a	Temps	n	$\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^b$	Erreur ^b	Temps
1246	.5491282788(-3)	.22(-18)	22.26	5	.5491282788(-3)	.31(-10)	0.10
1261	.4246406846(-4)	.18(-18)	23.85	3	.4246408618(-4)	.18(-10)	0.07
1774	.7008366447(-4)	.44(-17)	51.21	4	.7008364215(-4)	.15(-09)	0.15
3324	.1510741808(-4)	.89(-12)	117.75	4	.1510743054(-4)	.17(-09)	0.20
5153	.2075489742(-3)	.50(-13)	168.49	4	.2075489912(-3)	.27(-09)	0.18
1257	.4705706548(-1)	.39(-13)	40.66	20	.4705706548(-1)	.17(-09)	0.58

$\alpha, \nu, n_\gamma, n_k, n_x, \lambda, \zeta_s, \zeta_3, \zeta_4, R_{34}$ et v sont donnés dans le tableau (6.26).

Les valeurs $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^a$ ont été obtenues en sommant la série infinie (5.2) jusqu'à n_{max} .

Les valeurs $\tilde{\mathcal{K}}(\alpha)^b$ ont été obtenues en utilisant $S\overline{D}_n^{(2,0)}$.

TAB. 6.30 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$, Eq. (4.112), avec 15 décimales exactes, obtenues en utilisant la série en sinus (5.19). $\alpha = 0.998$.

ν	n_γ	n_k	n_x	λ	ζ_s	ζ_3	ζ_4	R_4	v	n_{max}	$\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^{n_{max}}$	Temps
7/2	1	2	1	0	1.	1.0	1.5	5.5	5.489	152	.700421821682(-1)	2.68
7/2	1	2	2	0	1.	1.5	2.5	5.5	5.489	178	.620224972816(-3)	3.40
7/2	3	3	2	0	1.	1.5	1.5	5.5	5.489	104	.452489553319(-3)	2.07
7/2	7	2	1	1	1.	1.0	1.0	5.5	5.489	96	.863816354491(-1)	2.68
9/2	4	3	3	1	1.	2.5	1.5	3.5	3.493	105	.144952803542(-2)	2.99
9/2	9	3	3	2	1.	1.5	1.0	5.0	4.990	78	.192335487262(-2)	2.57
17/2	11	5	5	3	1.	2.0	1.5	8.0	7.984	65	.143975740932(-2)	2.67
17/2	17	5	6	4	1.	1.5	1.0	9.0	8.982	72	.712561962830(-2)	3.15

TAB. 6.31 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$, Eq. (4.112), obtenues en utilisant ε_n et u_n .

n	$\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^a$	Erreur ^a	Temps	n	$\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^b$	Erreur ^b	Temps
12	.7004218217(-1)	.31(-11)	0.18	10	.7004218217(-1)	.16(-11)	0.16
11	.6202249696(-3)	.32(-11)	0.16	10	.6202249744(-3)	.15(-11)	0.17
10	.4524895560(-3)	.27(-11)	0.15	9	.4524895537(-3)	.36(-12)	0.15
11	.8638163546(-1)	.98(-11)	0.19	10	.8638163545(-1)	.72(-12)	0.20
10	.1449528042(-2)	.71(-11)	0.19	9	.1449528036(-2)	.44(-12)	0.18
10	.1923354875(-2)	.24(-11)	0.19	9	.1923354874(-2)	.18(-11)	0.20
10	.1439757420(-2)	.10(-10)	0.22	9	.1439757413(-2)	.36(-11)	0.22
11	.7125619607(-2)	.22(-10)	0.25	11	.7125619629(-2)	.42(-12)	0.28

$\alpha, \nu, n_\gamma, n_k, n_x, \lambda, \zeta_s, \zeta_3, \zeta_4, R_{34}$ et v sont donnés dans le tableau (6.30).

Les valeurs $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^a$ ont été obtenues en utilisant ε_n .

Les valeurs $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^b$ ont été obtenues en utilisant u_n .

TAB. 6.32 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$, Eq. (4.112), obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(4,0)}$ et $\overline{D}_n^{(2,0)}$.

n	$\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^a$	Erreur ^a	Temps	n	$\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^b$	Erreur ^b	Temps
5	.7004218217(-1)	.76(-12)	5.42	7	.7004218195(-1)	.22(-09)	0.17
5	.6202249772(-3)	.44(-11)	5.42	6	.6202245800(-3)	.39(-09)	0.15
4	.4524900154(-3)	.46(-09)	3.57	6	.4524894893(-3)	.64(-10)	0.15
5	.8638163537(-1)	.77(-10)	5.59	6	.8638163540(-1)	.54(-10)	0.16
6	.1449528710(-2)	.67(-09)	8.04	5	.1449528229(-2)	.19(-09)	0.14
5	.1923354798(-2)	.74(-10)	6.34	5	.1923355243(-2)	.37(-09)	0.15
11	.1439756890(-2)	.52(-09)	31.36	6	.1439757336(-2)	.73(-10)	0.20
14	.7125765183(-2)	.15(-06)	54.54	6	.7125619125(-2)	.50(-09)	0.21

$\alpha, \nu, n_\gamma, n_k, n_x, \lambda, \zeta_s, \zeta_3, \zeta_4, R_{34}$ et v sont donnés dans le tableau (6.30).

Les valeurs $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^a$ ont été obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(4,0)}$.

Les valeurs $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^b$ ont été obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(2,0)}$.

TAB. 6.33 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)$, Eq. (4.112), obtenues en utilisant la série (5.2) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$.

n_{max}	$\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^a$	Erreur ^a	Temps	n	$\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^b$	Erreur ^b	Temps
153	.7004218217(-1)	.00(00)	3.08	8	.7004218217(-1)	.10(-11)	0.14
179	.6202249728(-3)	.43(-18)	3.99	6	.6202254496(-3)	.48(-09)	0.11
105	.4524895533(-3)	.22(-18)	2.50	6	.4524895731(-3)	.20(-10)	0.11
110	.8638163545(-1)	.35(-15)	2.52	8	.8638163547(-1)	.23(-10)	0.16
124	.1449528035(-2)	.80(-15)	3.34	6	.1449528066(-2)	.30(-10)	0.15
104	.1923354873(-2)	.74(-15)	3.32	9	.1923354837(-2)	.35(-10)	0.18
117	.1439757409(-2)	.18(-16)	4.22	11	.1439757224(-2)	.19(-09)	0.24
128	.7125619628(-2)	.84(-15)	4.88	11	.7125619591(-2)	.38(-10)	0.26

$\alpha, \nu, n_\gamma, n_k, n_x, \lambda, \zeta_s, \zeta_3, \zeta_4, R_4$ et v sont donnés dans le tableau (6.30).

Les valeurs $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^a$ ont été obtenues en sommant la série infinie (5.2) jusqu'à n_{max} .

Les valeurs $\tilde{\mathcal{H}}(\alpha)^b$ ont été obtenues en utilisant $S\overline{D}_n^{(2,0)}$.

6.5.2 Calculs sur STO :

Les tableaux (6.34) et (6.35) présentent une série de valeurs des intégrales tricentriques de Coulomb et hybride calculées sur une base d'orbitales atomiques de Slater pour la molécule d'eau (H_2O) et la molécule éthène (C_2H_4). Les résultats obtenus sont comparés avec ceux produits par deux autres logiciels de calcul.

Dans les tableaux (6.34) et (6.35), les valeurs^a ont été obtenues en utilisant la relation de récurrence de $S\bar{D}$. La valeur de ϵ a été prise égale à 10^{-15} . L'intégrale externe sur α a été évaluée en utilisant une quadrature de Gauss-Legendre d'ordre 48.

Les valeurs^b ont été obtenues avec : Slater type orbital package (STOP) [103] et les valeurs^c ont été obtenues avec le code (ADGGSTNGINT) développé par Rico et al. [165]. Ce code utilise un développement des orbitales de Slater en fonctions gaussiennes (STOnG). Nous avons utilisé systématiquement la base de fonctions gaussiennes la plus grande possible permise par ADGGSTNGINT. C'est à dire $n = 24$ pour les fonctions de type s et $n = 21$ pour les fonctions de type p.

Les nombres entre parenthèses représentent les puissances de 10.

Les temps de calcul moyens mesurés pour les intégrales tricentriques de Coulomb sont de l'ordre de 71.8 millisecondes. Ces temps de calcul sont un peu long, mais soulignons que nous avons calculé ici individuellement chaque intégrale. C'est à dire que contrairement à ce qui est fait dans un logiciel de chimie quantique, nous avons évalué chaque intégrale comme si nous n'avions que celle-ci à calculer. Dans un calcul d'énergie complet il sera plus judicieux d'évaluer toutes les intégrales pour un couple d'atome donné, ainsi, en stockant en mémoire les parties communes à ces intégrales, on pourra diminuer considérablement les temps CPU.

TAB. 6.34 – Intégrales tricentriques de Coulomb et hybride pour la molécule H₂O.

Intégrales	Valeurs ^a	Valeurs ^b	Valeurs ^c
$\langle 1s^O 1s^O 1s^{H_1} 1s^{H_2} \rangle$	0.166 733 423(0)	0.166 733 529(0)	0.166 733 320(0)
$\langle 1s^O 2s^O 1s^{H_1} 1s^{H_2} \rangle$	0.336 797 277(-1)	0.336 797 499(-1)	0.336 797 078(-1)
$\langle 1s^O 2p_z^O 1s^{H_1} 1s^{H_2} \rangle$	0.153 901 824(-2)	0.153 901 948(-2)	0.153 901 856(-2)
$\langle 2s^O 2s^O 1s^{H_1} 1s^{H_2} \rangle$	0.145 439 173(0)	0.145 439 265(0)	0.145 439 113(0)
$\langle 2p_z^O 2p_z^O 1s^{H_1} 1s^{H_2} \rangle$	0.134 763 478(0)	0.134 763 562(0)	0.134 763 449(0)
$\langle 2p_{-1}^O 2p_{-1}^O 1s^{H_1} 1s^{H_2} \rangle$	0.128 387 519(0)	0.128 387 598(0)	0.128 387 564(0)
$\langle 2p_{+1}^O 2p_{-1}^O 1s^{H_1} 1s^{H_2} \rangle$	-0.166 645 716(-2)	-0.166 645 661(-2)	-0.166 645 564(-2)
$\langle 1s^{H_1} 1s^{H_1} 1s^{H_2} 2s^O \rangle$	0.218 488 995(0)	0.218 488 806(0)	0.218 488 712(0)
$\langle 1s^{H_1} 1s^{H_1} 1s^{H_2} 2p_z^O \rangle$	0.157 272 684(0)	0.157 272 410(0)	0.157 272 721(0)
$\langle 1s^{H_1} 1s^{H_1} 1s^{H_2} 2p_{+1}^O \rangle$	-0.846 278 918(-1)	-0.846 277 865(-1)	-0.846 278 181(0)
$\langle 1s^O 1s^O 1s^O 1s^{H_1} \rangle$	0.175 630 427(0)	0.175 623 400(0)	0.175 622 910(0)
$\langle 2s^O 1s^O 1s^O 1s^{H_1} \rangle$	0.265 463 467(-1)	0.265 463 901(-1)	0.265 463 451(-1)
$\langle 2p_z^O 1s^O 2p_z^O 1s^{H_1} \rangle$	0.528 462 478(-2)	0.528 462 440(-2)	0.528 461 987(-2)
$\langle 2p_{+1}^O 1s^O 2p_z^O 1s^{H_1} \rangle$	0.883 960 240(-3)	0.883 959 816(-3)	0.883 960 178(-3)
$\langle 1s^O 1s^O 2p_z^O 1s^{H_1} \rangle$	0.195 970 416(0)	0.195 970 361(0)	0.195 970 464(0)
$\langle 1s^O 1s^O 2p_{+1}^O 1s^{H_1} \rangle$	0.180 590 559(0)	0.180 590 518(0)	0.180 590 369(0)
$\langle 1s^{H_1} 1s^{H_1} 1s^{H_1} 1s^O \rangle$	0.307 861 444(-1)	0.307 828 194(-1)	0.307 860 694(-1)
$\langle 1s^{H_1} 1s^{H_1} 1s^{H_1} 2s^O \rangle$	0.323 596 407(0)	0.323 596 486(0)	0.323 596 003(0)
$\langle 1s^{H_1} 1s^{H_1} 1s^{H_1} 2p_z^O \rangle$	0.258 864 903(0)	0.258 864 924(0)	0.258 864 993(0)
$\langle 1s^{H_1} 1s^{H_1} 1s^{H_1} 2p_{-1}^O \rangle$	0.238 549 056(0)	0.238 549 044(0)	0.238 548 823(0)

Paramètres géométriques (cordonnées sphériques polaires) :

O(0, 0°, 0°), H₁(1.810 u.a., 52.5°, 0°) et H₂(1.810 u.a., 52.5°, 180°).

Exposants de Slater des orbitales atomiques :

$\zeta_{1s}^O = 7.67$, $\zeta_{2s}^O = 2.09$, $\zeta_{2p_z}^O = \zeta_{2p_{\pm 1}}^O = 1.50$ et $\zeta_{1s}^H = 1.21$.

TAB. 6.35 – Intégrales tricentriques de Coulomb et hybride pour la molécule C₂H₄.

Intégrales	Valeurs ^a	Valeurs ^b	Valeurs ^c
$\langle 1s^{C^1} 1s^{C^1} 1s^H 1s^{C^2} \rangle$	0.302 190 537(-1)	0.302 168 365(-1)	0.302 189 670(-1)
$\langle 1s^{C^1} 1s^{C^1} 1s^H 2s^{C^2} \rangle$	0.193 446 397(0)	0.193 452 377(0)	0.193 446 239(0)
$\langle 1s^{C^1} 1s^{C^1} 1s^H 2p_z^{C^2} \rangle$	0.245 171 858(-1)	0.244 921 199(-1)	0.245 167 332(-1)
$\langle 2s^{C^1} 1s^{C^1} 1s^H 1s^{C^2} \rangle$	0.495 876 724(-2)	0.495 840 359(-2)	0.495 875 301(-2)
$\langle 2s^{C^1} 2s^{C^1} 1s^H 1s^{C^2} \rangle$	0.291 659 320(-1)	0.291 645 767(-1)	0.291 658 478(-1)
$\langle 2p_z^{C^1} 2p_z^{C^1} 1s^H 2s^{C^2} \rangle$	0.199 079 760(0)	0.199 087 973(0)	0.199 079 574(0)
$\langle 2p_z^{C^1} 2p_z^{C^1} 1s^H 2p_z^{C^2} \rangle$	0.332 481 668(-1)	0.332 174 598(-1)	0.332 476 978(-1)
$\langle 2p_z^{C^1} 2p_z^{C^1} 1s^H 2p_{+1}^{C^2} \rangle$	0.900 918 656(-1)	0.901 008 177(-1)	0.900 920 232(-1)
$\langle 1s^{C^1} 1s^{C^1} 1s^{C^1} 1s^{C^2} \rangle$	0.466 182 869(-4)	0.465 105 483(-4)	0.466 178 688(-4)
$\langle 1s^{C^1} 1s^{C^1} 1s^{C^1} 2s^{C^2} \rangle$	0.136 049 511(0)	0.136 895 061(0)	0.136 951 019(0)
$\langle 1s^{C^1} 1s^{C^1} 1s^{C^1} 2p_z^{C^2} \rangle$	-0.194 543 772(0)	-0.194 445 010(0)	-0.194 543 218(0)
$\langle 1s^{C^1} 1s^{C^1} 2p_z^{C^1} 2p_z^{C^2} \rangle$	-0.235 395 380(0)	-0.235 380 213(0)	-0.235 395 379(0)
$\langle 1s^{C^1} 1s^{C^1} 2p_{+1}^{C^1} 2p_{+1}^{C^2} \rangle$	0.122 440 444(0)	0.122 064 158(0)	0.122 115 515(0)
$\langle 2p_z^{C^1} 2p_z^{C^1} 2p_z^{C^1} 2p_z^{C^2} \rangle$	-0.209 119 826(0)	-0.209 120 100(0)	-0.209 119 826(0)
$\langle 2p_z^{C^1} 2p_z^{C^1} 2p_{+1}^{C^1} 2p_{+1}^{C^2} \rangle$	0.130 266 320(0)	0.130 211 418(0)	0.130 266 320(0)
$\langle 2p_{+1}^{C^1} 2p_{+1}^{C^1} 2p_{+1}^{C^1} 2p_{+1}^{C^2} \rangle$	0.127 717 050(0)	0.127 662 095(0)	0.133 128 244(0)

Paramètres géométriques (coordonnées cartésiennes) :

C¹(0, 0, 0), C²(0, 0, 2.55116 u.a.) et H(-1.75113 u.a., 0, 3.56217 u.a.).

Exposants de Slater des orbitales atomiques :

$\zeta_{1s}^C = 5.636105$, $\zeta_{2s}^C = 1.346562$, $\zeta_{2p_z}^C = \zeta_{2p_{\pm 1}}^C = 1.581274$ et $\zeta_{1s}^H = 1.000000$.

6.6 Les intégrales tétracentrique et d'échange

6.6.1 Évaluation des séries infinies :

Pour évaluer les intégrales semi-infinies, $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$ qui apparaissent dans (4.115), on développe $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$ en séries infinies (5.2) et (5.19), en utilisant (5.43).

Les figures (6.5) et (6.6) montrent que les oscillations de l'intégrande $\mathcal{F}_{\mathcal{J},\alpha,\beta}(x)$ impliquant la fonction de Bessel sphérique sont beaucoup plus importantes que celles de $\tilde{\mathcal{F}}_{\mathcal{J},\alpha,\beta}(x)$ impliquant la fonction sinus.

Les tableaux (6.36) et (6.39) montrent que la série infinie contenant la fonction sinus, (5.19), converge plus rapidement que celle contenant la fonction $j_\lambda(vx)$, (5.2) et que l'algorithme $S\bar{D}$ récursif est d'une grande efficacité pour accélérer la convergence de ces séries.

Les séries infinies ont été développées jusqu'à n_{max} pour obtenir 15 décimales exactes (critère de convergence satisfait). Les valeurs obtenues avec ε_n , u_n et $S\bar{D}$ ont été calculées avec l'algorithme récursif et $\epsilon = 10^{-10}$. L'ordre de \bar{D} et $H\bar{D}$ a été ajusté de sorte à produire une précision similaire.

Les erreurs sont calculées selon la formule :

$$\text{Erreur} = \left| \text{Valeur} - \tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^{n_{max}} \right|$$

avec Valeur = $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^{(a)}$ ou $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^{(b)}$.

La comparaison des résultats numériques, tableaux (6.36)-(6.39), montrent que $S\bar{D}$ est la méthode d'accélération de la convergence la mieux adaptée au calcul des intégrales moléculaires tétracentriques.

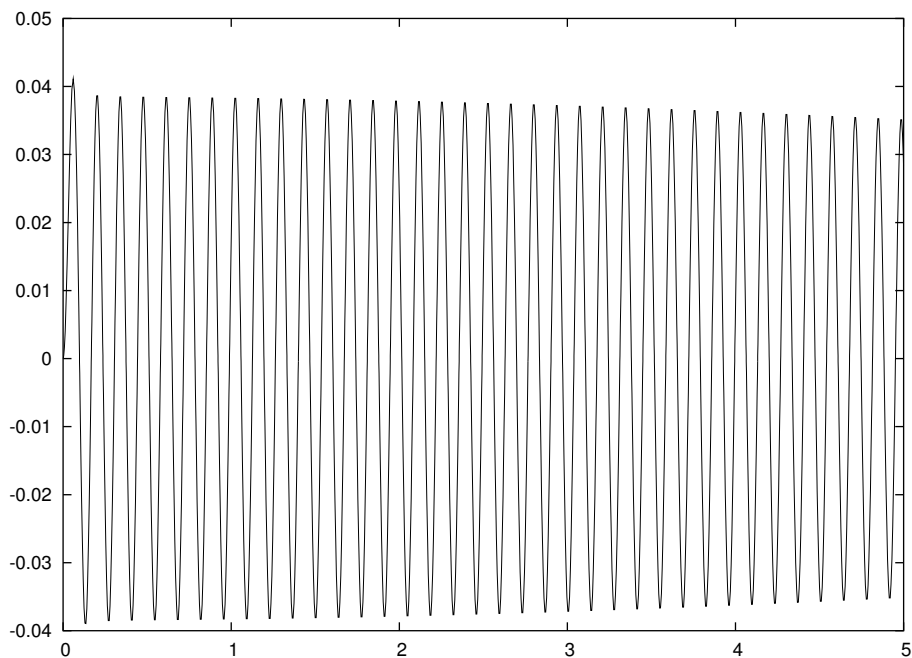


FIG. 6.5 – Intégrande $\mathcal{F}_{\mathcal{J},\alpha,\beta}(x)$ de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$ (5.1)[†].

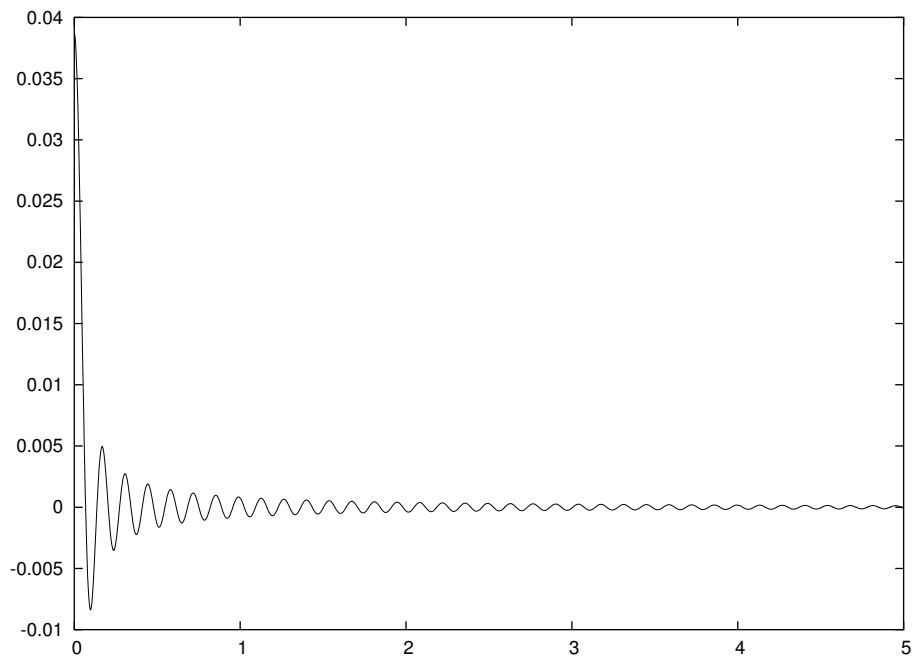


FIG. 6.6 – Intégrande $\tilde{\mathcal{F}}_{\mathcal{J},\alpha,\beta}(x)$ de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$ (5.18)[†].

[†] $\alpha = .999$, $\beta = .005$, $\nu_{12} = \nu_{34} = 5/2$, $n_{\gamma_{12}} = n_{\gamma_{34}} = 1$, $n_x = \lambda = 1$, $\zeta_1 = \zeta_4 = 1.0$, $\zeta_2 = 1.5$, $\zeta_3 = 2.0$, $R_{12} = 2.0$, $R_{34} = 1.0$ et $v = 45.993$

TAB. 6.36 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$, Eq. (4.115), avec 15 décimales exactes, obtenues en utilisant la série en sinus (5.19).

α	β	ν_{12}	$n_{\gamma_{12}}$	n_x	λ	ζ_1	ζ_2	ζ_3	ζ_4	R_{12}	R_{34}	v	n_{max}	$\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^{n_{max}}$	Temps
.999	.999	5/2	5	0	0	1.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.5	22.001	1424	.444524869234410(0)	21.84
.999	.005	5/2	1	1	1	1.0	1.7	2.0	1.0	2.0	1.0	25.993	1818	.288524041734135(-2)	37.98
.999	.005	5/2	3	1	1	1.0	1.2	1.2	1.0	2.0	1.0	19.993	1035	.845400154683400(-2)	22.00
.999	.005	5/2	5	1	1	1.0	1.3	1.3	1.0	2.0	1.0	19.993	744	.352713843625665(-2)	14.15
.005	.005	7/2	5	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	0.2	0.4	25.199	1484	.923138841518954(-2)	32.25
.005	.005	7/2	7	1	1	1.4	5.0	5.0	1.4	0.2	0.2	22.000	764	.433358108553502(-2)	14.94
.005	.999	9/2	5	2	2	1.9	6.5	1.9	6.5	0.5	2.5	21.505	1288	.177355402426657(-2)	35.64
.999	.999	9/2	9	2	2	2.0	1.5	1.5	2.0	2.0	1.0	23.497	1047	.128293378253670(-2)	25.40
.999	.999	9/2	7	3	3	6.0	1.4	1.4	5.0	2.0	1.0	23.497	1359	.358146135268246(-2)	48.21
.999	.999	9/2	9	3	3	2.0	1.4	1.4	5.0	2.0	1.0	23.497	1043	.981745642221362(-3)	32.04
.999	.005	11/2	10	3	3	8.0	1.7	3.5	1.5	0.5	1.0	28.0045	946	.201074719471237(-2)	34.43
.999	.005	11/2	11	3	3	8.0	1.4	8.0	1.6	0.5	1.0	26.0045	794	.242745163858075(-2)	25.06
.005	.005	13/2	11	4	4	2.0	5.0	2.5	1.7	1.0	2.0	22.495	533	.186622960871429(-2)	26.60
.005	.005	13/2	13	4	4	1.6	2.5	2.5	1.6	0.7	1.0	28.798	571	.339934570445075(-2)	23.36
.005	.005	17/2	11	4	4	2.7	2.0	9.0	2.7	1.0	2.0	28.995	935	.250394254557966(-2)	48.56
.005	.005	17/2	17	4	4	2.0	6.0	3.0	2.0	1.0	1.0	26.000	489	.172215398336898(-2)	20.74

 $\nu_{34} = \nu_{12}$ et $n_{\gamma_{34}} = n_{\gamma_{12}}$.

TAB. 6.37 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$, Eq. (4.115), obtenues en utilisant ε_n et u_n .

n_{max}	$\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^a$	Erreur	Temps	n	$\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^b$	Erreur	Temps
13	.4445248692(00)	.10(-10)	0.27	12	.4445248692(00)	.11(-11)	0.28
11	.2885240416(-2)	.18(-11)	0.26	11	.2885240423(-2)	.58(-11)	0.29
11	.8454001541(-2)	.63(-11)	0.27	12	.8454001548(-2)	.72(-12)	0.31
11	.3527138433(-2)	.32(-11)	0.27	12	.3527138437(-2)	.24(-12)	0.31
11	.9231388409(-2)	.61(-11)	0.27	12	.9231388416(-2)	.95(-12)	0.33
11	.4333581082(-2)	.37(-11)	0.28	12	.4333581086(-2)	.38(-12)	0.32
10	.1773554035(-2)	.11(-10)	0.26	12	.1773554027(-2)	.27(-11)	0.35
10	.1282933790(-2)	.71(-11)	0.27	12	.1282933785(-2)	.20(-11)	0.36
11	.3581461344(-2)	.86(-11)	0.30	13	.3581461355(-2)	.28(-11)	0.40
11	.9817456397(-3)	.25(-11)	0.32	13	.9817456430(-3)	.77(-12)	0.39
11	.2010747188(-2)	.66(-11)	0.32	13	.2010747197(-2)	.19(-11)	0.40
11	.2427451630(-2)	.84(-11)	0.32	13	.2427451641(-2)	.22(-11)	0.39
12	.1866229610(-2)	.15(-11)	0.39	14	.1866229607(-2)	.16(-11)	0.49
12	.3399345708(-2)	.35(-11)	0.36	14	.3399345702(-2)	.20(-11)	0.45
12	.2503942549(-2)	.38(-11)	0.38	14	.2503942546(-2)	.45(-12)	0.46
12	.1722153985(-2)	.18(-11)	0.37	14	.1722153983(-2)	.71(-12)	0.46

$\alpha, \beta, \nu_{12}, n_{\gamma_{12}}, n_x, \lambda, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \zeta_4, R_{12}, R_{34}, v, n_{max}$ sont donnés dans le tableau (6.36).

Les valeurs $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^a$ ont été obtenues en utilisant ε_n .

Les valeurs $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^b$ ont été obtenues en utilisant u_n .

TAB. 6.38 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$, Eq. (4.115), obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(6,0)}$ et $\overline{D}_n^{(2,0)}$.

n_{max}	$\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^a$	Erreur	Temps	n	$\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^b$	Erreur	Temps
7	.4445248693(00)	.40(-10)	170.0	7	.4445248692(00)	.68(-10)	0.25
6	.2885240424(-2)	.62(-11)	130.0	4	.2885240374(-2)	.43(-10)	0.14
5	.8454001015(-2)	.53(-09)	100.0	4	.8454001325(-2)	.22(-09)	0.14
5	.3527138385(-2)	.51(-10)	90.0	4	.3527138296(-2)	.14(-09)	0.14
4	.9231388964(-2)	.55(-09)	70.0	4	.9231388236(-2)	.18(-09)	0.14
5	.4333581015(-2)	.70(-10)	90.0	4	.4333580942(-2)	.14(-09)	0.15
5	.1773554543(-2)	.52(-09)	110.0	5	.1773553133(-2)	.89(-09)	0.20
6	.1282933574(-2)	.21(-09)	150.0	5	.1282933136(-2)	.65(-09)	0.20
8	.3581461345(-2)	.80(-11)	270.0	6	.3581461865(-2)	.51(-09)	0.24
7	.9817456245(-3)	.18(-10)	210.0	6	.9817457811(-3)	.14(-09)	0.24
7	.2010747102(-2)	.93(-10)	210.0	6	.2010747452(-2)	.26(-09)	0.25
7	.2427451859(-2)	.22(-09)	200.0	6	.2427451941(-2)	.30(-09)	0.26
9	.1866229612(-2)	.31(-11)	380.0	7	.1866229979(-2)	.37(-09)	0.35
8	.3399345661(-2)	.43(-10)	310.0	7	.3399346318(-2)	.61(-09)	0.33
8	.2503943301(-2)	.76(-09)	320.0	7	.2503942832(-2)	.29(-09)	0.34
8	.1722154201(-2)	.22(-09)	310.0	7	.1722154290(-2)	.31(-09)	0.34

$\alpha, \beta, \nu_{12}, n_{\gamma_{12}}, n_x, \lambda, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \zeta_4, R_{12}, R_{34}, v, n_{max}$ sont donnés dans le tableau (6.36).

Les valeurs $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^a$ ont été obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(6,0)}$.

Les valeurs $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^b$ ont été obtenues en utilisant $\overline{D}_n^{(2,0)}$.

TAB. 6.39 – Valeurs de $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)$, Eq. (4.115), obtenues en utilisant la série (5.2) et $S\overline{D}_n^{(2,0)}$.

n_{max}	$\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^{n_{max}^a}$	Erreur	Temps	n	$\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^b$	Erreur	Temps
1424	.4445248692(0)	.33(-15)	22.81	7	.4445248693(0)	.77(-10)	0.14
2172	.2885240417(-2)	.78(-15)	38.45	6	.2885240418(-2)	.57(-13)	0.13
1252	.8454001547(-2)	.11(-15)	22.59	6	.8454001548(-2)	.17(-12)	0.13
912	.3527138436(-2)	.91(-14)	16.36	6	.3527138437(-2)	.32(-13)	0.11
2168	.9231388415(-2)	.10(-14)	39.92	6	.9231388417(-2)	.18(-12)	0.14
1084	.4333581086(-2)	.98(-15)	20.21	6	.4333581086(-2)	.36(-13)	0.13
1873	.1773554024(-2)	.12(-13)	37.66	6	.1773554025(-2)	.36(-13)	0.15
1543	.1282933783(-2)	.53(-14)	30.74	6	.1282933783(-2)	.25(-13)	0.13
2395	.3581461352(-2)	.12(-12)	49.35	6	.3581461353(-2)	.70(-13)	0.21
1845	.9817456422(-3)	.31(-13)	37.06	6	.9817456422(-3)	.18(-13)	0.23
1796	.2010747195(-2)	.32(-12)	37.98	6	.2010747195(-2)	.54(-14)	0.28
1439	.2427451639(-2)	.23(-12)	29.99	6	.2427451639(-2)	.41(-13)	0.34
942	.1866229608(-2)	.40(-11)	21.57	6	.1866229608(-2)	.14(-11)	0.32
1145	.3399345708(-2)	.69(-12)	25.41	6	.3399345704(-2)	.18(-11)	0.31
1630	.2503942519(-2)	.27(-10)	39.29	6	.2503942546(-2)	.28(-13)	0.36
840	.1722153979(-2)	.25(-11)	19.15	6	.1722153984(-2)	.98(-12)	0.36

$\alpha, \beta, \nu_{12}, n_{\gamma_{12}}, n_x, \lambda, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \zeta_4, R_{12}, R_{34}, v, n_{max}$ sont donnés dans le tableau (6.36).

Les valeurs $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^a$ ont été obtenues en sommant la série infinie (5.2) jusqu'à n_{max} .

Les valeurs $\tilde{\mathcal{J}}(\alpha, \beta)^b$ ont été obtenues en utilisant $S\overline{D}_n^{(2,0)}$.

6.6.2 Calculs sur fonctions B :

Les tableaux (6.40) et (6.41) présentent une série de résultats pour les intégrales d'échange complètes sur fonctions B , (4.116). Les résultats obtenus sont comparés à ceux publiés par Grotendorst et al. [101].

Le tableau (6.40) montre que l'expression (4.116) est tout à fait générale est peut-être utilisée aussi bien pour le calcul des intégrales bicentrique et tricentrique de Coulomb que pour les intégrales d'échange.

Le tableau (6.41) présente une série de valeurs pour les intégrales tétracentriques d'échange pour différentes valeurs de n_i , l_i , m_i et ζ_i . Les positions des noyaux atomiques en coordonnées cartésiennes sont : $A(1.0, 0, 0)$, $B(0, 0, 1.0)$, $C(0, 0, 0)$, $D(0, 0, -1.0)$.

Pour évaluer les intégrales internes semi-infinies, nous avons utilisé l'algorithme récursif de $S\overline{D}$ présenté au chapitre 5. La valeur de ϵ a été prise égale à 10^{-15} . L'intégrale externe a été évaluée en utilisant une quadrature de Gauss-Legendre d'ordre 48. Les nombres entre parenthèses représentent la puissance de 10 par laquelle il faut multiplier le résultat.

TAB. 6.40 – Intégrales biélectroniques multicentriques sur fonctions B .

A^\dagger	B^\dagger	C^\dagger	D^\dagger	Valeurs ^a	Valeurs ^b
(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(1.5, 0, 0)	(1.5, 0, 0)	.191 538 072 7(-2)	.191 538 072 4(-2)
(0, 0, 0)	(1, 0, 0)	(1.5, 0, 0)	(1.5, 0, 0)	.182 915 806 0(-2)	.182 915 805 6(-2)
(-5, 0, 0)	(5, 0, 0)	(0.0, 5, 0)	(0.0,-5, 0)	.419 964 363 6(-8)	.419 964 121 7(-8)

[†] (X_I, Y_I, Z_I) coordonnées cartésiennes du noyau I en unités atomiques.

Paramètres quantiques : $n_i = 1$, $l_i = m_i = 0$ et $\zeta_i = 1.0$ pour $i = 1, 2, 3, 4$.

Les valeurs^a ont été obtenues en utilisant la relation de récurrence de $S\overline{D}$.

Les valeurs^b ont été obtenues par Grotendorst et al. [101].

TAB. 6.41 – Intégrales tétracentriques de Coulomb sur fonctions B^\dagger

n_1	l_1	m_1	n_2	l_2	m_2	n_3	l_3	m_3	n_4	l_4	m_4	ζ_2	ζ_4	Valeurs ^e	Valeurs ^b
1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1.2	1.2	.409 904 295 138 574(-03)	.409 903 079 5(-03)
2	0	0	2	0	0	2	0	0	2	0	0	1.2	5.0	.145 395 605 886 600(-06)	.145 396 781 4(-06)
3	0	0	1	0	0	2	0	0	2	0	0	1.2	6.0	.740 386 077 914 725(-06)	.740 384 772 6(-06)
4	0	0	4	0	0	4	0	0	4	0	0	1.2	3.0	.376 977 627 423 578(-06)	.376 976 973 9(-06)
2	0	0	2	0	0	2	0	0	2	0	0	1.2	1.2	.906 328 330 618 993(-06)	.906 318 031 8(-06)
1	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	1.2	1.2	.499 202 045 631 508(-04)	.499 200 601 9(-04)
2	2	2	2	1	0	2	1	0	2	0	0	1.2	5.0	.360 177 133 480 019(-09)	.360 181 111 6(-09)
3	0	0	1	1	-1	2	2	-2	2	0	0	1.2	6.0	.341 298 606 376 909(-10)	.341 297 873 8(-10)
4	4	4	4	0	0	4	4	4	4	0	0	1.2	3.0	.452 572 603 791 772(-19)	.452 591 300 8(-19)
2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1.2	1.2	.534 870 082 574 019(-10)	.534 869 360 8(-10)

[†]Paramètres quantiques : $\zeta_1 = \zeta_3 = 1.2$.

Coordonnées cartésiennes : $A(1.0 \text{ u.a.}, 0, 0)$, $B(0, 0, 1.0 \text{ u.a.})$ $C(0, 0, 0)$, $D(0, 0, -1.0 \text{ u.a.})$.

Les valeurs^e ont été obtenues en utilisant la relation de récurrence de \overline{SD} .

Les valeurs^b ont été obtenues par Grotendorst et al. [101].

6.6.3 Calculs sur STO :

Les tableaux (6.42) et (6.43) présentent une série de valeurs des intégrales multicentriques pour les molécules C_2H_4 et CH_4 . Les valeurs^b ont été obtenues en utilisant la relation de récurrence de $S\bar{D}$. La valeur de ϵ a été prise égale à 10^{-15} . L'intégrale externe sur α a été évaluée en utilisant une quadrature de Gauss-Legendre d'ordre 48.

Les temps de calculs obtenus pour les intégrales moléculaires tétracentriques sur STO sont de l'ordre de 44.7 millisecondes. On fera la même remarque que pour les autres intégrales traitées précédemment, à savoir qu'une programmation des intégrales par bloc en stockant dans des tableaux les parties communes à chaque intégrale, permettra de diminuer ces temps. Ainsi, pour un couple $(\chi_{n_1, l_1}^{m_1}, \chi_{n_2, l_2}^{m_2})$ d'orbitales, on conservera en mémoire toutes les quantités ne dépendant que des indices mis en jeu par ces orbitales et on fera varier les indices des orbitales 3 et 4 en parcourant les autres atomes de la molécule.

TAB. 6.42 – Intégrales tétracentriques de Coulomb pour C_2H_4 .

Intégrales ^a	Valeurs ^b	Valeurs ^c
$\langle 1s^{H_1} 1s^{H_2} 1s^{H_3} 1s^{H_4} \rangle$.121 073 251 285(-2)	.121 073 251 292(-2)
$\langle 1s^{C_1} 1s^{C_2} 1s^{H_1} 1s^{H_2} \rangle$.126 220 327 305(-5)	.126 220 001 601(-5)
$\langle 1s^{C_1} 1s^{H_2} 1s^{C_2} 1s^{H_3} \rangle$.210 918 868 048(-4)	.210 876 132 236(-4)
$\langle 1s^{C_1} 2p_z^{C_2} 1s^{H_1} 1s^{H_2} \rangle$.230 206 462 046(-2)	.230 206 400 512(-2)
$\langle 2p_z^{C_1} 2p_z^{C_2} 1s^{H_1} 1s^{H_2} \rangle$	-.102 656 885 656(-1)	-.102 656 885 648(-1)
$\langle 2p_z^{C_1} 1s^{H_2} 2p_z^{C_2} 1s^{H_3} \rangle$	-.749 068 354 651(-2)	-.749 068 354 492(-2)
$\langle 3d_z^{C_1} 2p_z^{H_2} 3d_z^{C_2} 1s^{H_3} \rangle$.555 282 977 683(-2)	.555 282 977 132(-2)
$\langle 3d_z^{C_1} 2p_z^{H_2} 3d_z^{C_2} 2p_z^{H_3} \rangle$	-.248 064 450 165(-2)	-.248 064 449 946(-2)

^a Coordonnées cartésiennes des noyaux (*u.a.*) : $C_1(0; 0; 1.2755)$, $C_2(0; 0; -1.2755)$, $H_1(1.7528; 0; 2.2875)$, $H_2(1.7528; 0; -2.2875)$, $H_3(-1.7528; 0; 2.2875)$ et $H_4(-1.7528; 0; -2.2875)$.

Paramètres quantiques : $\zeta_{1s}^C = 5.700$, $\zeta_{2p_z}^C = 1.625$ et $\zeta_{3d_z}^C = 1.250$. $\zeta_{1s}^H = 1.200$ et $\zeta_{2p_z}^H = 2.220$.

Les valeurs^b ont été obtenues en utilisant la relation de récurrence de $S\bar{D}$.

Les valeurs^c ont été obtenues avec le code développé par Rico et al. [165].

TAB. 6.43 – Intégrales tétracentriques de Coulomb pour CH₄.

Intégrales ^a	Valeurs ^b	Valeurs ^c
$\langle 1s^C 1s^{H_1} 1s^{H_2} 1s^{H_3} \rangle$	0.165 817 400 144(-1)	0.165 817 399 721(-1)
$\langle 2p_z^C 1s^{H_1} 1s^{H_2} 1s^{H_3} \rangle$	0.357 202 320 298(-1)	0.357 202 320 296(-1)
$\langle 2p_z^C 2p_z^{H_1} 1s^{H_2} 1s^{H_3} \rangle$	0.197 447 069 319(-1)	0.197 447 069 323(-1)
$\langle 2p_z^C 2p_z^{H_1} 2p_z^{H_2} 2p_z^{H_3} \rangle$	-0.548 062 600 820(-2)	-0.589 658 466 477(-2)
$\langle 3d_z^C 2p_z^{H_1} 2p_z^{H_2} 2p_z^{H_3} \rangle$	-0.985 551 652 009(-2)	-0.103 495 526 877(-1)
$\langle 1s^{H_1} 1s^{H_2} 1s^{H_3} 1s^{H_4} \rangle$	0.307 539 600 010(-1)	0.307 539 600 016(-1)
$\langle 2p_z^{H_1} 1s^{H_2} 1s^{H_3} 1s^{H_4} \rangle$	-0.451 723 668 573(-2)	-0.451 723 668 576(-2)
$\langle 2p_z^{H_1} 2p_z^{H_2} 1s^{H_3} 1s^{H_4} \rangle$	0.933 787 668 998(-2)	0.933 787 670 294(-2)
$\langle 2p_z^{H_1} 2p_z^{H_2} 2p_z^{H_3} 1s^{H_4} \rangle$	0.134 523 020 559(-2)	0.134 523 022 271(-2)
$\langle 2p_z^{H_1} 2p_z^{H_2} 2p_z^{H_3} 2p_z^{H_4} \rangle$	0.282 422 759 617(-2)	0.282 422 765 471(-2)

^(a) Coordonnées cartésiennes des noyaux : $C(0; 0; 0)$, $H_1(1.0; 1.0; 1.0)$, $H_2(-1.0; -1.0; 1.0)$, $H_3(1.0; -1.0; -1.0)$ et $H_4(-1.0; 1.0; -1.0)$.

Paramètres quantiques :

$\zeta_{1s}^C = 5.700$, $\zeta_{2p_z}^C = 1.625$ et $\zeta_{3d_z}^C = 1.250$. $\zeta_{1s}^H = 1.200$ et $\zeta_{2p_z}^H = 2.220$.

Les valeurs^b ont été obtenues en utilisant la relation de récurrence de $S\bar{D}$.

Les valeurs^c ont été obtenues avec le code développé par Rico et al. [165].

6.7 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre prouvent l'efficacité de la méthode de la transformée de Fourier des fonctions B pour l'évaluation des intégrales moléculaires multicentriques. Cette approche conduit rapidement à des expressions commodes à programmer. Cependant, la difficulté pour évaluer ces expressions de façon précise et rapide nécessite l'élaboration de nouveaux algorithmes.

Dans ce chapitre, nous avons présenté une série de tests numériques prouvant l'efficacité de notre algorithme. La méthode $S\bar{D}$ permet d'accélérer de façon spectaculaire la convergence des intégrales semi-infinies oscillantes. Les résultats obtenus pour les intégrales électroniques moléculaires sont en excellent accord avec ceux de la littérature.

Le développement de l'algorithme récursif constitue un réel progrès dans le domaine de l'évaluation des intégrales moléculaires sur fonctions B . En effet, le contrôle de la précision, l'ajustement automatique de l'ordre de $S\overline{D}$ et les tests sur la limite évitant les divisions par zéro permettent désormais d'envisager l'écriture d'un logiciel de chimie quantique *ab initio* complet, basé sur la méthode de la transformée de Fourier des fonctions B et sur la transformation non-linéaire $S\overline{D}$. Les gains de temps réalisés par cette approche, comparés aux autres alternatives, laissent espérer que ce logiciel offrira une alternative fonctionnelle aux programmes utilisant des bases de fonctions gaussiennes.

La réalisation d'un tel logiciel nécessite toute fois une réflexion supplémentaire sur la mise en œuvre des techniques développées ici. Un certain nombre de pistes ont été dégagées dans cet esprit. On pense notamment à la programmation par bloc des intégrales, mais aussi à la mise à profit des architectures parallèles qui sont aujourd'hui très courantes.

Les intégrales du tenseurs d'écran magnétique nucléaire, impliquant $1/r_N^3$ dans leur opérateur, n'ont pas été évaluées numériquement. Mais comme le montre les expressions que nous avons établies au chapitre 4, ces dernières sont du même type que l'intégrale d'attraction nucléaire pour laquelle nous avons prouvé l'efficacité la transformée de Fourier des fonctions B combinée à $S\overline{D}$.

Conclusion

Dans ce travail, nous nous étions proposé de fournir des méthodes numériques pour l'élaboration d'un logiciel de chimie quantique *ab initio* permettant le calcul des déplacements chimiques de résonance magnétique nucléaire sur une base d'orbitales atomiques de Slater.

Après avoir établi l'expression du tenseur d'écran magnétique nucléaire sur une base de STO-GIAO, nous avons pu isoler toutes les intégrales nécessaires à son calcul. Pour chacune de ces intégrales, nous avons proposé une expression analytique. Remarquons que tout ceci n'a été rendu possible que grâce à l'introduction des fonctions B et à l'utilisation de la transformée de Fourier.

La méthode de la transformée de Fourier combinée aux fonctions B , possède l'énorme avantage de permettre la séparation des variables d'intégration et de conduire à des expressions facilement programmables. Le développement des intégrales moléculaires ne nécessite pas de considérer différents cas en fonction de la répartition spatiale des noyaux portant les orbitales ou l'opérateur (alignés ou non). L'évaluation de ces expressions ne nécessite pas non plus le partage de l'espace d'intégration comme ce peut être le cas avec les méthodes à centre unique et à coordonnées ellipsoïdales. Sans toute fois complètement rejeter ces dernières, on appréciera l'aisance d'utilisation du formalisme de la transformée de Fourier des fonctions B , grâce auquel nous avons pu proposer une méthode homogène pour le calcul des intégrales moléculaires multicentriques.

Afin de faciliter l'évaluation des intégrales moléculaires, nous avons développé un algorithme récursif permettant l'ajustement automatique de l'ordre de la méthode $S\overline{D}$. Cet

algorithme automatique constitue un véritable progrès permettant l'utilisation routinière de $S\bar{D}$ dans un programme de calculs. Le fait de pouvoir ajuster la précision du résultat en fonction des besoins est également un gros avantage. De plus notre algorithme stabilise le calcul de l'approximation $S\bar{D}$ évitant que le calcul n'échoue à cause d'une division par zéro. Grâce à cette approche, nous avons montré qu'il était possible de calculer rapidement et précisément toutes les intégrales impliquées par le tenseur d'écran magnétique nucléaire. Nous sommes désormais en mesure de calculer tous les éléments de l'hamiltonien sur une base d'orbitales atomiques de Slater grâce à des expressions analytiques.

Sans toutefois avoir la prétention de concurrencer les logiciels de chimie quantique commerciaux, nous avons bon espoir, avec l'amélioration des techniques de calcul et la mise à profit des architectures parallèles des ordinateurs modernes, de voir naître un jour un logiciel SCF *ab initio* utilisant les algorithmes développés et présentés ici.

Bibliographie

- [1] I. I. Rabi, S. Millman, P. Kusch, and J. K. Zacharias, *Phys. Rev.*, **55**, 526–535, 1939.
- [2] W. E. Lamb, *Phys. Rev.*, **60**, 817–819, 1941.
- [3] F. Bloch, *Phys. Rev.*, **70**, 460–474, 1946.
- [4] F. Bloch, W. W. Hansen, and M. Packard, *Phys. Rev.*, **70**, 474–485, 1946.
- [5] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, **78**, 699–703, 1950.
- [6] J. Tillieu and J. Guy, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1117, 1956.
- [7] T. P. Das and R. Bersohn, *Phys. Rev.*, **104**, 849, 1956.
- [8] G. G. Hall and A. Hardisson, *Proc. Roy. Soc.*, **A 268**, 328, 1962.
- [9] R. M. Stevens, P. M. Pitzer, and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **38**, 550, 1963.
- [10] R. McWeeny, *Phys. Rev.*, **126**, 1028–1034, 1962.
- [11] G. Diercksen and R. McWeeny, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3554, 1966.
- [12] R. M. Stevens and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **41**, 184, 1964.
- [13] R. M. Stevens and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3710, 1964.
- [14] R. M. Stevens and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3666, 1965.
- [15] R. M. Stevens and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **42**, 4302, 1965.
- [16] G. P. Arrighini, M. Maestro, and R. Moccia, *J. Chem. Phys.*, **49**, 822, 1968.
- [17] G. P. Arrighini, C. Guidotti, M. Maestro, R. Moccia, and O. Salvetti, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2224, 1968.

-
- [18] G. P. Arrighini, C. Guidotti, M. Maestro, R. Moccia, and O. Salvetti, *J. Chem. Phys.*, **51**, 480, 1969.
- [19] G. P. Arrighini, P. Giovanni, C. Guidotti, and O. Salvetti, *J. Chem. Phys.*, **52**, 1037, 1970.
- [20] G. P. Arrighini, M. Maestro, and R. Moccia, *J. Chem. Phys.*, **52**, 6411, 1970.
- [21] R. Ditchfield, D. P. Miller, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **53**, 613, 1970.
- [22] R. Ditchfield, D. P. Miller, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4186, 1971.
- [23] J. L. Dodds, R. McWeeny, and A. J. Sadlej, *Mol. Phys.*, **34**, 1779–1791, 1977.
- [24] F. London, *J. Phys. Radium*, **8**, 397, 1937.
- [25] J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **37**, 53–59, 1962.
- [26] J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **37**, 60–66, 1962.
- [27] R. Ditchfield, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5688, 1972.
- [28] R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, **27**, 789–807, 1974.
- [29] H. Fukui, K. Miura, H. Yamazaki, and T. Nosaka, *J. Chem. Phys.*, **82**, 1410, 1985.
- [30] H. Fukui, K. Miura, and H. Shinbori, *J. Chem. Phys.*, **83**, 907–908, 1985.
- [31] M. Sugimoto and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **102**, 285–293, 1995.
- [32] K. Wolinski, J. F. Hinton, and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8251–8260, 1990.
- [33] D. B. Chesnut and K. D. Moore, *J. Comput. Chem.*, **10**, 648, 1989.
- [34] D. B. Chesnut and Rusiloski, *J. Phys. Chem.*, **97**, 2839, 1993.
- [35] D. B. Chesnut, Rusiloski, K. D. Moore, and D. A. Egolf, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1364, 1993.
- [36] N. Joudieh, *Théorie SCF-GIAO-NDDO du diamagnétisme moléculaire et modélisation des susceptibilités diamagnétiques et des déplacements chimiques de RMN dans le cadre de MOPAC*, PhD thesis, Faculté des Sciences de l'Université de Rouen, Rouen, France, 1998.
- [37] L. Vieille, L. Berlu, B. Combourieu, and P. E. Hoggan, *J. Theor. Comput. Chem.*, **1**, 295–308, 2002.

-
- [38] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.*, **19**, 193, 1980.
- [39] M. Schindler and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1919–1933, 1982.
- [40] M. Schindler and W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1360, 1983.
- [41] M. Schindler and W. Kutzelnigg, *Mol. Phys.*, **48**, 781, 1983.
- [42] W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **202**, 11, 1989.
- [43] A. J. Beeler, A. M. Orendt, D. M. Grant, J. Michl, K. W. Zilm, J. W. Downing, J. C. Facelli, M. Schindler, and W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7672, 1984.
- [44] U. Fleischer, M. Schindler, and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **86**, 6337, 1987.
- [45] M. Buhl, N. J. R. van Eikema Hommes, P. V. R. Schleyer, U. Fleischer, and W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2459, 1991.
- [46] Aa. E. Hansen and T. D. Bouman, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5035–5047, 1985.
- [47] Aa. E. Hansen and T. D. Bouman, *Chem. Phys. Lett.*, **149**, 510–515, 1988.
- [48] J. C. Facelli, D. M. Grant, T. D. Bouman, and Aa. E. Hansen, *J. Comput. Chem.*, **11**, 32, 1990.
- [49] J. Geersten, *Chem. Phys. Lett.*, **179**, 479, 1991.
- [50] P. Lazzeretti, M. Malagoli, and R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 299, 1994.
- [51] S. Coriani, P. Lazzeretti, M. Malagoli, and R. Zanasi, *Theor. Chim. Acta*, **89**, 181, 1994.
- [52] J. Gauss and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **104**, 2574, 1996.
- [53] Ch. van Wüllen and W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.*, **205**, 563, 1993.
- [54] Ch. van Wüllen and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **104**, 2330, 1996.
- [55] K. Ruud, T. Helgaker, R. Kobayashi, P. Jørgensen, K. L. Bak, and H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **100**, 8178–8185, 1994.
- [56] J. Gauss and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **103**, 3561, 1995.
- [57] C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618–622, 1934.
- [58] E. C. Vauthier, M. Comeau, S. Odier, and S. Eliszar, *Can. J. Chem.*, **66**, 1781, 1988.

-
- [59] H. Fukui, T. Baba, H. Matsuda, and K. Miura, *J. Chem. Phys.*, **100**, 6608–6613, 1994.
- [60] J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.*, **229**, 198, 1994.
- [61] S. M. Cybulski and D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.*, **106**, 4082, 1997.
- [62] T. D. Bouman and A. a. E. Hansen, *Chem. Phys. Lett.*, **175**, 292, 1990.
- [63] G. Schreckenbach and T. Ziegler, *J. Phys. Chem.*, **99**, 606–611, 1995.
- [64] G. Schreckenbach and T. Ziegler, *Int. J. Quant. Chem.*, **60**, 753–766, 1996.
- [65] V. G. Malkin, O. L. Malkina, and D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 80–87, 1993.
- [66] V. G. Malkin, O. L. Malkina, and D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 87, 1993.
- [67] A. J. Ardengo, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, and K. Zilan, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6361, 1994.
- [68] K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.*, **20**, 1299–1303, 1999.
- [69] D. A. Forsyth and A. B. Sebag, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9483–9494, 1997.
- [70] A. Dokalik, H. Kalchhauser, W. Mikenda, and G. Schweng, *Magn. Res. Chem.*, **37**, 895–902, 1999.
- [71] A. B. Sebag, D. A. Forsyth, and M. A. Plante, *J. Org. Chem.*, **66**, 7967–7973, 2001.
- [72] B. Wang, U. Fleischer, J. F. Hinton, and P. Pulay, *J. Comput. Chem.*, **22**, 1887–1895, 2001.
- [73] B. Wang, J. F. Hinton, and P. Pulay, *J. Comput. Chem.*, **23**, 492–497, 2002.
- [74] S.F. Boys, *Proc. R. Soc. London*, **A 200**, 542, 1950.
- [75] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57–64, 1930.
- [76] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **42**, 33–43, 1932.
- [77] S. Agmon, *Lectures on exponential decay of solutions of second-order elliptic equations : Bounds of eigenfunctions of N-body Schrödinger operators*, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1982.

-
- [78] S. Agmon, *Schrödinger operators*, chapter Bounds on exponential decay of eigenfunctions of Schrödinger operators, pages 1–38, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [79] R. Ahlrichs, *Numerical determination of the electronic structure of atoms, diatomic and polyatomic molecules*, chapter Basic mathematical properties of electronic wave functions in momentum space, pages 1–15, Kluwer, Dordrecht, 1989.
- [80] I. Herbst, *Commun. Math. Phys.*, **158**, 517, 1993.
- [81] T. Kato, *Comm. Pure Appl. Math.*, **10**, 151, 1957.
- [82] C. A. Weatherford and H. W. Jones, *ETO Multicenter Molecular Integrals*, Reidel, Dordrecht, 1981.
- [83] H. W. Jones, *Phys. Rev. A*, **35**, 1923–1926, 1987.
- [84] A. Bouferguène, M. Fares, and D. Rinaldi, *J. Chem. Phys.*, **100**, 8156–8168, 1994.
- [85] A. Bouferguène and M. Fares, *Phys. Rev. E.*, **49**, 3462–3474, 1994.
- [86] A. Bouferguène and D. Rinaldi, *Int. J. Quant. Chem.*, **50**, 21–42, 1994.
- [87] A. Bouferguène and H. W. Jones, *J. Chem. Phys.*, **109**, 5718–5729, 1998.
- [88] A. Bouferguène, B. Etemadi, and H. W. Jones, *Int. J. Quant. Chem.*, **70**, 89–93, 1998.
- [89] I. I. Guseinov, R. Aydin, and B. A. Mamedov, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **503**, 173–177, 2000.
- [90] I. I. Guseinov, B. A. Mamedov, and R. Aydin, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **503**, 179–188, 2000.
- [91] S. M. Mekelleche and Abdellatif Baba-Ahmed, *Theor. Chem. Acc.*, **103**, 463–468, 2000.
- [92] S. M. Mekelleche and Abdellatif Baba-Ahmed, *Int. J. Quant. Chem.*, **63**, 843–852, 1997.
- [93] J. Fernández Rico, R. López, and G. Ramírez, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4204–4212, 1989.
- [94] J. Fernández Rico, R. López, and G. Ramírez, *J. Chem. Phys.*, **94**, 5032–5039, 1991.
- [95] J. Fernández Rico, J. J. Fernández, I. Ema, R. López, and G. Ramírez, *Int. J. Quant. Chem.*, **78**, 83–93, 2000.

-
- [96] J. Fernàndez Rico, J. J. Fernández, I. Ema, R. López, and G. Ramírez, *Int. J. Quant. Chem.*, **81**, 16–28, 2001.
- [97] J. Fernàndez Rico, R. López, and G. Ramírez, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **537**, 27–40, 2001.
- [98] H. P. Trivedi and E. O. Steinborn, *Phys. Rev. A*, **27**, 670–679, 1983.
- [99] E. J. Weniger, J. Grotendorst, and E. O. Steinborn, *Phys. Rev. A*, **33**, 3688–3705, 1986.
- [100] E. J. Weniger, J. Grotendorst, and E. O. Steinborn, *Phys. Rev. A*, **33**, 3706–3726, 1986.
- [101] Grotendorst and E. O. Steinborn, *Phys. Rev. A*, **38**, 3857–3876, 1988.
- [102] W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct. (theochem)*, **181**, 33–54, 1988.
- [103] A. Bouferguène, M. Fares, and P. E. Hoggan, *Int. J. Quant. Chem.*, **57**, 801, 1996.
- [104] J. Fernàndez Rico, R. Lòpez, A. Aguado, I. Ema, and G. Ramìrez, *Int. J. Quant. Chem.*, **19**, 1284–1293, 1998.
- [105] J. Fernàndez Rico, R. Lòpez, A. Aguado, I. Ema, and G. Ramìrez, *Int. J. Quant. Chem.*, **81**, 148–153, 2001.
- [106] E. O. Steinborn, H. H. H. Homeier, J. Fernàndez Rico, I. Ema, R. López, and G. Ramírez, *J. Mol. Struct. (theochem)*, **490**, 201–217, 1999.
- [107] E. O. Steinborn, H. H. H. Homeier, I. Ema, R. López, and G. Ramírez, *Int. J. Quant. Chem.*, **76**, 244–261, 2000.
- [108] M. Yoshimine, B. H. Lengsfeld, P. S. Bagus, McLean, and B. Liu, *Alchemy ii*, (International Business Machines, San Jose, 1990), from MOTTECC-90.
- [109] I. Shavitt, *The Gaussian function in calculation of statistical mechanics and quantum mechanics, Methods in Computational Physics.2. Quantum. Mechanics*, New York Academic Press, New York, 1963.
- [110] E. Filter and E. O. Steinborn, *Phys. Rev. A*, **18**, 1–11, 1978.
- [111] H. P. Trivedi and E. O. Steinborn, *Phys. Rev. A*, **25**, 113–127, 1982.

-
- [112] E. J. Weniger, *Int. J. Quant. Chem.*, **76**, 280–295, 2000.
- [113] E. J. Weniger, *Int. J. Quant. Chem.*, **90**, 92–104, 2002.
- [114] E. J. Weniger, *Reduzierte Bessel-Funktionen als LCAO-Basisatz : Analytische und numerische Untersuchungen*, PhD thesis, Universität Regensburg, 1982.
- [115] E. J. Weniger and E. O. Steinborn, *Phys. Rev. A*, **28**, 2026–2041, 1983.
- [116] E. J. Weniger and E. O. Steinborn, *J. Chem. Phys.*, **78**, 6121–6131, 1983.
- [117] R. A. Bonham, J. L. Peacher, and H. L. Cox, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3083, 1964.
- [118] H. Safouhi, D. Pinchon, and P. E. Hoggan, *Int. J. Quant. Chem.*, **70**, 181–188, 1998.
- [119] H. Safouhi and P. E. Hoggan, *J. Phys. A : Math. Gen.*, **31**, 8941–8951, 1998.
- [120] H. Safouhi and P. E. Hoggan, *J. Math. Chem.*, **25**, 259–280, 1999.
- [121] H. Safouhi and P. E. Hoggan, *J. Phys. A : Math. Gen.*, **32**, 6203–6217, 1999.
- [122] H. Safouhi and P. E. Hoggan, *J. Comp. Phys.*, **155**, 331–347, 1999.
- [123] H. Safouhi and P. E. Hoggan, *Int. J. Quant. Chem.*, **80**, 236–248, 2000.
- [124] H. Safouhi, *J. Comp. Phys.*, **165**, 473–495, 2000.
- [125] H. Safouhi, *J. Math. Chem.*, **29**, 213–232, 2001.
- [126] H. Safouhi, *J. Phys. A : Math. Gen.*, **34**, 2801–2818, 2001.
- [127] H. Safouhi, *J. Comp. Phys.*, **176**, 1–19, 2002.
- [128] H. Safouhi, *J. Phys. A : Math. Gen.*, **34**, 881–902, 2001.
- [129] H. Safouhi and P. E. Hoggan, *Int. J. Quant. Chem.*, **84**, 580–591, 2001.
- [130] H. Safouhi and P. E. Hoggan, *Int. J. Quant. Chem.*, **90**, 119–135, 2002.
- [131] H. Safouhi and P. E. Hoggan, *Mol. Phys.*, **101**, 19–31, 2003.
- [132] H. Safouhi, *J. Phys. A : Math. Gen.*, **35**, 1–14, 2002.
- [133] George B. Arfken and Hans J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, 4th edition, 1995.
- [134] E.U. Condon and G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University, Cambridge, England, 1978.

-
- [135] J. A. Gaunt, *phil. Trans. Roy. Soc.*, **A**(228), 151, 1929.
- [136] E. J. Weniger and E. O. Steinborn, *Comput. Phys. Commun.*, **25**, 149, 1982.
- [137] Yu-Lin Xu, *Math. Comput.*, **65**, 1601, 1996.
- [138] Yu-Lin Xu, *J. Comput. Appl. Math.*, **85**, 53, 1997.
- [139] G. N. Watson, *A Treatise on the Theory of the Bessel Functions*, Cambridge University Press, Cambridge, England, second edition, 1944.
- [140] M. R. Spiegel and J. Liu, *Mathematical Handbook of formulas and tables*, McGraw-Hill, second edition, 1999.
- [141] M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, New York : Academic, New York, 1978.
- [142] I. M. Gel'fand and G. E. Shilov, *Generalized functions I, properties and operations*, New York Academic Press, New York, 1964.
- [143] F. P. Prosser and C. H. Blanchard, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1112, 1962.
- [144] H. H. H. Homeier, E. J. Weniger, and E. O. Steinborn, *Comput. Phys. Commun.*, **72**, 269–287, 1992.
- [145] L. Berlu and H. Safouhi, Two-center overlap and Coulomb integrals over exponential type functions evaluated using nonlinear convergence accelerators, *Special issue of Int. J. Quant. Chem. in memory of Prof. H. W. Jones*, 08/2003, Soumis.
- [146] C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1445–1458, 1951.
- [147] L. Berlu, H. Safouhi, and P. E. Hoggan, Fast and accurate evaluation of three-center two-electron Coulomb, hybrid and three-center nuclear attraction integrals over Slater type orbitals using the $S\bar{D}$ transformation, *Int. J. Quant. Chem.*, 02/07/2003, Sous presse.
- [148] L. Berlu and H. Safouhi, An extremely efficient and rapid algorithm for a numerical evaluation of three-center nuclear attraction integrals over Slater type functions, *J. Phys. A : Math. Gen.*, 06/2003, Sous presse.
- [149] L. Berlu and H. Safouhi, A new algorithm for accurate and fast numerical evaluation of hybrid and three-center two-electron Coulomb integrals over Slater type functions, *J. Phys. A : Math. Gen.*, 27/08/2003, Sous presse.

-
- [150] L. Berlu and H. Safouhi, Multicenter two-electron Coulomb and exchange integrals over Slater functions evaluated using a generalized algorithm based on nonlinear transformations, *J. Phys. A : Math. Gen.*, 07/2003, Soumis.
- [151] R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **76**, 769–789, 1949.
- [152] L. Berlu, Analytical development of three-center molecular integrals of the second order involved in nuclear magnetic shielding tensor over Slater type orbitals, *Int. J. Quant. Chem.*, 06/08/2003, En préparation.
- [153] P. J. Davis and P. Rabinowitz, *Methods of numerical integration*, Academic Press, Orlando, 1994.
- [154] G. Evans, *Practical numerical integration*, Wiley, Chichester, 1993.
- [155] D. Shanks, *J. Math. Phys.*, **34**, 1, 1955.
- [156] P. Wynn, *SIAM J. Numer. Anal.*, **3**, 91, 1966.
- [157] P. Wynn, *Math. Tab. Aids Comput.*, **10**, 91, 1956.
- [158] D. Levin, *Int. J. Comput. Math.*, **B 3**, 371, 1973.
- [159] A. Sidi, *J. Inst. Maths. Applics.*, **24**, 327, 1979.
- [160] A. Sidi, *J. Inst. Maths. Applics.*, **26**, 1, 1980.
- [161] D. Levin and A. Sidi, *Appl. Math. Comput.*, **9**, 175, 1981.
- [162] A. Sidi, *Math. Comp.*, **38**, 517, 1982.
- [163] A. Sidi, *J. Comp. Appl. Math.*, **78**, 125, 1997.
- [164] H. Safouhi, *Nonlinear Transformations for Accelerating the Convergence of Molecular Multicenter Bielectronic Integrals*, PhD thesis, Université de Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France, 1999.
- [165] J. Fernández Rico, R. Lòpez, I. Ema, and G. Ramìrez, *Comp. Phys. Commun.*, **105**, 216, 1997.

Annexe A

Commutateurs et leurs applications

Nous présentons ici un certain nombre de relations de commutations utilisées dans les développements théoriques des équations du tenseur d'écran magnétique nucléaire. Ces relations sont appliquées aux méthodes Hartree-Fock GIAO et IGLO présentées dans le premier chapitre de ce mémoire. Nous montrons comment l'utilisation des relations de commutations conduit à l'expression des hamiltoniens électroniques pour ces deux méthodes.

A.1 Relations de commutations

– $[\vec{\nabla}; \hat{A}]$:

$\vec{\nabla}$ est un opérateur différentiel, en conséquence, pour tout opérateur \hat{A} on a :

$$[\vec{\nabla}; \hat{A}] = (\vec{\nabla} \hat{A}). \quad (\text{A.1})$$

– $[\vec{\nabla}; \vec{A}]$:

Compte tenu de la définition du potentiel magnétique :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} (\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_0) + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_N}{r_N^3}, \quad (\text{A.2})$$

il est facile de prouver que $\vec{\nabla}\vec{A} = 0$, et donc :

$$[\vec{\nabla}; \vec{A}] = 0. \quad (\text{A.3})$$

Ce résultat est parfois appelé jauge de Coulomb des potentiels magnétiques.

– $[\Delta, \vec{r}]$:

$$[\Delta; \vec{r}] = \Delta\vec{r} - \vec{r}\Delta. \quad (\text{A.4})$$

Pour développer ce commutateur nous utiliserons la définition du laplacien :

$$\Delta = \vec{\nabla}^2 \quad (\text{A.5})$$

et la relation de commutation donnée dans (A.1) appliquée à \vec{r} :

$$[\vec{\nabla}; \vec{r}] = 1, \quad (\text{A.6})$$

de laquelle on déduit :

$$\vec{\nabla}\vec{r} = [\vec{\nabla}; \vec{r}] + \vec{r}\vec{\nabla} = 1 + \vec{r}\vec{\nabla}. \quad (\text{A.7})$$

L'équation (A.4) devient :

$$\begin{aligned} [\Delta; \vec{r}] &= \vec{\nabla}\vec{\nabla}\vec{r} - \vec{r}\Delta \\ &= \vec{\nabla} \left([\vec{\nabla}; \vec{r}] + \vec{r}\vec{\nabla} \right) - \vec{r}\Delta \\ &= \vec{\nabla} \left(1 + \vec{r}\vec{\nabla} \right) - \vec{r}\Delta \\ &= \vec{\nabla} + \vec{\nabla}\vec{r}\vec{\nabla} - \vec{r}\Delta \\ &= \vec{\nabla} + \left([\vec{\nabla}; \vec{r}] + \vec{r}\vec{\nabla} \right) \vec{\nabla} - \vec{r}\Delta \\ &= \vec{\nabla} + \left(1 + \vec{r}\vec{\nabla} \right) \vec{\nabla} - \vec{r}\Delta \\ &= 2\vec{\nabla}. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

À partir de cette dernière relation et compte tenu de la définition des opérateurs hamiltonien et de Fock, on peut facilement déduire les relations de commutation suivantes :

$$[\hat{h}^0; \vec{r}] = -\frac{\hbar^2}{m_e}\vec{\nabla}, \quad (\text{A.9})$$

$$[\hat{f}^0; \vec{r}] = -\frac{\hbar^2}{m_e} \vec{\nabla} \quad (\text{A.10})$$

et

$$[\mathcal{H}^0; \vec{r}] = -\frac{\hbar^2}{m_e} \sum_j \vec{\nabla}_j. \quad (\text{A.11})$$

$$- \underline{[(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha, (\vec{R}_0 \wedge \vec{r})_\beta]} :$$

On rappelle que α et β représentent deux des coordonnées cartésiennes x, y, z . $(\alpha + 1)$ représente la coordonnée suivante obtenue par permutation circulaire.

Pour développer ce commutateur, on commence par appliquer la relation (A.1), ce qui s'écrit :

$$\begin{aligned} & [(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha, (\vec{R}_0 \wedge \vec{r})_\beta] = (\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha (\vec{R}_0 \wedge \vec{r})_\beta \\ & = \left(r_{N,\alpha+1} \frac{\partial}{\partial(\alpha+2)} - r_{N,\alpha+2} \frac{\partial}{\partial(\alpha+1)} \right) [R_{0,\beta+1}(\beta+2) - R_{0,\beta+2}(\beta+1)]. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

- Si $\alpha = \beta$, alors :

$$[(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha, (\vec{R}_0 \wedge \vec{r})_\beta] = r_{N,\alpha+1} R_{0,\alpha+1} + r_{N,\alpha+2} R_{0,\alpha+2}. \quad (\text{A.13})$$

- Si $\alpha = \beta + 1$, alors $\alpha + 2 = \beta$ et $\alpha + 1 = \beta + 2$, ainsi :

$$[(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha, (\vec{R}_0 \wedge \vec{r})_\beta] = -r_{N,\alpha+2} R_{0,\beta+1} = -r_{N,\beta} R_{0,\alpha}. \quad (\text{A.14})$$

- Si $\alpha = \beta + 2$, alors $\alpha + 2 = \beta + 1$ et $\alpha + 1 = \beta$, ainsi :

$$[(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha, (\vec{R}_0 \wedge \vec{r})_\beta] = -r_{N,\alpha+1} R_{0,\beta+2} = -r_{N,\beta} R_{0,\alpha}. \quad (\text{A.15})$$

Tout ce qui précède peut se résumer par la formule :

$$[(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha, (\vec{R}_0 \wedge \vec{r})_\beta] = \vec{r}_N \cdot \vec{R}_0 \delta_{\alpha\beta} - R_{0,\alpha} r_{N,\beta} \quad (\text{A.16})$$

avec

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{si } \alpha = \beta \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

A.2 Application au cadre GIAO

– $[\vec{\nabla}; \theta_\nu]$:

Le facteur de jauge des GIAO a pour expression :

$$\theta_\nu = e^{-\frac{ie}{2\hbar}(\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{\nu 0}) \cdot \vec{r}}. \quad (\text{A.17})$$

En conséquence :

$$[\vec{\nabla}; \theta_\nu] = \vec{\nabla}(\theta_\nu) = -\frac{ie}{2\hbar}(\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{\nu 0}) \theta_\nu. \quad (\text{A.18})$$

– $\hat{p}^2 \phi_\nu$:

Pour obtenir l'énergie cinétique d'un électron sur une GIAO en présence d'un champ magnétique extérieur, \vec{B}_0 , et de moments magnétiques nucléaires, $\vec{\mu}_N$, on applique deux fois de suite la relation de commutation (A.18) en remplaçant $\vec{\nabla}$ par \hat{p} , avec :

$$\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla} + e\vec{A}, \quad (\text{A.19})$$

ce qui, compte tenu de (A.3), conduit à :

$$\begin{aligned} \hat{p}^2 \phi_\nu &= \left[-\hbar^2(\vec{\nabla}\vec{\nabla}\theta_\nu) - \hbar^2\theta_\nu\vec{\nabla}\vec{\nabla} - 2ie\hbar\vec{A}(\vec{\nabla}\theta_\nu) - 2ie\hbar\vec{A}\theta_\nu\vec{\nabla} + e^2A^2\theta_\nu \right] \chi_\nu \\ &= \theta_\nu \left[(-ie\hbar\vec{\nabla})^2 - 2\frac{e(\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{\nu 0})}{2}(-i\hbar\vec{\nabla}) + 2e\vec{A}(-i\hbar\vec{\nabla}) \right. \\ &\quad \left. - 2e\vec{A}\frac{e(\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{\nu 0})}{2} + \left(\frac{e(\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{\nu 0})}{2} \right)^2 + (e\vec{A})^2 \right] \chi_\nu \\ &= \theta_\nu \left[-i\hbar\vec{\nabla} + e \left(\vec{A} - \frac{\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{\nu 0}}{2} \right) \right]^2 \chi_\nu. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

– L'hamiltonien de cœur dans le cadre GIAO :

Dans le paragraphe précédent nous avons déterminé l'énergie cinétique d'un électron placé sur une GIAO subissant un potentiel magnétique \vec{A} .

Soit l'expression du vecteur potentiel magnétique :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \left(\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_0 \right) + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_N}{r_N^3} \quad (\text{A.21})$$

avec $\vec{r}_X = \vec{r} - \vec{X}$.

En utilisant la relation vectorielle :

$$(\vec{A} \wedge \vec{B}) \cdot \vec{C} = \vec{A} \cdot (\vec{B} \wedge \vec{C}), \quad (\text{A.22})$$

il est facile de montrer que les éléments du hamiltonien de cœur sur GIAO s'écrivent :

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu} = & \left\langle \chi_\mu \left| e^{\frac{i\epsilon}{2\hbar} \vec{B}_0 \cdot (\vec{R}_{\mu\nu} \wedge \vec{r})} \left[\hat{h}^{(0)} - i \frac{e\hbar}{2m_e} \vec{B}_0 \cdot (\vec{r}_\nu \wedge \vec{\nabla}) - i \frac{e\hbar}{m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_N \frac{\vec{\mu}_N \cdot (\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})}{r_N^3} \right. \right. \\ & + \frac{e^2}{2m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_N \frac{(\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_\nu) \cdot (\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_N)}{r_N^3} + \frac{e^2}{8m_e} (\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_\nu) \cdot (\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_\nu) \\ & \left. \left. + \frac{e^2}{2m_e} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \sum_N \sum_M \frac{(\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}_N) \cdot (\vec{\mu}_M \wedge \vec{r}_M)}{r_N^3 r_M^3} \right] \right| \chi_\nu \right\rangle. \quad (\text{A.23}) \end{aligned}$$

On en déduit les hamiltoniens d'ordre un et deux :

$$h_{\mu\nu,\alpha}^{(1,0)} = -i \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e\hbar}{m_e} \left\langle \chi_\mu \left| \frac{(\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| \chi_\nu \right\rangle, \quad (\text{A.24})$$

$$h_{\mu\nu,\beta}^{(0,1)} = i \left\langle \chi_\mu \left| \frac{e}{2\hbar} \left(\vec{R}_{\mu\nu} \wedge \vec{r} \right)_\beta \hat{h}^{(0)} - \frac{e\hbar}{2m_e} \left(\vec{r}_\nu \wedge \vec{\nabla} \right)_\beta \right| \chi_\nu \right\rangle, \quad (\text{A.25})$$

$$h_{\mu\nu}^{(1,1)} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m_e} \left\langle \chi_\mu \left| \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_{\nu,\alpha} r_{N,\beta}}{r_N^3} + \frac{(\vec{R}_{\mu\nu} \wedge \vec{r})_\beta (\vec{r}_N \wedge \vec{\nabla})_\alpha}{r_N^3} \right| \chi_\nu \right\rangle. \quad (\text{A.26})$$

A.3 Application au cadre IGLO

– Développements en ordres de perturbations dans la méthode IGLO :

Dans la méthode IGLO, les opérateurs se transforment de la façon suivante :

$$\tilde{A}_q = e^{-i\Lambda_q} \hat{A} e^{ie\Lambda_q}. \quad (\text{A.27})$$

Afin de déterminer l'expression des opérateurs d'ordres successifs, on développe l'équation (A.27) en ordres de perturbations :

$$\begin{aligned}
\tilde{A}_q &= e^{-i\Lambda_q(0)} \hat{A}^{(0)} e^{ie\Lambda_q(0)} \\
&+ e^{-i\Lambda_q(1)} \hat{A}^{(0)} e^{ie\Lambda_q(0)} + e^{-i\Lambda_q(0)} \hat{A}^{(1)} e^{ie\Lambda_q(0)} + e^{-i\Lambda_q(0)} \hat{A}^{(0)} e^{ie\Lambda_q(1)} \\
&+ e^{-i\Lambda_q(2)} \hat{A}^{(0)} e^{ie\Lambda_q(0)} + e^{-i\Lambda_q(0)} \hat{A}^{(2)} e^{ie\Lambda_q(0)} + e^{-i\Lambda_q(0)} \hat{A}^{(0)} e^{ie\Lambda_q(2)} \\
&+ e^{-i\Lambda_q(1)} \hat{A}^{(1)} e^{ie\Lambda_q(0)} + e^{-i\Lambda_q(1)} \hat{A}^{(0)} e^{ie\Lambda_q(1)} + e^{-i\Lambda_q(0)} \hat{A}^{(1)} e^{ie\Lambda_q(1)} \dots
\end{aligned} \tag{A.28}$$

Le développement de Taylor de $e^{\pm ie\Lambda_q}$ donne :

$$e^{\pm ie\Lambda} = 1 \pm i\Lambda_q - \frac{\Lambda_q^2}{2} + \dots \tag{A.29}$$

En substituant (A.29) dans (A.28) on obtient :

$$\begin{aligned}
\tilde{A}_q &= \hat{A}^{(0)} + \hat{A}^{(1)} + \hat{A}^{(2)} + \dots \\
&+ i \left[\hat{A}^{(1)} \Lambda_q - \Lambda_q \hat{A}^{(1)} + \hat{A}^{(2)} \Lambda_q - \Lambda_q \hat{A}^{(2)} + \dots \right] \\
&- \frac{1}{2} \left[\hat{A}^{(0)} \Lambda_q^2 - 2\Lambda_q \hat{A}^{(0)} + \Lambda_q^2 \hat{A}^{(0)} \hat{A}^{(1)} \Lambda_q^2 - 2\Lambda_q \hat{A}^{(1)} + \Lambda_q^2 \hat{A}^{(1)} + \dots \right] \\
&= \hat{A} + i \left[\hat{A}; \Lambda_q \right] - \frac{1}{2} \left[\left[\hat{A}; \Lambda_q \right]; \Lambda_q \right] + \dots,
\end{aligned} \tag{A.30}$$

où $\hat{A} = \hat{A}^{(0)} + \hat{A}^{(1)} + \hat{A}^{(2)} + \dots$ est l'opérateur de Fock perturbé.

On remarquera ici qu'on n'a pas développé Λ_q en ordres de perturbations, mais l'expression complète devrait faire apparaître les ordres successifs $\Lambda_q^{(0)}$, $\Lambda_q^{(1)}$, \dots . Et puisque dans la méthode IGLO, $\Lambda_q = -(e/2\hbar) \vec{B}_0 \cdot (\vec{R}_{q0} \wedge \vec{r})$, on a :

$$\begin{aligned}
\Lambda_q^{(0)} &= (\Lambda_q)_{B=0} = 0, \\
\Lambda_{q,\beta}^{(0,1)} &= \left(\frac{\partial \Lambda_q}{\partial B_\beta} \right)_{B=0} = -(e/2\hbar) (\vec{R}_{q0} \wedge \vec{r})_\beta.
\end{aligned} \tag{A.31}$$

Les termes d'ordres supérieurs à un sont tous nuls, et on pourra remplacer Λ_q par $\Lambda_{q,\beta}^{(0,1)}$ dans (A.30).

- $[-i\hbar \vec{\nabla}; e^{i\Lambda_q}]$:

Puisque $\Lambda_q = -(e/2\hbar) (\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{q0}) \cdot \vec{r}$, l'application directe de la relation (A.1) donne le résultat :

$$[-i\hbar \vec{\nabla}; e^{i\Lambda_q}] = -\frac{e}{2} \left(\vec{B}_0 \wedge \vec{R}_{q0} \right) e^{i\Lambda_q}. \tag{A.32}$$

– $[\Delta; \Lambda_{q,\beta}^{(0,1)}]$:

Des équations (A.8) et (A.31), on déduit la relation de commutation :

$$\left[\Delta; \Lambda_{q,\beta}^{(0,1)} \right] = -\frac{e}{\hbar} \left(\vec{R}_{q0} \wedge \vec{\nabla} \right)_\beta, \quad (\text{A.33})$$

avec $\vec{R}_{q0} = \vec{R}_q - \vec{R}_0$.

On en déduit la relation équivalente :

$$i \left[\hat{h}^{(0)}; \Lambda_{q,\beta}^{(0,1)} \right] = i \frac{e\hbar}{2m_e} \left(\vec{R}_{q0} \wedge \vec{\nabla} \right)_\beta. \quad (\text{A.34})$$

– L'opérateur de Fock d'ordre un dans la méthode IGLO :

En regroupant les termes d'ordres identiques dans l'équation (A.30), on obtient :

$$\tilde{f}_q^{(0)} = \hat{f}^{(0)}, \quad (\text{A.35})$$

$$\tilde{f}_{q,\beta}^{(0,1)} = \hat{f}_\beta^{(0,1)} + i \left[\hat{f}^{(0)}; \Lambda_{q,\beta}^{(0,1)} \right], \quad (\text{A.36})$$

$$\tilde{h}_{q,\beta}^{(0,1)} = \hat{h}_\beta^{(0,1)} + i \left[\hat{h}^{(0)}; \Lambda_{q,\beta}^{(0,1)} \right], \quad (\text{A.37})$$

$$\tilde{J}_{q,\beta}^{(0,1)} = \hat{J}_{q,\beta}^{(0,1)} + i \left[\hat{J}_q^{(0)}; \Lambda_{q,\beta}^{(0,1)} \right], \quad (\text{A.38})$$

$$\tilde{K}_{q,\beta}^{(0,1)} = \hat{K}_{q,\beta}^{(0,1)} + i \left[\hat{K}_q^{(0)}; \Lambda_{q,\beta}^{(0,1)} \right]. \quad (\text{A.39})$$

Par définition de l'opérateur de Fock peut s'écrire :

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_k \hat{J}_k - \hat{K}_k, \quad (\text{A.40})$$

d'où l'opérateur IGLO de Fock d'ordre un :

$$\tilde{f}_{j,\beta}^{(0,1)} = \tilde{h}_{j,\beta}^{(0,1)} + \sum_k \left[\tilde{J}_{k,\beta}^{(0,1)} - \tilde{K}_{k,\beta}^{(0,1)} \right]. \quad (\text{A.41})$$

Par ailleurs on a :

$$\tilde{J}_{k,\beta}^{(0,1)} = \int \varphi_{k,\beta}^{(0,1)*}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi_k^{(0)}(2) d\tau_2 + \int \varphi_k^{(0)*}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi_{k,\beta}^{(0,1)}(2) d\tau_2. \quad (\text{A.42})$$

Les orbitales moléculaires localisées d'ordre zéro sont réelles, alors que celles d'ordre un sont imaginaires. Ainsi, l'opérateur IGLO de Coulomb d'ordre un devient :

$$\tilde{J}_{k,\beta}^{(0,1)} = \Lambda_{k,\beta}^{(0,1)} \left[\int \varphi_k^{(0)}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi_k^{(0)}(2) d\tau_2 - \int \varphi_k^{(0)}(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi_k^{(0)}(2) d\tau_2 \right] = 0. \quad (\text{A.43})$$

L'hamiltonien de cœur perturbé d'ordre un $\hat{h}_\beta^{(0,1)}$ a pour expression :

$$\hat{h}_\beta^{(0,1)} = -i \frac{e\hbar}{2m_e} \left(\vec{r}_0 \wedge \vec{\nabla} \right)_\beta, \quad (\text{A.44})$$

avec $\vec{r}_0 = \vec{r} - \vec{R}_0$.

Finalement, en utilisant la relation de commutation donnée dans (A.34) et les équations (A.39), (A.40), (A.43) et (A.44) ci-dessus, on arrive à :

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{j,\beta}^{(0,1)} &= \hat{f}_\beta^{(0,1)} + i \left[\hat{f}^{(0)}; \Lambda_{j,\beta}^{(0,1)} \right] \\ &= \hat{h}_\beta^{(0,1)} + i \left[\hat{h}^{(0)}; \Lambda_{j,\beta}^{(0,1)} \right] - \sum_q \left\{ \hat{K}_{q,\beta}^{(0,1)} + i \left[\hat{K}_q^{(0)}; \Lambda_{j,\beta}^{(0,1)} \right] \right\} \\ &= -i \frac{e\hbar}{2m_e} \left(\vec{r}_j \wedge \vec{\nabla} \right)_\beta - \sum_q \left\{ \tilde{K}_{q,\beta}^{(0,1)} + i \left[\hat{K}_q^{(0)}; \Lambda_{j,\beta}^{(0,1)} - \Lambda_{q,\beta}^{(0,1)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

Annexe B

Identités mathématiques

Nous présentons ici, deux développements aboutissant à deux indemnités mathématiques essentielles pour obtenir l'expression analytique de l'énergie électronique totale du second ordre. Ces résultats sont utilisés dans le second chapitre de ce mémoire. Le raisonnement utilisé s'appuie largement sur les équations de Roothaan qui y sont présentées.

B.1 Relations impliquant l'opérateur de Fock

Les énergies orbitales de Hartree-Fock sont les valeurs propres associées aux fonctions propres de l'opérateur de Fock, que sont les orbitales moléculaires canoniques. Ceci s'écrit :

$$C_k^\dagger \cdot F \cdot C_k = e_k. \quad (\text{B.1})$$

Ces énergies et fonctions propres peuvent également être déterminées au moyen des équations de Roothaan et Hall :

$$F \cdot C_k = e_k S \cdot C_k. \quad (\text{B.2})$$

Le développement à l'ordre M de ces équations conduit à :

$$e_k^M = \sum_{p=0}^M \sum_{q=0}^{M-p} C_k^{p\dagger} \cdot F^q \cdot C_k^{M-(p+q)} \quad (\text{B.3})$$

et

$$\sum_{p=0}^M F^p \cdot C_k^{M-p} = \sum_{p=0}^M \sum_{q=0}^{M-p} e_k^p S^q \cdot C_k^{M-(p+q)}. \quad (\text{B.4})$$

On multiplie à gauche (B.4) par $C_k^{0\dagger}$:

$$\sum_{p=0}^M C_k^{0\dagger} \cdot F^p \cdot C_k^{M-p} = \sum_{p=0}^M \sum_{q=0}^{M-p} e_k^p C_k^{0\dagger} \cdot S^q \cdot C_k^{M-(p+q)}. \quad (\text{B.5})$$

Dans le membre de droite de (B.5), on extrait de la somme sur p le terme tel que $p = M$, et on arrive à :

$$e_k^M C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^0 = \sum_{p=0}^M C_k^{0\dagger} \cdot F^p \cdot C_k^{M-p} - \sum_{p=0}^{M-1} \sum_{q=0}^{M-p} e_k^p C_k^{0\dagger} \cdot S^q \cdot C_k^{M-(p+q)} = e_k^M \quad (\text{B.6})$$

et d'après (B.3) :

$$\sum_{p=0}^M \sum_{q=0}^{M-p} C_k^{p\dagger} \cdot F^q \cdot C_k^{M-(p+q)} = \sum_{p=0}^M C_k^{0\dagger} \cdot F^p \cdot C_k^{M-p} - \sum_{p=0}^{M-1} \sum_{q=0}^{M-p} e_k^p C_k^{0\dagger} \cdot S^q \cdot C_k^{M-(p+q)}. \quad (\text{B.7})$$

Dans l'équation (B.7), on remarque que les termes tels que $p = 0$ du membre de gauche s'identifient avec le premier terme du membre de droite. Il en résulte, pour $M > 0$:

$$\sum_{p=1}^M \sum_{q=0}^{M-p} C_k^{p\dagger} \cdot F^q \cdot C_k^{M-(p+q)} + \sum_{p=0}^{M-1} \sum_{q=0}^{M-p} e_k^p C_k^{0\dagger} \cdot S^q \cdot C_k^{M-(p+q)} = 0. \quad (\text{B.8})$$

Pour $M > 1$, on peut encore arranger (B.8). Pour cela, on extrait du premier terme la somme telle que $q = 0$ et du second la somme telle que $p = 0$:

$$\begin{aligned} & \sum_{p=1}^M C_k^{p\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^{M-p} + \sum_{p=1}^{M-1} \sum_{q=1}^{M-p} C_k^{p\dagger} \cdot F^q \cdot C_k^{M-(p+q)} \\ & + \sum_{q=0}^M e_k^0 C_k^{0\dagger} \cdot S^q \cdot C_k^{M-q} + \sum_{p=1}^{M-1} \sum_{q=0}^{M-p} e_k^p C_k^{0\dagger} \cdot S^q \cdot C_k^{M-(p+q)} = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

À ce stade, on s'intéresse au terme de la troisième somme pour lequel $q = 0$. D'après les équations de Roothaan on peut écrire :

$$e_k^0 C_k^{0\dagger} \cdot S^0 \cdot C_k^M = C_k^{0\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^M. \quad (\text{B.10})$$

Enfin, en reconnaissant le membre de droite de (B.10) comme étant le premier terme ($q = 0$) de la première somme de l'équation (B.9), on obtient :

$$\boxed{\begin{aligned} & \sum_{p=0}^M C_k^{p\dagger} \cdot F^0 \cdot C_k^{M-p} + \sum_{p=1}^{M-1} \sum_{q=1}^{M-p} C_k^{p\dagger} \cdot F^q \cdot C_k^{M-(p+q)} \\ & + \sum_{q=1}^M e_k^0 C_k^{0\dagger} \cdot S^q \cdot C_k^{M-q} + \sum_{p=1}^{M-1} \sum_{q=0}^{M-p} e_k^p C_k^{0\dagger} \cdot S^q \cdot C_k^{M-(p+q)} = 0. \end{aligned}} \quad (\text{B.11})$$

B.2 Relations pour l'énergie de répulsion électronique

La résolution de l'expression de l'énergie électronique totale du second ordre (équation (2.64) page 50), passe par l'étude de la quantité suivante :

$$X^M = \sum_{k=1}^n \left\{ C_k^{0\dagger} \cdot G^M \cdot C_k^0 - \sum_{p=0}^M C_k^{p\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^{M-p} \right\}. \quad (\text{B.12})$$

On commence par développer les orbitales moléculaires sur la base des orbitales atomiques :

$$X^M = \sum_{k=1}^n \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} \left\{ C_{kr}^{0*} C_{ks}^0 G_{rs}^M - \sum_{p=0}^M C_{kr}^{p*} C_{ks}^{M-p} G_{rs}^0 \right\}. \quad (\text{B.13})$$

Dans l'expression (B.13), on identifie les éléments de la matrice densité d'ordre zéro et ceux de la matrice densité d'ordre M :

$$P_{rs}^0 = 2 \sum_{k=1}^n C_{kr}^{0*} C_{ks}^0 \quad (\text{B.14})$$

et

$$P_{rs}^M = 2 \sum_{k=1}^n \sum_{p=0}^M C_{kr}^{p*} C_{ks}^{M-p}. \quad (\text{B.15})$$

D'où

$$X^M = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} (P_{rs}^0 G_{rs}^M - P_{rs}^M G_{rs}^0). \quad (\text{B.16})$$

Par définition, l'énergie biélectronique d'ordre M s'écrit :

$$G_{rs}^M = \sum_{t=1}^{2n} \sum_{p=0}^M \sum_{u=1}^{2n} P_{tu}^p g_{rstu}^{M-p}, \quad (\text{B.17})$$

d'où on tire :

$$X^M = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} \sum_{t=1}^{2n} \sum_{u=1}^{2n} \sum_{q=0}^M \left(P_{rs}^0 P_{tu}^q g_{rstu}^{M-q} - P_{rs}^M P_{tu}^0 g_{rstu}^0 \right). \quad (\text{B.18})$$

Dans l'équation (B.18), les indices r , s , t , et u sont indépendants. Les sommes couvrant tout leur intervalle de définition, il s'en suit :

$$\sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} \sum_{t=1}^{2n} \sum_{u=1}^{2n} P_{rs}^M P_{tu}^0 g_{rstu}^0 = \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} \sum_{t=1}^{2n} \sum_{u=1}^{2n} P_{rs}^0 P_{tu}^M g_{turs}^0, \quad (\text{B.19})$$

or

$$g_{rstu} = (\phi_r \phi_s | \phi_t \phi_u) - \frac{1}{2} (\phi_r \phi_u | \phi_t \phi_s) \quad (\text{B.20})$$

et

$$g_{turs} = (\phi_t \phi_u | \phi_r \phi_s) - \frac{1}{2} (\phi_t \phi_s | \phi_r \phi_u), \quad (\text{B.21})$$

soit encore

$$g_{rstu} = g_{turs}. \quad (\text{B.22})$$

Ceci est une conséquence de l'indépendance des électrons. Ce résultat reste valable à l'ordre M :

$$g_{rstu}^M = g_{turs}^M. \quad (\text{B.23})$$

Ainsi, en substituant (B.19) dans (B.18), puis en permutant les indices r et t d'une part, et s et u d'autre part, on obtient :

$$\begin{aligned} X^M &= \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} \sum_{t=1}^{2n} \sum_{u=1}^{2n} \sum_{q=0}^{M-1} P_{rs}^0 P_{tu}^q g_{rstu}^{M-q} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} \sum_{t=1}^{2n} \sum_{u=1}^{2n} \sum_{q=0}^{M-1} P_{rs}^q P_{tu}^0 g_{turs}^{M-q} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} \sum_{t=1}^{2n} \sum_{u=1}^{2n} \sum_{q=0}^{M-1} P_{rs}^q P_{tu}^0 g_{rstu}^{M-q} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{2n} \sum_{s=1}^{2n} \sum_{q=0}^{M-1} P_{rs}^q \bar{G}_{rs}^{M-q} \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

avec

$$\bar{G}_{rs}^{M-q} = \sum_{t=1}^{2n} \sum_{u=1}^{2n} P_{tu}^0 g_{rstu}^{M-q}. \quad (\text{B.25})$$

Et finalement :

$$\boxed{\sum_{k=1}^n C_k^{0\dagger} \cdot G^M \cdot C_k^0 - \sum_{p=0}^M C_k^{p\dagger} \cdot G^0 \cdot C_k^{M-p} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \sum_{p=0}^{M-1} \sum_{q=0}^p C_k^{q\dagger} \cdot \bar{G}^{M-p} \cdot C_k^{p-q}.} \quad (\text{B.26})$$

Annexe C

Algorithmes des accélérateurs de la convergence

On présente ici les algorithmes auto-adaptatifs des accélérateurs de la convergence ε de Wynn et u de Levin que nous avons développés. Ces algorithmes ont été mis au point dans un souci d'efficacité de ces méthodes. Ils augmentent la stabilité de ces accélérateurs tout en facilitant leur utilisation. Ils constituent des résultats secondaires de ce travail.

C.1 L'épsilon algorithme de Wynn

L'algorithme que nous présentons ici possède l'avantage de stabiliser l' ε algorithme puisqu'il s'arrête pour une précision relative donnée et non pour un ordre n auquel il pourrait être instable. Il est également plus facile d'utilisation car il n'est pas nécessaire de choisir un ordre n pour la méthode, ce choix pouvant être lourd de conséquences.

Algorithme :

- % `Eps(,)` est un tableau contenant les résultats intermédiaires. $\text{Eps}(\mathbf{m}, \mathbf{n}) = \varepsilon_m^{(n)}$.
- % `S()` est un tableau contenant les sommes partielles d'ordre n : $\mathbf{S}(\mathbf{n}) = \sum_{k=0}^n a_k$.
- % `vareps_0` et `vareps_n` variables contenant ε_{n-1} et ε_n respectivement.
- % `precision` représente le degré de précision prédéterminé souhaité.

```

Début:
  Pour n = 0 à 1 faire:
    Eps(-1, n) == 0
    Eps( 0, n) == S(n)
  Fin-Pour

  Eps(1, 0) == 1 / ( S(1) - S(0) )
  vareps_0 == S(1)

  Pour n = 2 à MAX_N faire:
    Eps(-1, n) == 0
    Eps( 0, n) == S(n)

    Pour i = 1 à n faire:
      diff == ( Eps(i-1, n+1-i) - Eps(i-1, n-i) )
      Eps(i, n-i) == Eps(i-2, n+1-i) + 1 / diff
    Fin-Pour

    Si ( n .Pair.) Alors:
      vareps_n == Eps(n, 0)
    Sinon:
      vareps_n == Eps(n-1, 1)
    Fin-Si

    Si ( |vareps_n - vareps_0| < precision ) Retourne: vareps_n

    vareps_0 == vareps_n
  Fin-Pour
Fin.

```

C.2 La transformation u de Levin

Après avoir transformée l'intégrale semi-infinie I en une série infinie selon (5.38), la transformation u de Levin de cette série conduit à l'approximation u_n de I donnée par :

$$u_n = \frac{\sum_{i=0}^n \binom{n}{i} (-1)^i (1+i)^{n-2} S_i / a_i}{\sum_{i=0}^n \binom{n}{i} (-1)^i (1+i)^{n-2} / a_i}, \quad (\text{C.1})$$

où $a_i = \int_{x_i}^{x_{i+1}} g(t) j_\lambda(Rt) dt$ et $S_i = \sum_{k=0}^i a_k = \int_0^{x_{i+1}} g(t) j_\lambda(Rt) dt$ et $x_i = (j_{\lambda+1/2}^i / R)$ pour $i = 0, 1, \dots, n$.

Récemment, nous avons développé un algorithme récursif pour la transformation non-linéaire $S\bar{D}$ (voir chapitre 5). En utilisant la même approche, on peut obtenir un algorithme similaire pour la transformation u de Levin. Pour cela on définit :

$$\begin{aligned} A_n &= \sum_{i=0}^n \binom{n}{i} (1+i)^{n-2} S_i / a_i \\ B_n &= \sum_{i=0}^n \binom{n}{i} (1+i)^{n-2} / a_i. \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

En utilisant cette notation, l'équation (C.1) s'écrit :

$$u_n = \frac{A_n}{B_n}. \quad (\text{C.3})$$

Posons $Q_{V,n}^i$ le $i^{\text{ième}}$ terme de V_n avec V_n l'une des sommes finies A_n ou B_n . En utilisant les propriétés des coefficients binomiaux, on peut facilement voir que les $Q_{V,n}^i$ satisfont la propriété de récurrence suivante :

$$Q_{V,n+1}^i = \frac{(n+1)(1+i)}{(n+1-i)} Q_{V,n}^i, \quad \text{pour } 0 \leq i \leq n \text{ et } n \geq 0. \quad (\text{C.4})$$

Il en découle :

$$V_{n+1} = \sum_{i=0}^{n+1} Q_{V,n}^i = \sum_{i=0}^n \frac{(n+1)(1+i)}{(n+1-i)} Q_{V,n}^i + Q_{V,n+1}^{n+1}. \quad (\text{C.5})$$

À partir des équations précédentes, on peut voir que u_{n+1} peut être obtenu en utilisant la relation :

$$u_{n+1} = \frac{\sum_{i=0}^n \frac{(n+1)(1+i)}{(n+1-i)} Q_{A,n}^i + Q_{A,n+1}^{n+1}}{\sum_{i=0}^n \frac{(n+1)(1+i)}{(n+1-i)} Q_{B,n}^i + Q_{B,n+1}^{n+1}}. \quad (\text{C.6})$$

Comme pour la transformation $S\overline{D}$ et l' ε algorithme, le principal avantage de cette approche est le contrôle de la précision. On calcule l'approximation u_{n+1} si le degré de précision obtenu à l'ordre n n'est pas suffisant. Pour cela on utilise le test :

$$|u_n - u_{n-1}| = \left| \frac{A_n}{B_n} - \frac{A_{n-1}}{B_{n-1}} \right| \leq \epsilon \quad (\text{C.7})$$

ou ϵ représente le degré de précision prédéterminé souhaité. Si le test est satisfait, le programme stoppe et retourne l'approximation correspondante, sinon l'ordre n est incrémenté de 1 et le calcul se poursuit. On remarquera que comme pour $S\overline{D}$ une division par zéro peut se produire lorsque a_i devient très petit (plus petit que le plus petit nombre représentable sur la machine). Dans ce cas on peut utiliser la même approche que celle présentée pour $S\overline{D}$.

Pour sauver du temps de calcul, les valeurs de $Q_{V,n}^i$ sont stockées dans un tableau et seuls les $Q_{V,n+1}^{n+1}$ sont calculés à chaque itération.

Résumé

Le but ultime de ce travail est la réalisation d'un logiciel de calcul de chimie quantique *ab initio* utilisant une base d'orbitales atomiques de Slater et capable d'évaluer les déplacements chimiques de RMN. Pour traiter le cas compliqué des intégrales multicentriques, nous avons utilisé la méthode de la transformée de Fourier des fonctions B . Un développement original des termes d'ordres non-nuls est présenté. Les expressions obtenues impliquent des intégrales semi-infinies dont l'intégrande est très oscillante. Dans ce travail, nous avons mis au point de nouveaux algorithmes récursifs de l' ϵ de Wynn, du u de Levin et de la transformation non-linéaire $S\bar{D}$, extrêmement rapides et qui garantissent la précision du résultat final.

Les tableaux de résultats montrent l'efficacité de ces approches et plus particulièrement de $S\bar{D}$ pour accélérer la convergence des intégrales semi-infinies.

Les résultats obtenus permettent d'envisager la programmation d'un logiciel SCF *ab initio* utilisant nos algorithmes.

Mots-clés: tenseur d'écran magnétique nucléaire, orbitales atomiques de Slater, fonctions B , intégrales moléculaires, transformations non-linéaires

Abstract

The present work concerns the development of an algorithm for accurate and rapid numerical evaluation of multicenter molecular integrals involved in the nuclear shielding tensor over Slater type orbitals. We used the Fourier transform method, which is suitable to the basis set of B functions, to develop analytic expressions for multicenter integrals. An original development of non-zero order terms is showed. The obtained expressions involve highly oscillatory semi-infinite integrals. We showed the high efficiency of the non-linear transformations, in particular the $S\bar{D}$ method. Recurrence relations were developed for a better stability of the algorithm. These recurrence relations were showed to be applicable for the computation of the ϵ algorithm of Wynn and also for the Levin's u transform. Further reduction in the calculation times and improvement of the accuracy were realised for a high pre-determined accuracy.

The numerical results show that these new algorithms, especially the one based on the $S\bar{D}$ approach, could be implemented in an *ab initio* software in the next future.

Keywords: nuclear shielding tensor, Slater Type Orbitals, B functions, molecular integrals, non-linear transformations