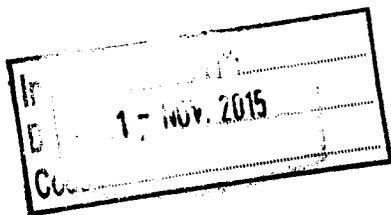


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITE DE TLEMCCEN

INSTITUT DES SCIENCES EXACTES

**THESE**  
**DE MAGISTER DE CHIMIE MINERALE**



PRESENTEE PAR:  
**MELLE AZIZ SIHEM**

**THEME**

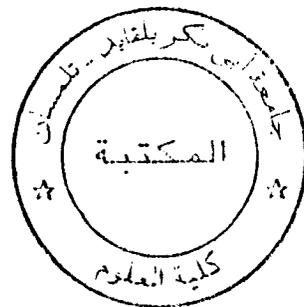
**ETUDES THEORIQUES DES INTERACTIONS ENTRE  
L'ION OXONIUM ET L'ION HYDROXYDE**

Devant le jury composé de:

Président	<b>M<sup>r</sup> A. BABA AHMED</b>	Professeur U. Tlemcen
Examineurs	<b>M<sup>r</sup> A. BOUCEKKINE</b>	Professeur U.S.T.H.B.
	<b>M<sup>me</sup> G. BOUCEKKINE</b>	Professeur U.S.T.H.B.
Rapporteurs	<b>M<sup>r</sup> A. KRALLAFA</b>	M. Conférences U d'Es sénia
	<b>M<sup>me</sup> E. KOCHANSKI</b>	Directeur de recherches C.N.R.S Strasbourg
	<b>M<sup>r</sup> A. RAHMOUNI</b>	M. Conférences E.N.S. SAIDA



**ANNEE UNIVERSITAIRE 1994/1995**

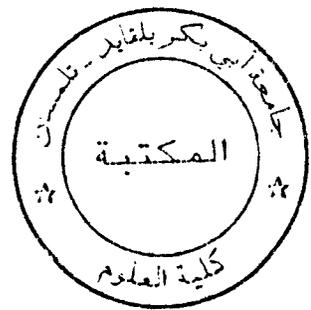


524  
31/05/05

14 MARS 2012  
6763

*A ma mère,*

*A la mémoire de ma grand-mère, qu'elle  
repose en paix.*



## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé sous la direction de Madame le professeur E. Kochanski, Directeur de Recherches au CNRS (Strasbourg), et Monsieur A.Rahmouni , Docteur d'état (E.N.S de Saida).

Je voudrais exprimer ma profonde et respectueuse gratitude à Madame le professeur E. Kochanski qui a assuré la direction de ce travail.

Que Monsieur A. Rahmouni veuille bien trouver ici, l'expression de ma profonde gratitude pour la clarté des enseignements qu'il m'a dispensés, ses conseils ainsi que l'esprit de recherche qu'il a su me donner.

Je remercie très vivement Monsieur le professeur A. Baba-Ahmed qui a bien voulu accepter la présidence du jury de cette thèse.

J'exprime ma très vive reconnaissance à Monsieur le professeur A. Boucekkine, Directeur du laboratoire de chimie théorique de l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de venir à Tlemcen, participer à ce jury et juger ce travail.

Madame le professeur G. Boucekkine a bien voulu, malgré ses nombreuses occupations, venir à Tlemcen pour juger ce travail. Je suis très honorée de pouvoir compter Madame le professeur G.Boucekkine parmi les membres de ce jury.

Je remercie également Monsieur A. Krallafa, Maitre de Conférences à l'université d'Es-Sénia, d'avoir accepté de participer à ce jury et de juger ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur A. Mansouri, Attaché de Recherches au C.D.T.N pour m'avoir introduite au Laboratoire des Techniques Nucléaires où une partie de ce travail a été finie.

Je tiens à remercier une nouvelle fois Monsieur et Madame Boucekkine pou m'avoir accueillie dans leur laboratoire et aussi pour m'avoir fait profiter de leur grande compétence.

Que Messieurs A. Tchantchane, Chargé de Recherches au C.D.T.N et A. Benamar, Attaché de Recherches au C.D.T.N trouvent ici l'expression de ma profonde sympathie pour leur aide précieuse.

La compétence et la gentillesse de Monsieur S. Hassani, Maître de Recherches au C.D.T.N, m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude et de ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur A. Badreddine, Attaché de Recherches au C.R.S, pour les nombreuses discussions scientifiques et autres.

Je remercie également Monsieur H. Nadji, maître assistant à l'U.S.T.H.B, pour son aide précieuse.

Enfin, je remercie tous mes amis pour la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée.

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : LE CALCUL AB-INITIO</b> .....	4
I.1. INTRODUCTION.....	5
I.2. INVARIANCE DE LA CHARGE D'UN SYSTEME FERME.....	5
I.3. LE CADRE DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN (H.F.R).....	6
I.3.1. Hamiltonien d'un système à couches complètes.....	6
I.3.2. Fonction d'onde.....	6
I.3.3. Energie.....	7
I.3.4. Procédé S.C.F.....	7
I.3.5. Résolution de l'équation de Roothaan FC = ESC.....	8
I.3.6. Choix de la base d'orbitales atomiques.....	8
I.4. LES BASES.....	8
I.4.1. Fonctions atomiques.....	8
4.1.a. STO.....	9
4.1.b. GTO.....	9
I.4.2. Bases de fonctions contractées.....	10
I.4.3. Les fonctions de polarisation.....	10
I.4.4. Les fonctions diffuses.....	11
I.4.5. Conclusion.....	12
<b>CHAPITRE II: L'INTERACTION INTERMOLECULAIRE</b> .....	13
II.1. INTRODUCTION.....	14
II.2. METHODES DE LA PERTURBATION A GRANDES DISTANCES.....	15
II.3. METHODES DE LA PERTURBATION GENERALISEE.....	16
II.4. METHODE DE LA SUPERMOLECULE.....	17
II.5. EQUIVALENCE DES METHODES DE LA PERTURBATION ET DE LA SUPERMOLECULE.....	18
II.6. L'ERREUR DE SUPERPOSITION DES BASES (BSSE).....	19
II.6.1. La correction dite du contrepoids "Counterpoise Method".....	19
II.6.2. Factorisation de l'erreur de superposition des bases.....	20
II.6.3. Ordre de grandeur de la correction de la BSSE au niveau HF. SCF.....	21
II.7. LES FORMULES ANALYTIQUES SIMPLES DU POTENTIEL INTERMOLECULAIRE.....	26
II.7.1. Interaction entre deux molécules.....	26
7.1.a. Terme électrostatique.....	27
7.1.b. Terme d'induction.....	27

7.1.c. Terme de répulsion et de dispersion.....	27
II.7.2. Energie d'interaction intermoléculaire; ordre de grandeur.....	28
II.7.3. Potentiel d'interaction et coordonnées nucléaires.....	28
<b>CHAPITRE III: POTENTIEL D'INTERACTION ENTRE ESPECES CHARGÉES</b> .....	<b>30</b>
<b>CHAPITRE IV: STRUCTURE DES IONS <math>H_3O^+</math> ET <math>HO^-</math></b> .....	<b>35</b>
IV.1. L'ION $H_3O^+$ .....	36
IV.2. L'ION $HO^-$ .....	39
<b>CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSIONS</b> .....	<b>45</b>
V.I. DETAILS DES CALCULS.....	46
V.I.1. Géométries des monomères.....	46
1.1. $H_3O^+$ .....	46
1.2. $HO^-$ .....	46
V.I.2. Configurations du dimère.....	46
V.I.3. Description des bases.....	47
3.1. $H_3O^+$ .....	48
3.2. $HO^-$ .....	49
3.3. Détermination de l'exposant de la fonction diffuse.....	50
V.II. RESULTATS ET DISCUSSION.....	52
V.II.1. Comparaison entre les exposants de la fonction diffuse	
V.II.2. Erreur de superposition des bases (BSSE).....	54
V.II.3. Energie SCF d'interactions.....	63
3.1. Les composantes de l'énergie d'interaction intermoléculaire dans l'approximation HF-SCF.....	63
3.2. Energie SCF totale d'interactions entre $H_3O^+$ et $HO^-$ .....	66
V.II.4. Représentation de l'énergie d'interaction entre $H_3O^+$ et $HO^-$ par des formules analytiques simples.....	72
4.1. Détermination des formules de l'énergie d'interaction.....	72
1.a. Terme électrostatique.....	72
1.b. Addition du terme d'induction.....	74
4.2. Etude comparative entre les formules de représentation du potentiel d'interaction entre $H_3O^+$ et $HO^-$ .....	74
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>89</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>91</b>

# INTRODUCTION



## INTRODUCTION

L'ion oxonium hydraté  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  est peut être l'ion le plus omniprésent dans les solutions aqueuses. Cette présence suppose celle de l'ion  $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , même en faibles quantités. L'existence de ces systèmes en phase gazeuse a été aussi démontrée. Des études de spectrométrie de masse ont prouvé l'existence des hydroxydes hydratés dans la vapeur d'eau. La présence des hydrates  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  dans l'atmosphère a été prouvée par des observations "in-situ". L'interaction entre les deux ions non solvatés dans la région réactive a fait l'objet de certaines études théoriques. La conclusion est que seule une faible proportion des collisions entre les deux ions devraient être non réactives. Les orientations des deux ions l'un par rapport à l'autre ne jouent pas un rôle déterminant dans cette réactivité, il suffit qu'il y ait transfert de proton.

Les travaux de ce mémoire portent sur les interactions entre les deux ions dans la région non réactive. Ils rentrent dans le cadre d'un projet d'études par la méthode de Monte-Carlo d'agrégats mixtes contenant les deux ions pré-cités et des molécules d'eau. La mise en oeuvre de ces calculs nécessite l'utilisation de formules analytiques simples pour évaluer les énergies d'interactions entre les différentes entités composant le système. Si ces formules sont disponibles pour les interactions eau-eau, eau-ion hydroxyde et eau-ion hydronium, les études bibliographiques entreprises dans le cadre de ces travaux ont révélé que de telles formules ne sont pas disponibles dans le cadre des interactions ion hydroxyde-ion hydronium. En effet les différentes études de simulation rencontrées au cours de ces études bibliographiques concernent les agrégats à un seul ion ou des solutions diluées. Dans le premier cas ces interactions ne sont pas mises en jeu. Dans le deuxième, elles sont négligées. Notre contribution à ces études est la mise au point d'un potentiel d'interactions entre les deux ions. Cette mise au point repose sur des études détaillées de ces interactions.

Pour faire une bonne présentation de nos travaux, nous avons choisi de décomposer ce mémoire en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre nous présentons le calcul ab-initio SCF appliqué aux systèmes à couches fermées. Une importante partie de ce chapitre est consacrée au choix des bases. Ce choix est généralement dicté par les particularités des systèmes ainsi que les propriétés étudiées. L'étude des anions nécessite, par exemple l'utilisation de fonctions diffuses. Des détails concernant ces fonctions et les méthodes de calcul de leurs exposants sont exposés.

Le second chapitre donne un aperçu général des méthodes de chimie quantique pour l'étude des interactions intermoléculaires. Nous présentons la méthode de la perturbation et

la méthode de la supermolécule. Seule cette dernière a été utilisée, au niveau SCF, dans ces travaux. Une étude bibliographique concernant l'erreur de superposition de bases est également présentée dans ce chapitre. Les différents types de fonctions analytiques de potentiels intermoléculaires sont présentés à la fin de ce chapitre.

Le chapitre III est une étude bibliographique des potentiels d'interactions interioniques.

Une étude des propriétés et des structures des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  fait l'objet du chapitre IV. Cette étude des ions isolés repose sur des informations bibliographiques. Des comparaisons entre les résultats de différents articles sont également présentés.

Dans le chapitre V nous présentons les résultats de nos travaux. Les différents aspects des interactions entre l'ion hydronium et hydroxyde sont discutés sur la base des résultats de calculs de la méthode de la supermolécule au niveau SCF. Trois formules analytiques exprimant l'énergie d'interactions entre les deux ions sont également présentées dans ce chapitre.

On some structural  
properties of various  
electronic states of  
the Hydroxonium ion

- Di Giacomo F, Gianturco  
FH, Raganelli F, Schneid

Journal of Chemical Physics  
1994, 101(5): 3952-3961  
4378

CHAPITRE I  
MOLÉCULE AB-INITIO

# CHAPITRE I

## LE CALCUL AB-INITIO

### I.1. INTRODUCTION

L'équation de schrodinger pour les états stationnaires d'un système moléculaire:

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

ne peut-être résolue exactement dans la plupart des cas. Et en fait, on n'aboutit qu'à des approximations. La raison en est claire: tandis qu'il subit l'attraction des noyaux, chaque électron repousse tout autre électron avec une force proportionnelle à l'inverse du carré de la distance qui les sépare.

La méthode de Hartree, entre autres, a cependant permis d'obtenir une très bonne approximation. Hartree a suggéré qu'on ne tienne pas compte des interactions instantanées des électrons entre eux et suppose qu'un électron se meut dans un champ électrique réel dont l'intensité est celle du champ moyen dû aux autres électrons dans toutes leurs positions possibles.

Une autre approximation est à considérer: celle d'Oppenheimer qui fixe les noyaux, ce qui annule leur énergie cinétique. Ceci a lieu si on connaît la distribution des électrons. Pour déterminer le champ moyen, on a recours à une série d'approximations qui permet d'arriver très près du résultat cherché. Cette technique s'appelle la méthode du champ auto-cohérent, elle constitue une assez bonne approximation, et dans beaucoup d'applications, son emploi permet d'obtenir une grande précision.

La résolution de l'équation de Shrodinger s'effectue alors, soit dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock basée sur un modèle à particules indépendantes (1), soit de manière plus précise, en tenant compte de la corrélation instantanée existant entre les mouvements des électrons.

### I.2. INVARIANCE DE LA CHARGE D'UN SYSTEME FERME ( $Q = \text{cte}$ )

Lorsque deux espèces entrent en interaction, la perturbation de leurs distributions de charges électroniques est inévitable. Aussi, les vitesses des déplacements de ces distributions sont en permanente évolution. En considérant l'ensemble des espèces interagissantes comme un système fermé (isolé) dans le sens électrodynamique, aucune charge supplémentaire ne sera créée. La charge totale du système fermé est donc conservée. Cette constatation découle directement de l'invariance de la charge par rapport aux transformations de Lorentz; la charge est un scalaire dans le système "espace-temps" (2). En d'autres

termes, les variations des vitesses des déplacements des distributions des charges, aussi bien en grandeur qu'en direction, ne pourront pas modifier la quantité de charge totale du système fermé en question.

Nous considérons cela comme acquis au cours de notre travail.

### 1.3. LE CADRE DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN (H.F.R)

#### 1.3.1. Hamiltonien d'un système à couches complètes

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'opérateur hamiltonien s'écrit (en unités atomiques, u.a):

$$H = \sum_v \left( -\frac{1}{2} \Delta_v - \sum_N \frac{Z_N}{r_{Nv}} \right) + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{M < N} \frac{Z_M Z_N}{R_{MN}} \quad (2)$$

$$\Delta_v = \frac{\partial^2}{\partial x_v^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_v^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_v^2} \quad \text{énergie cinétique de l'électron.}$$

$r_{Nv}$  : distance entre l'électron  $v$  et le noyau  $N$

$r_{\mu\nu}$  : distance entre l'électron  $\nu$  et l'électron  $\mu$

$R_{MN}$  : distance internucléaire entre les noyaux  $M$  et  $N$ .

Le dernier terme de  $H$  est constant (il représente l'énergie des répulsions de la molécule). Il sera donc omis dans les développements ultérieurs pour être ajouté à l'énergie électronique obtenue en fin de calcul. L'hamiltonien électronique  $H$ , va donc s'écrire:

$$H = \sum_v \left( -\frac{1}{2} \Delta_v - \sum_N \frac{Z_N}{r_{Nv}} \right) + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (3)$$

$H$  se compose d'une somme de termes monoélectroniques:

$$H' = -\frac{1}{2} \Delta_v - \sum_N \frac{Z_N}{r_{Nv}} \quad (4)$$

et d'une somme de termes biélectroniques :

$$H'' = \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (5)$$

#### 1.3.2. Fonction d'onde

Un système à couches complètes, à  $2N$  électrons peut-être décrit par un seul déterminant de Slater (3) de  $2N$  spin-orbitales formées des  $N$  orbitales d'espace doublement occupées:

$$\varphi = \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2N) \\ \bar{\varphi}_1(1) & \bar{\varphi}_1(2N) \\ \vdots & \vdots \\ \bar{\varphi}_N(2N) & \bar{\varphi}_N(2N) \end{vmatrix} \quad (6)$$

avec  $\varphi_i$  : spin-orbitale avec un spin  $\alpha$

$\bar{\varphi}_i$  : spin-orbitale avec un spin  $\beta$

Chaque spin-orbitale est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

$$\varphi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p = [\chi] = [C] \quad (7)$$

avec  $\chi$ : orbitale atomique

Les  $\varphi_i$  et  $\bar{\varphi}_i$  diffèrent par le spin seulement.

### I.3.3. Energie

$$E = \sum_{i=1}^{2N} I_i + \sum_{\substack{i,j \\ i=1}}^{2N} J_{ij} - \sum_{i,j} K_{ij} \quad (8)$$

avec

$$I_i = \int \varphi_i^*(v) H'(v) \varphi_i(v) d\tau_v \quad (9)$$

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(v) H''(\mu v) \varphi_i(\mu) \varphi_j(v) d\tau_\mu d\tau_v \quad (10)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(v) H''(\mu v) \varphi_i(v) \varphi_j(\mu) d\tau_\mu d\tau_v \quad (11)$$

$J_{ij}$  : intégrale coulombienne

$K_{ij}$  : intégrale d'échange

### I.3.4. Procédé S.C.F

L'utilisation de la méthode des variations pour déterminer les meilleures  $\varphi_i$ , en d'autres termes, la condition de minimisation de  $E$  et celle de l'orthogonalité de  $\psi$ , conduisent aux équations de Hartree-Fock. Si de plus, les spin-orbitales sont exprimées en fonction d'orbitales atomiques, on retrouve alors les équations de Roothaan S.C.F (4).

En notation matricielle :  $\bar{F}\bar{C} = \bar{E}\bar{S}\bar{C}$  (12)

$F$ : opérateur de Fock

$C$ : matrice des coefficients, par l'intermédiaire desquels on exprime les  $\varphi_i$  en fonction des orbitales atomiques.

$S$ : matrice des intégrales de recouvrement.

$E$ : matrice des énergies correspondant à chaque spin-orbitale.

La matrice  $F$  dépend du vecteur  $C$ , donc le problème doit être résolu itérativement. On se donne un vecteur d'essai  $C$ , à partir duquel on calcule la

matrice  $F$  en résolvant l'équation  $FC = ESC$ . A partir du nouveau vecteur  $C$  ainsi obtenu, on recalcule la nouvelle matrice  $F$ , et ainsi de suite jusqu'à ce que la différence, entre deux vecteurs déterminés dans deux itérations successives, devient négligeable. L'énergie est alors constante et on dit que les électrons se trouvent dans un champ auto-cohérent (1).

### I.3.5. Résolution de l'équation de Roothaan $FC = ESC$

Deux techniques courantes sont utilisées. La première se fait en deux étapes, la première étape appelée orthogonalisation de Lowdin (5), par une transformation unitaire, transforme l'équation  $FC = ESC$  en une autre  $F'C' = E'C'$ . La deuxième étape résout cette dernière en utilisant la méthode de Jacobi pour diagonaliser la matrice de Fock.

La deuxième technique appelée diagonalisation à vecteur unique (single vector diagonalisation) (6) est une méthode itérative qui à partir d'un vecteur propre d'essai pour l'équation  $FC = ESC$ , calcule un vecteur propre plus exact. Les deux méthodes sont utilisables. La première est plus facile dans le cas des systèmes à couches complètes. La deuxième est intéressante lorsqu'on demande un nombre très petit de vecteurs propres (généralement un) et on est sûr d'avoir la bonne solution.

### I.3.6 Choix de la base d'orbitales atomiques

$$\phi_i = \sum_{M=1}^K C_{Mi} \phi_M \quad (13)$$

avec  $\phi_M$  fonction bien connue.

On dit qu'on utilise la base  $\{\phi_M, M = 1, \dots, k\}$ .

Une base est complète si  $k$  est infini. L'énergie totale SCF obtenue sera d'autant plus proche de la limite Hartree-Fock que la base d'orbitales atomiques utilisée sera étendue, cette même limite n'étant atteinte qu'au moyen d'une base complète.

## I.4. LES BASES (7)

### I.4.1. Les fonctions atomiques

Elles sont classées en deux catégories

- Bases constituées d'orbitales atomiques de Slater (STO : Slater type orbital).
- Bases constituées d'orbitales atomiques Gaussiennes (GTO : Gaussian type orbital).

#### 4.1.a. Fonctions de Slater (STO)

Ce sont des fonctions qui semblent bien appropriées pour la description d'un système atomique, car elles ont un bon comportement à très courte et très longue distance du noyau. Cependant, le calcul intégral qu'elles engendrent, est, en plus de sa complexité, excessivement long. Aussi, leur utilisation resta-t-elle limitée aux atomes (8-10), aux molécules linéaires (11-13) ou à de petites molécules (14). Les exposants des fonctions atomiques constituant la base STO utilisée dans un calcul ab-initio, ont généralement été obtenus en minimisant l'énergie des atomes correspondants. De petites molécules centrosymétriques, de type  $XY_n$  ont été étudiées sur des bases de fonctions à un centre (15) (méthode OCE : one center expansion). Dans ces calculs, les STO sont centrées sur l'atome X, centre de symétrie de la molécule. En exemple, nous pouvons citer les travaux de Joshi (14) sur les molécules de type  $AH_n$ , A étant un atome de la deuxième période, et, plus particulièrement, le calcul de la barrière d'inversion de  $NH_3$ . La complexité du calcul des intégrales biélectroniques à quatre centres, sur une base de STO, a poussé les théoriciens à explorer d'autres voies. Boys (16) fut le premier à proposer l'utilisation des fonctions Gaussiennes dans le domaine de la chimie quantique.

#### 4.1.b. Fonctions Gaussiennes (GTO)

Ces fonctions présentent une propriété essentielle: le produit de deux gaussiennes est aussi une gaussienne. De ce fait, les intégrales biélectroniques à quatre centres se ramènent à des intégrales biélectroniques à deux centres. Ainsi, le calcul intégral gagne donc en facilité et en rapidité. Cependant de telles fonctions n'ont pas un comportement physique tout à fait satisfaisant. En effet, contrairement aux STO, les GTO ont un mauvais comportement très près du noyau. Huzinaga (17) a donné une impulsion déterminante aux calculs sur des bases de gaussiennes, en considérant une STO comme une combinaison linéaire de GTO.

Le nombre de fonctions nécessaires pour atteindre l'énergie HF sur une base GTO est beaucoup plus élevé sur une base STO (17). Pour une molécule de taille moyenne, ce nombre, devenant très important conduit à un calcul intégral, qui bien que simplifié reste très long. De plus, le temps calcul SCF (diagonalisation de la matrice de Fock) est non négligeable. Deux solutions sont alors envisageables pour diminuer le temps de calcul:

- introduire un procédé d'accélération de convergence,
- utiliser des fonctions de bases contractées.

#### **I.4.2. Bases de fonctions contractées**

Dans une base de fonctions Gaussiennes contractées (CGTO: Contracted Gaussian Type Orbital), chaque fonction est une combinaison linéaire de Gaussiennes.

Ainsi, si l'on dispose de  $N$  primitives, la contraction aura pour effet de diminuer la dimension de la base, et par la même, celle de la matrice  $F$  à diagonaliser. Le nombre d'intégrales à calculer n'est pas modifié, mais le nombre d'intégrales à stocker varie considérablement, ce qui permet également un gain en temps calcul non négligeable.

L'utilisation de bases de fonctions provenant d'un calcul atomique dans le traitement des molécules est conceptuellement insatisfaisante, même si les exposants des fonctions sont réoptimisés. En effet, il faut tenir compte du fait que, dans la molécule, les atomes subissent des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut-être pris en compte en incluant dans la base atomique des fonctions supplémentaires dites de polarisation.

#### **I.4.3. Fonctions de polarisation (F.P)**

Elles correspondent à des orbitales inoccupées dans l'atome.

Elles seront donc de type p, d, pour l'hydrogène, d, f et g pour les atomes des deuxième et troisième période, etc... Elles doivent augmenter la flexibilité de la base utilisée et donc, permettre la description de la déformation des orbitales de valence lors de la formation de la molécule. L'importance de leur rôle, dans une base, n'est plus à démontrer. Ainsi, il est clairement établi que l'on ne peut reproduire l'énergie Hartree-Fock d'une molécule au moyen d'une base ne comportant pas de F.P. Citons, par exemple, les travaux de Cade et al (18) sur la molécule  $N_2$ ; ces auteurs, en utilisant des bases de fonctions STO de différentes tailles, ont montré que 96% de l'abaissement de l'énergie est dû à l'addition de F.P.

L'introduction de F.P dans la base est nécessaire pour la détermination de la géométrie de molécules particulières: la structure pyramidale de  $H_3O^+$  (19, 20), la symétrie correcte de la molécule d'éthylène, et plus généralement, des molécules de type  $XY_4$  (21).

Un autre type de fonctions doit obligatoirement étoffer la base atomique utilisée chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au delà des orbitales de valence: ce sont les fonctions diffuses.

#### I.4.4. Les fonctions diffuses

Ces fonctions sont généralement non contractées et dotées d'un faible exposant qui leur permet de recouvrir l'espace diffus. De nombreux travaux ont montré le caractère indispensable de ces fonctions diffuses dans la base, dès lors que le calcul est relatif à des espèces chargées négativement (22, 26) ou à des molécules comportant des liaisons fortement ioniques telles que LiH (27). Ainsi, Clark et al (25), à l'aide d'une base STO 3-21+G (symbole + signifiant fonction diffuse dans la nomenclature de Pople) obtiennent, pour une série d'ions moléculaires négatifs impliquant des atomes des deux premières périodes des géométries et des énergies de protonation en bon accord avec l'expérience. Une étude similaire (28) sur des hydrures et des ions négatifs dérivés d'atomes de la troisième période (Na à Cl) a permis à ces auteurs de mettre en évidence le rôle important des diffuses, lors du calcul des géométries, de fréquences de vibrations et d'affinités protoniques d'anions.

De même, dans les problèmes d'interactions intermoléculaires, des diffuses ajoutées à une base étendue permettent un bon comportement asymptotique des fonctions d'onde des sous-systèmes impliqués dans l'interaction.

Les exposants des diffuses sont très faibles. Plusieurs méthodes de détermination de ces exposants ont été proposées. Ainsi, Dunning et al (29) pour l'extension de la base (9s, 5p) de Huzinaga (17) des atomes de la deuxième période, ont proposé des exposants de diffuses de type p optimisés sur les états Rydberg  $n = 3$  et  $n = 4$ . Ces valeurs figurent dans le tableau 1.

**Tableau 1 (a) :** Exposants de fonctions diffuses ajoutées à la base (9s,5p)

Fonction	Exposants				
	B	C	N	O	F
3 s	0.0190	0.0230	0.0280	0.0320	0.0360
3 p	0.0150	0.0210	0.0250	0.0280	0.0290
3 d	0.0150	0.0150	0.0150	0.0150	0.0150
4 s	0.0047	0.0055	0.0066	0.0066	0.0066
4 p	0.0041	0.0049	0.0051	0.0054	0.0054
4 d	0.0032	0.0032	0.0032	0.0032	0.0032
sp (b)	0.0340	0.0400	0.0530	0.0680	0.0900

a. tiré de la référence (29)

b. référence (25)

Benioff (30) a suggéré, lors de l'étude de  $\text{NO}_2^-$ , de déterminer les exposants des diffuses, en minimisant l'énergie de l'anion considéré. Pour sa part, Raffenetti (31) a évalué les exposants des diffuses en se basant sur l'hypothèse suivante: dans une base, les exposants  $\alpha_i$  de fonctions non diffuses d'une symétrie donnée forment une progression géométrique. Le tracé de la courbe  $\log \alpha_i = f(i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, k$ ,  $k$  étant le nombre de fonctions non diffuses de la symétrie considérée, et  $i$  l'exposant de la  $i$ ème fonction, permet d'obtenir par extrapolation les exposants de fonctions diffuses de rang  $k+1, k+2, \text{etc } \dots$ , de même symétrie; cette technique a également été proposée par Ahlrichs (23).

Une autre méthode a été proposée par Lee et al (26), en vue d'étendre les bases de van Duijneveldt (32) de H, C, N et O, à l'aide de diffuses. Pour déterminer l'exposant d'une diffuse de symétrie donnée, ils utilisent les rapports entre les deux dernières paires de primitives de même symétrie: par exemple, si on considère une base (6s) de l'hydrogène dans laquelle les exposants de la quatrième, cinquième et sixième primitive valent respectivement 1.2, 0.5 et 0.2, l'exposant d'une diffuse  $s$  supplémentaire sera donnée par la relation suivante:

$$\alpha_{\text{diffuse}} = \frac{1}{2} \left( \frac{0.2}{0.5} + \frac{0.5}{1.2} \right) 0.2 = 0.0817$$

#### I.4.5. Conclusion

Le choix de la base à utiliser dans un calcul ab-initio dépend de la propriété et du système étudié. En ce qui concerne les F.P et les fonctions diffuses, les règles régissant leur introduction semblent bien établies. Pour la plupart des propriétés moléculaires, des bases étendues doivent être utilisées et la corrélation prise en compte, si l'on désire obtenir des résultats suffisamment précis (moins de 5% d'écart par rapport à l'expérience) . C'est le cas pour l'énergie, lorsque celle-ci doit être évaluée à quelques kilocalories par mole près.

Dans la pratique, essentiellement pour des raisons de temps calcul, c'est généralement le nombre et la nature des atomes constituant le système étudié, qui imposent la dimension de la base utilisée.

**CHAPITRE II**  
**L'INTERACTION INTERMOLECULAIRE**



## CHAPITRE II

### L'INTERACTION INTERMOLECULAIRE

#### II.1. INTRODUCTION

Deux atomes ou molécules à couches fermées manifestent toujours une énergie d'interaction due aux forces de van der Waals. Celle-ci peut être décomposée en plusieurs termes (33-36):

- Un terme électrostatique, résultant de l'interaction entre les moments électriques permanents (charge, dipôle, quadripôle, ...), qui peut être soit attractif soit répulsif selon l'orientation relative des deux molécules;
- Un terme d'induction, attractif dans le cas de molécules dans leur état électronique fondamental, résultant de l'interaction des moments permanents d'une molécule avec les moments induits par polarisation dans l'autre molécule et réciproquement.
- Un terme de dispersion, attractif, d'origine purement quantique et qui peut être relié aux polarisabilités électroniques des deux partenaires (molécules ou atomes);
- Un terme d'échange, toujours répulsif, qui se manifeste à courte distance intermoléculaire et croît rapidement lorsque celle-ci décroît. Il se compose de deux parties: la première est le terme d'échange au premier ordre, elle correspond à l'énergie de répulsion, la deuxième est un terme d'échange au second ordre qui correspond principalement au terme du transfert de charge.

La liaison hydrogène apparaît comme une interaction locale où prédominent le terme électrostatique et, dans une moindre mesure le terme de transfert de charge.

Historiquement, l'application de la mécanique quantique dans les calculs des interactions intermoléculaires a suivi deux orientations distinctes (35). La première, dont la philosophie est partiellement inspirée du potentiel de Lennard-Jones, propose de calculer séparément, souvent par des techniques différentes, les deux composantes attractive et répulsive du potentiel d'interaction entre deux espèces A et B.

$$E(AB) = E(AB, \text{distance longue}) + E(AB, \text{distance courte}) \quad (1)$$

Dans la littérature, cette technique s'appelle "Méthode partitionnée" (partitioned method).

La seconde orientation a recherché une théorie unifiée pour décrire les interactions intermoléculaires à longues et courtes distances. Elle est illustrée par

la méthode de la supermolécule (37). Cette approche traite le complexe en interaction A...B comme une seule molécule. L'énergie d'interaction intermoléculaire :

$$\Delta E(AB) = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (2)$$

s'obtient de la différence entre l'énergie du système (supermolécule)  $E(AB)$  et la somme des énergies des monomères isolés " $E(A) + E(B)$ ". Il est évident que les trois termes de droite de l'équation (2) sont à évaluer par la même approximation théorique.

La méthode de la perturbation, souvent utilisée pour le calcul des interactions à grandes distances dans le cadre de la méthode partitionnée, s'apparente cependant à la seconde orientation lorsqu'elle est "généralisée" au traitement des interactions à courtes distances.

## II.2. METHODE DE LA PERTURBATION AUX GRANDES DISTANCES

Dans la méthode de la perturbation aux grandes distances (34, 35), l'énergie attractive du potentiel (1) fait appel aux propriétés des espèces isolées A et B qui vont entrer en interaction. Cela exclut donc les calculs comprenant le recouvrement des fonctions centrées sur A avec celles centrées sur B. Si  $\varphi(A)$  et  $\varphi(B)$  représentent respectivement les fonctions d'onde non-perturbées des espèces A et B, l'hamiltonien  $V(AB)$  qui décrit l'interaction coulombienne entre les électrons et noyaux de l'espèce A avec ceux de l'espèce B, sera introduit comme une perturbation. L'application de cette perturbation au premier ordre donne l'énergie d'interaction :

$$\Delta E(AB, \text{ grande distance, } 1^{\text{er}} \text{ ordre}) = \langle \varphi(A)\varphi(B) | V(AB) | \varphi(A)\varphi(B) \rangle \quad (3)$$

avec  $\langle \varphi(A)\varphi(B) \rangle = 0$

$\Delta E$  de l'équation (3) résulte des interactions coulombiennes entre les distributions des charges non-perturbées des deux espèces isolées. C'est pourquoi nous appelons cette énergie "l'énergie d'interaction électronique rigide", appelée aussi "interaction électrostatique". Il est évident qu'une préévaluation des fonctions d'onde  $\varphi(A)$  et  $\varphi(B)$  se révèle une condition nécessaire et suffisante pour la détermination de  $\Delta E$  de l'équation (3). Une approximation de  $\Delta E$  de l'équation (3) couramment utilisée est basée sur l'utilisation de l'approximation des multipôles. D'abord on choisit la configuration géométrique d'interaction entre les deux espèces, ensuite, on développe le potentiel d'interaction  $V(AB)$  en multipôles.

Même pour des molécules polaires, le potentiel électrostatique rigide ne suffit pas à reproduire toutes les interactions à grandes distances. L'introduction du potentiel  $V(AB)$  au second ordre par London (38), reflétait la volonté de décrire de manière plus satisfaisante l'énergie d'interaction à grandes distances. Cependant,

le recouvrement:  $\langle \varphi(A) \varphi(B) \rangle$  restait toujours supposé nul, et le terme additionnel:

$$\Delta E^2(AB, \text{ grande distance, } 2^{\text{ème}} \text{ ordre}) = - \sum_i \sum_{j \neq 0} \frac{(\langle \varphi(A) \varphi(B) V(AB) \varphi^i(A) \varphi^j(B) \rangle)^2}{E^i(A) - E(A) + E^j(B) - E(B)} \quad (4)$$

s'obtient directement par l'application de la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrodinger. Les indices "i, j" se réfèrent respectivement aux états des deux espèces interagissantes.

Si on factorise l'équation (4) :

$$\sum_i \sum_{j \neq 0} = \sum_{i=0, j \neq 0} + \sum_{i \neq 0, j=0} + \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \quad (5)$$

chacun des deux premiers termes de l'équation (5) reproduit l'interaction entre la distribution électronique rigide d'une espèce et le changement de la densité électronique induit de l'autre espèce; c'est l'énergie d'induction. Le troisième terme exprime le couplage entre les fluctuations des densités de charge des deux espèces, c'est l'énergie de dispersion.

On peut donc dire que, la connaissance préalable des fonctions d'onde des espèces isolées  $\varphi(A)$  et  $\varphi(B)$  est complètement suffisante pour évaluer l'énergie d'interaction intermoléculaire à grandes distances au premier et au second ordre.

### II.3. METHODE DE LA PERTURBATION GENERALISEE

L'estimation de l'énergie d'interaction aux petites distances intermoléculaires se montre beaucoup plus délicate. Cette énergie dépend inévitablement du recouvrement des fonctions d'onde des espèces A et B. La difficulté théorique vient principalement du fait que la fonction d'onde de départ  $\varphi(A)\varphi(B)$  n'est pas totalement anti-symétrique par rapport à tous les électrons.

Dans la pratique, on se limite en général à déterminer l'énergie d'interaction intermoléculaire totale par la combinaison suivante:

$$E(\text{totale}) = E(AB, \text{ grandes et petites distances, } 1^{\text{er}} \text{ ordre}) + E(AB, \text{ grandes distances, } 2^{\text{ème}} \text{ ordre}) \quad (6)$$

On choisit les fonctions d'onde des états fondamentaux  $\varphi(A)$  et  $\varphi(B)$  et celles des états excités  $\varphi^i(A)$  et  $\varphi^j(B)$ , ensuite on calcule les contributions énergétiques partielle et totale, à l'énergie d'interaction.

Cependant, des traitements plus généraux ont été développés. Depuis l'article de London et Eisenschiz (39), plusieurs procédures ont été proposées; chacune d'elles prend en considération l'échange des électrons entre les espèces interagissantes, et cela par un traitement perturbatif de l'énergie d'interaction.

Plusieurs méthodes généralisées ont été proposées. Parmi celles-là on peut citer les méthodes nommées HAV (40), HS(41), MS(42-44) et MA (45, 46). L'idée générale est d'antisymétriser la fonction d'ordre zéro.

## II.4. METHODE DE LA SUPERMOLECULE

La méthode de la supermolécule (SM) a l'avantage de pouvoir traiter aussi bien la formation de molécules réelles que l'étude des liaisons faibles intermoléculaires.

Dans cette méthode, le potentiel d'interaction n'est plus considéré comme une perturbation. Aussi la fonction d'onde  $\phi_{AB}$  du composé "A + B" est calculée pour chaque configuration spatiale du complexe (A + B). L'énergie d'interaction devient (37) :

$$\Delta E_{AB} = \langle \phi_{AB} H_{AB} \phi_{AB} \rangle - \langle \phi_A H_A \phi_A \rangle - \langle \phi_B H_B \phi_B \rangle \quad (7)$$

Dans le cas particulier où on considère des fonctions de type (HF), la fonction  $\phi_{AB}$  coïncide avec  $\xi \phi_A \phi_B$  lorsque la distance intermoléculaire devient suffisamment grande, et la relation (7) s'identifie à l'énergie d'interaction du premier ordre.

De même, pour les distances intermoléculaires très grandes, le recouvrement des fonctions centrées sur la molécule A avec celles centrées sur la molécule B tend vers zéro et l'opérateur d'antisymétrie " $\xi$ " perd son effet.

Aux petites distances intermoléculaires, la contribution des forces répulsives est incluse dans l'équation (7), cela est dû d'une part à la structure totalement antisymétrique de  $\phi_{AB}$ , et d'autre part au fait que l'hamiltonien total  $H_{AB}$  rend compte automatiquement des effets de pénétration.

Malgré ses avantages, cette méthode souffre, néanmoins dans la pratique de limitations. L'une d'entre elles provient du fait que les calculs sont bien souvent restreints à l'approximation Hartree-Fock. Cette approximation HF-SCF, limitée à un seul déterminant de Slater ne tient pas compte de l'énergie de dispersion qui dépend essentiellement de la corrélation entre les électrons se trouvant dans deux molécules séparées (47). De ce fait, nous pouvons dire que l'emploi de l'approximation HF-SCF dans les calculs des énergies d'interaction aura plus de succès pour les systèmes polaires ou les systèmes à énergie d'interaction électrostatique dominante "comme les liaisons hydrogène". Pour les potentiels d'interactions faibles où les forces de dispersion dominent l'approximation HF-SCF devient totalement inadéquate.

Si nous voulons tirer profit de la méthode de la supermolécule nous devons utiliser des fonctions d'onde  $\phi_{AB}$ ,  $\phi_A$ ,  $\phi_B$  au delà de l'approximation HF-SCF pour tenir compte de l'énergie de corrélation.

Pour qu'une approche, meilleure que l'approximation HF-SCF, soit applicable dans les calculs des forces intermoléculaires, elle doit remplir la propriété dite "Size-Consistency" (48).

Suivant cette propriété, l'énergie de la supermolécule à l'infini " $R \rightarrow \infty$ ", doit converger vers la somme des énergies des deux fragments isolés:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_{AB} = E_A + E_B \quad (8)$$

Si la condition (8) n'est pas remplie, l'équation (7) ne tendra pas vers zéro lorsque la distance intermoléculaire devient infinie. L'approche de HF satisfait à la propriété "size-consistency" lors de son application à des systèmes fermés.

L'énergie d'interaction est une différence entre des énergies variationnelles [ $E(A + B)$ ,  $E(A)$  et  $E(B)$ ] qui ont généralement le même ordre de grandeur. Cela signifie que l'énergie d'interaction intermoléculaire aura une valeur beaucoup plus petite que l'énergie de la supermolécule ou de l'un de ses fragments (généralement moins de deux ordres de grandeur). L'énergie d'interaction intermoléculaire n'étant pas une grandeur variationnelle, les imprécisions comprises dans l'estimation des énergies  $E(A + B)$ ,  $E(A)$  et  $E(B)$ , peuvent réduire la crédibilité du potentiel d'interaction obtenu par cette méthode.

## II.5. EQUIVALENCE DES METHODES DE LA PERTURBATION ET DE LA SUPERMOLECULE

La méthode de la perturbation permet la décomposition du potentiel intermoléculaire en différents termes à sens physique. Généralisée, cette méthode est équivalente à la méthode de la supermolécule au delà de l'approximation HF. Cette dernière illustre la théorie unifiée d'étude des interactions intermoléculaires à grandes et courtes distances, Elles incorpore exactement les échanges intermoléculaires. Mais son avantage le plus important par rapport à la méthode de la perturbation est la possibilité d'utiliser les programmes de calculs moléculaires déjà existants.

Cependant, alors que la méthode de la supermolécule est plus facile d'emploi au niveau SCF, la méthode de la perturbation est souvent préférée pour calculer l'énergie de dispersion. La comparaison entre la méthode de la supermolécule et la méthode de la perturbation a fait l'objet d'un certain nombre d'articles (49-51).

Comme nous l'avons remarqué au paragraphe précédent, l'énergie de perturbation de premier ordre est à peu près représentée par l'énergie de la première itération d'un calcul SCF partant des vecteurs des molécules isolées. L'énergie de délocalisation du traitement SCF représente à peu près l'énergie d'induction et de transfert de charge obtenue par la méthode de la perturbation.

Comme l'énergie de dispersion est plus facile à obtenir, tout au moins si l'on peut se satisfaire d'une valeur approchée (50) par la méthode de la perturbation plutôt que par le calcul de l'énergie de corrélation de la supermolécule, il est courant de coupler les deux méthodes en ajoutant à l'énergie SCF du supersystème l'énergie de dispersion obtenue par la méthode de la perturbation. **Notre option:** Nous avons opté pour la méthode de la supermolécule.

## II.6. L'ERREUR DE LA SUPERPOSITION DES BASES (B.S.S.E)

Tous les calculs ab-initio se font à partir de bases tronquées (réduites). Cette limitation de la taille des bases, inhérente à ce type de calculs théoriques, introduit inévitablement une erreur sur la valeur de l'énergie d'interaction intermoléculaire. Des difficultés surgissent dans la méthode de la supermolécule, même au niveau SCF, et viennent en grande part de ce que l'on appelle: "Erreur de superposition de base: Basis Set Superposition Error (BSSE)". Depuis les années soixante, les théoriciens de la chimie quantique ont pris conscience de ce phénomène indésirable, et ils ont proposé plusieurs approches pour définir et corriger la BSSE (52).

### II.6.1. La correction dite du contreponds "Counterpoise Method (CP)" de Boys et Bernardi (52/c)

La dénomination "erreur" de superposition des bases sous-entend "implicitement" l'idée que la grandeur de l'erreur est relativement petite en comparaison de l'énergie des molécules (dans le système). L'idée de départ de Boys et Bernardi était que l'erreur sur l'énergie d'interaction est très proche de l'erreur sur les énergies d'interaction intermoléculaire.

Lorsqu'on calcule l'énergie d'interaction intermoléculaire SCF entre deux molécules A et B par la relation:

$$\Delta E(A, B) = E(AB, a \cup b, R) - E(A, a, \infty) - E(B, b, \infty) \quad (9)$$

où les abréviations contenues dans chaque parenthèse désignent respectivement la molécule, la base utilisée, et la géométrie du complexe (le signe  $\infty$  signifie que la molécule en question est totalement isolée), nous n'utilisons pas la même base pour le calcul des énergies des molécules AB, A et B. Cette démarche constitue l'origine de l'erreur de la superposition des bases que nous expliquons de la façon suivante: lorsque nous évaluons l'énergie de la molécule AB avec la base  $a \cup b$ , la base  $b$  va servir à améliorer l'énergie de la molécule A au sein de AB, et inversement la base  $a$  pour la molécule B au sein de AB. Ainsi l'énergie de AB sera la somme des deux énergies améliorées de A et de B plus l'énergie d'interaction entre ces dernières.

## II.6.2. Factorisation de l'erreur de superposition des bases:

La méthode de Boys et Bernardi vise essentiellement à éliminer l'excès de stabilité de l'énergie d'interaction intermoléculaire dû à la superposition des bases des molécules interagissantes. Certains auteurs (52/e) avaient constaté que cette correction de la BSSE pourrait, lors de l'emploi de petites bases comme STO-3G par exemple, être surestimée et fournir ainsi des potentiels d'interaction exagérément répulsifs.

Pour surmonter cet obstacle et obtenir des résultats en meilleur accord avec l'expérience, Johanson et al (52/e) ont introduit un facteur de correction empirique (an empirical "correction factor") qu'ils ont représenté par  $f$ . A l'origine, cette idée avait été émise par Boys et Bernardi (52/c); et elle suggère que seules les orbitales vides de chaque molécule interagissante pourraient participer réellement à l'amélioration des orbitales moléculaires de l'autre molécule. Ainsi dans l'étude du complexe  $H_2O + H_2O$  avec la base minimale, chaque molécule d'eau possède sept orbitales moléculaires dont deux sont vides, et la correction énergétique par la méthode du contreponds (BSSE) complète serait multipliée par le facteur  $f = 2/7$  avant de l'ajouter à l'interaction "avant correction" (52/e).

Johanson et al, avaient pensé que la stabilité additionnelle, c'est à dire la BSSE, venait essentiellement de l'amélioration des orbitales du coeur ("1s" pour les systèmes  $HF + HF$ ,  $H_2O + H_2O$ ,  $HCN + HCN$ ) du monomère donneur d'électrons. L'étude ultérieure du système  $HF + HF$  (52/m) avait attribué la stabilité additionnelle à l'amélioration de l'orbitale  $3\sigma$  et non pas 1s de la molécule donneuse d'électrons.

Kolos (53) a étudié des complexes polaires  $H_2O + H_2O$ ,  $H_2O + F^-$  et  $H_2O + CH_4$  avec des bases minimales, il a confirmé que la BSSE vient principalement de la stabilité additionnelle de la molécule donneuse d'électrons. Cependant les résultats de Kolos démontrent bien l'impossibilité de prévoir quelles orbitales seront essentiellement à l'origine de la plus grande part de la BSSE. D'autres auteurs (52/(f, i), 54) ont démontré plus tard la carence et le manque de fondement de cette approche empirique "f" dans les calculs des énergies d'interaction intermoléculaire.

D'autres travaux (55) sur l'exemple de  $NH_3 + H_2$ ,  $CO + H_2$  et  $H_2 + H_2$ , montrent que, en bases DZP, les corrections de l'erreur de superposition des bases par la méthode de Boys et Bernardi ne sont pas surestimées. La justification de l'emploi d'un facteur  $f$  paraît donc sans fondement.

### II.6.3. Ordre de grandeur de la correction de la BSSE au niveau HF-SCF

Il est souvent admis que la valeur de la BSSE tend à décroître au fur et à mesure que la taille des bases utilisées dans la description des monomères interagissants augmente. Les résultats de Dykstra et al (56) sur le complexe HF + HF, et ceux de van Duijneveldt et al (57) sur le dimère  $H_2O + H_2O$  semblent bien confirmer la tendance mentionnée ci-dessus (voir tableau 1). L'étude de douze complexes différents avec des bases de petites tailles (minimales comme STO-2G, OLD\*, NEW\* et 4-31G) et de taille moyennes (6-31 G\* et 6-31G\*\*) avait permis à Sokalski et al (58) de constater que cette tendance se confirme parfaitement pour les complexes à énergie d'interaction élevée, mais qu'elle semble en défaut pour les sept complexes faibles (voir tableau 2).

Schwenke et Truhlar (59) ont étudié le complexe HF + HF avec trente quatre bases différentes, leur conclusion a été qu'il était très difficile de diminuer la valeur de la BSSE en augmentant la taille de la base. Nous savons, d'après les résultats de Kolos (53, 54), qu'un choix intelligent des bases pourra fortement minimiser la valeur de la BSSE (voir dans le tableau 2) les résultats des colonnes STO-3G, OLD et NEW, surtout dans la région du (des) minimum (a) du potentiel d'interaction.

Diercksen et Sadlej (60), ont confirmé la possibilité de minimiser la valeur de la BSSE par rapport à l'énergie d'interaction.

Ainsi, que la méthode de la BSSE de Boys et Bernardi sous-estime (53) ou surestime (56, 59, 61) la correction du potentiel d'interaction, il est évident que la réduction de la BSSE dans la région voulue de la surface signifie d'une part l'aptitude à éliminer la stabilité additionnelle, artificielle, accompagnant l'interaction, et d'autre part la possibilité que le potentiel d'interaction converge vers une meilleure description de la complexation (dans la limite de l'approche théorique adoptée).

Les différents exemples des tableaux (1 et 2) nous portent à croire que l'énergie d'interaction corrigée  $\Delta E + BSSE$  se montre moins sensible, par rapport aux variations de la base, que la valeur non-corrigée  $\Delta E$ . Cette remarque justifie bien l'utilité du recours à la correction de la BSSE lors de l'étude des complexations moléculaires (62). Kurdi et Kochanski (55/a) se sont attachés à étudier la correction de l'erreur de superposition des bases par la méthode de Boys et Bernardi en bases DZP, pour plusieurs systèmes. Ils ont

---

\* "OLD" et "NEW" sont des bases minimales adaptées aux interactions intermoléculaires.

montré qu'avec des bases DZP, cette correction ne surestime pas la BSSE, contrairement à une vieille croyance véhiculée dans la littérature depuis 1972 à la suite d'une comparaison incorrecte (52/e), à une époque où l'utilisation de très grandes bases restait encore très difficile. Cette idée fautive est malheureusement bien enracinée dans l'opinion. Un travail de van Duijneveld et al (63) renforce les conclusions de Kurdi.

### **Récapitulation concernant l'erreur de superposition des bases**

En terminant la discussion de la BSSE, nous rappelons que l'équation:

$$\Delta E = E(AB) - E(A) - E(B)$$

ne peut reproduire correctement l'énergie d'interaction que lorsque "chacun des termes de droite est évalué de manière cohérente, tant du point de vue méthodologique que de celui des bases". Dans la pratique, la première condition se réduit à satisfaire ce que nous avons appelé la condition dite de "size-consistency". La condition de cohérence de la base est intuitive: il faut utiliser la même base pour l'estimation de chacune des énergies  $E(AB)$ ,  $E(A)$ , et  $E(B)$ . Il est évident que la méthode de Boys et Bernardi garantit la seconde condition.

Un deuxième point important concerne la nature des orbitales (occupées ou virtuelles) contribuant à l'erreur de superposition des bases. Il est clair qu'il n'est pas possible, d'attribuer la BSSE aux seules orbitales de polarisation des atomes formant les molécules, ni même aux orbitales virtuelles moléculaires (64).

Il est à noter qu'une méthode conceptuellement différente de celle de Boys et Bernardi a été développée (65, 66), elle se nomme "Chemical Hamiltonian Approach CHA". Une comparaison (67/a) entre les deux méthodes montre que cette approche peut-être considérée comme l'ultime solution pour le problème de la BSSE des systèmes faiblement chargés. D'autres approches au problème de la BSSE ont été développées (67/b, 67/c, 67/d). Une évaluation critique de ces "méthodes" a fait l'objet d'une étude récente (67/e).

**Tableau1:** Effet de la base sur la BSSE ( les valeurs sont en Kcal/mole)

A) (HF) <sub>2</sub>							
Base:	4-31G	DZ	6-31G*	DZP	TZP	TZ2P	EBS(a)
$\Delta E(\text{SCF})$	-8.26	-6.55	-5.91	-4.29	-3.86	-3.48	-3.17
BSSE	2.07	0.63	1.57	0.48	0.23	0.14	0.04
$\Delta E(\text{SCF})+$	-6.19	-5.92	-4.34	-3.81	-3.63	-3.34	-3.13
BSSE							
(a): "EBS" = base étendue							
B) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>							
Base:	4-31G	DZP	DZP'	DZPP			
R(Å)(b)	2.90	3.01	3.04	3.05			
$\Delta E(\text{SCF})$	-8.07	-5.24	-5.27	-4.23			
BSSE	1.11	0.41	1.12	0.30			
$\Delta E(\text{SCF})+$	-6.96	-4.83	-4.15	-3.93			
BSSE							
(b) R: distance entre les deux atomes d'oxygène.							

**Tableau2:** Effet de la base sur la BSSE (les valeurs sont en Kcal/mole)

Système	Base	STO-3G (58)	OLD (52/e)	NEW (54)	4-31G (58)	6-31G* (58)	6-31G** (58)
H <sub>3</sub> N...HF R(NF)=2.77Å	ΔE(SCF)	-10.46	-14.23	-12.05	-16.07	-12.18	-12.02
	BSSE	4.74	2.35	2.00	1.41	0.89	0.89
	ΔE(SCF)+	-5.72	-11.88	-10.05	-14.66	-11.29	-11.13
	BSSE						
H <sub>2</sub> O...HF R(OH)=2.68Å	ΔE(SCF)	-7.95	-12.55	-9.95	-13.16	-9.22	-8.18
	BSSE	5.98	3.52	2.48	1.42	0.94	0.16
	ΔE(SCF)+	-1.97	-9.03	-7.47	-11.74	-8.28	-8.02
	BSSE						
H <sub>3</sub> N...HOH R(OH)=2.68Å	ΔE(SCF)	-5.54	-7.97	-6.66	-8.77	-6.48	-6.34
	BSSE	2.89	1.95	1.57	1.02	0.71	0.66
	ΔE(SCF)+	-2.65	-6.02	-5.09	-7.75	-5.77	-5.68
	BSSE						
H <sub>2</sub> O...HOH R(OO)=2.98Å	ΔE(SCF)	-5.11	-7.46	-6.06	-7.66	-5.57	-5.20
	BSSE	3.42	2.58	1.61	1.44	0.87	0.63
	ΔE(SCF)+	-1.69	-4.88	-4.45	-6.22	-4.70	-4.57
	BSSE						
HF...HF R(HF)=2.79Å	ΔE(SCF)	-4.36	-7.93	-5.31	-6.92	-5.73	-5.78
	BSSE	4.63	4.12	2.40	2.12	1.55	1.62
	ΔE(SCF)+	-0.27	-3.81	-2.91	-4.80	-4.18	-4.16
	BSSE						
HF...HOH R(HO)=3.10Å	ΔE(SCF)	-2.64	-4.70	-3.23	-5.15	-4.00	-4.02
	BSSE	1.90	2.24	1.03	1.74	1.38	1.41
	ΔE(SCF)+	-0.74	-2.46	-2.20	-3.41	-2.62	-2.61
	BSSE						
H <sub>3</sub> N...HNH <sub>2</sub> R(NN)=3.10Å	ΔE(SCF)	-2.73	-3.81	-3.06	-4.04	-2.93	-2.94
	BSSE	1.19	1.16	0.77	0.81	0.52	0.53
	ΔE(SCF)+	-1.54	-2.65	-2.29	-3.23	-2.41	-2.41
	BSSE						
H <sub>2</sub> O...HNH <sub>2</sub> R(OH)=3.43Å	ΔE(SCF)	-2.21	-3.70	-2.71	-3.88	-2.85	-2.89
	BSSE	0.98	1.49	0.71	1.22	0.85	0.93
	ΔE(SCF)+	-1.23	-2.21	-2.00	-2.66	-2.00	-1.96
	BSSE						

Système	Base	STO-3G (58)	OLD (52/e)	NEW (54)	4-31G (58)	6-31G* (58)	6-31G** (58)
HF...HNH <sub>2</sub> R(ON)=3.38Å	ΔE(SCF)	-1.48	-2.77	-1.74	-3.37	-2.64	-2.67
	BSSE	0.85	1.35	0.46	1.69	1.39	1.46
	ΔE(SCF)+ BSSE	-0.63	-1.42	-1.28	-1.68	-1.25	-1.21
H <sub>3</sub> N...HCH <sub>3</sub> R(NC)=4.02Å	ΔE(SCF)	-0.44			-0.10	-0.73	-0.78
	BSSE	0.23			0.73	0.48	0.51
	ΔE(SCF)+ BSSE	-0.21			-0.63	-0.25	-0.27
H <sub>2</sub> O...HCH <sub>3</sub>	ΔE(SCF)	-0.40			-1.05	-0.75	-0.85
	BSSE	0.33			0.91	0.69	0.77
	ΔE(SCF)+ BSSE	-0.07			-0.14	-0.06	-0.08
HF...HCH <sub>3</sub>	ΔE(SCF)	-0.10			-0.57	-0.51	-0.53
	BSSE	0.04			0.45	0.42	0.44
	ΔE(SCF)+ BSSE	-0.06			-0.12	-0.09	-0.09

## II.7. LES FORMULES ANALYTIQUES SIMPLES DU POTENTIEL INTERMOLECULAIRE

L'utilisation des méthodes de la chimie quantique reste limitée à des petits nombres de configurations géométriques de systèmes de taille moyenne. Aussi, l'utilisation de ces méthodes dans les études de dynamique moléculaire et de mécanique statistique est généralement impossible.

L'énergie totale d'interaction du système étudié est le plus souvent approchée par la somme des énergies d'interaction de couples d'éléments de ce système.

Les différentes contributions sont calculées par des formules analytiques simples. L'élaboration délicate de ces formules se fait en trois étapes. Au départ on recueille les informations théoriques ou expérimentales nécessaires (exemple: énergie d'interaction et distances intermoléculaires). Ensuite, on choisit le type de formule susceptible de reproduire de la meilleure façon possible les relations existantes entre ces informations (exemple: relation entre distances et énergies). La troisième étape consiste à déterminer les différentes inconnues (paramètres) de la formule par des méthodes d'interpolation (exemple: méthode des moindres-carrés). Suivant l'origine des informations utilisées, on distingue trois catégories de formules. La première est complètement empirique (68-71). Dans ce cas, l'interpolation ne se fait que sur des données expérimentales. La deuxième est du type ab-initio (72-75). Les inconnues de la formule sont déterminées alors à partir de résultats de calculs de chimie quantique. La dernière est semi-empirique et consiste à combiner les deux précédentes (75-79).

### II.7.1 Interaction entre deux molécules

Dans la méthode de distribution des fonctions nommée, aussi "Référence Interaction Site Model" RISM (80), le potentiel d'interaction entre deux molécules A et B est représenté par la somme des termes d'interaction entre atomes (type atome-atome).

$$U(A,B) = \sum_{\alpha}^A \sum_{\beta}^B u_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) \quad (9)$$

Outre la dépendance en  $r_{\alpha\beta}$ , la fonction  $u_{\alpha\beta}$  dépend aussi des propriétés physiques des deux atomes  $\alpha$  et  $\beta$ . En général chaque fonction  $u_{\alpha\beta}$  est composée de quatre termes: un terme électrostatique, un terme d'induction, un terme de répulsion et un terme de dispersion.

Le terme de transfert de charge est généralement négligé.  $U(A,B)$  peut-être décomposé de la même façon:

$$U(A, B) = U_{el}(A, B) + U_{ind}(A, B) + U_{rep}(A, B) + U_{disp}(A, B) \quad (10)$$

### 7.1.a. Terme électrostatique

Le potentiel électrostatique peut-être représenté par la formule (34)

$$U_{el}(A, B) = \sum_{\alpha}^A \sum_{\beta}^B \frac{q_{\alpha}^A q_{\beta}^B}{r_{\alpha\beta}} \quad (11)$$

$q_{\alpha}^A$  et  $q_{\beta}^B$  sont les charges effectives, respectivement, de l'atome  $\alpha$  dans la molécule A et l'atome  $\beta$  dans la molécule B. Ces charges effectives permettent de reproduire le potentiel électrostatique calculé à partir des développements multipolaires des distributions de charges des deux molécules (80).

### 7.1.b. Terme d'induction (dénommé polarisation dans réf.(80)).

Le potentiel d'induction mis en jeu lors de l'interaction entre deux molécules est égal à la somme des énergies de polarisation de toutes les liaisons (34).

$$U_{ind}(A, B) = -\frac{1}{2} \sum_u^A \bar{E}_u(A) * T_u(A) * \bar{E}_u(A) - \frac{1}{2} \sum_v^B \bar{E}_v(B) * T_v(B) * \bar{E}_v(B) \quad (12)$$

$T_u(A)$  est le tenseur de polarisabilité de la liaison u de la molécule A.  $\bar{E}_u(A)$  est le champ électrique créé au niveau de cette liaison par les atomes de la deuxième molécule. Le champ électrique est calculé au niveau du centre de charges de la liaison (81). Si, comme dans le cas de l'énergie électrostatique, la distribution est représentée par des charges atomiques effectives, on aura :

$$\bar{E}_u(A) = \sum_{\lambda}^B q_{\lambda}^B \frac{\bar{r}_{\lambda u}}{r_{\lambda u}^3} \quad (13)$$

$\bar{r}_{\lambda u}$  est le vecteur qui lie l'atome  $\lambda$  au centre de charge de la liaison u. De type liaison-atome ce genre de formules est assez largement utilisé (82-84). Dans le cas où  $\bar{E}_u(A)$  est calculé sur la totalité des molécules qui interagissent avec A, l'énergie d'induction ainsi déterminée du complexe étudié comprend aussi les effets à multi-corps (85-86). Pour des raisons de commodité de calculs, l'utilisation des formules du type atome-atome est plus intéressante. Ceci est possible en décomposant la polarisabilité de liaison en polarisabilités atomiques. Cependant, la formule reste similaire, il suffit de remplacer liaison par atome (34, 72, 88).

### 7.1.c. Termes de répulsion et de dispersion

Les seuls termes qui interviennent dans le cas des interactions entre systèmes non-polaires sont les énergies de dispersion et de répulsion (en

supposant que la contribution de transfert de charge est négligeable). Aussi, ils sont souvent groupés ensemble; le potentiel de Lennard-Jones (88) et le potentiel de Buckingham (89) sont très représentatifs de ces formules. L'énergie de dispersion est représentée en général par:  $C_6/R^6$ , le paramètre  $C_6$  étant négatif. Des développements jusqu'aux termes en  $R^{-10}$  sont également utilisés (90). En effet, les termes  $C_8/R^8$ , ou  $C_{10}/R^{10}$  peuvent être très importants dans la région d'équilibre et à courtes distances. Ils dépendent des orientations des systèmes interagissants. Le développement jusqu'au terme  $C_{10}/R^{10}$  surestime l'énergie de dispersion à courtes distances, d'où l'utilisation de fonctions d'amortissement ("Damping functions") (8). L'énergie de dispersion provient des polarisabilités de liaisons. Mais pour les mêmes raisons que dans le cas de l'énergie de polarisation, la plupart des formules utilisées l'évalue comme une interaction atome-atome. Il en est de même pour l'énergie de répulsion. Ce dernier terme est généralement représenté sous deux formes  $C_{12}/R^{12}$  et  $\exp(-bR)$ .

### II.7.2. Energie d'interaction intermoléculaire et ordre de grandeur

L'enthalpie moyenne de la dissociation d'une liaison chimique covalente ou ionique, est de l'ordre de 100 Kcal/mole. Parallèlement, l'énergie d'interaction intermoléculaire accompagnant la complexation ne représente qu'un dixième ou un centième de celle d'une liaison chimique ordinaire. Suivant la grandeur de l'énergie mise en jeu pendant la complexation entre deux espèces:  $A + B \rightarrow A \dots B$ , nous pouvons parler d'interaction intermoléculaire "forte" (complexe à liaison hydrogène, complexe de transfert de charge) ou "faible" (complexe de van der Waals). Il est démontré que l'énergie d'échange intermoléculaire joue un rôle considérable, autant dans les complexes à liaison hydrogène ou de transfert de charge que dans les complexes de van der Waals. Cependant, les critères énergétiques ne permettent pas toujours de classer un complexe dans tel ou tel type.

Les distances intermoléculaires de la complexation sont nettement supérieures à celles des liaisons chimiques ordinaires. Ainsi, les molécules et leurs associations se distinguent essentiellement par l'énergie et les distances intermoléculaires.

### II.7.3. Potentiel d'interaction et coordonnées nucléaires

Lorsque nous nous intéressons aux interactions intermoléculaires, nous pouvons supposer que l'approche mutuelle de deux molécules redistribue la

densité des charges électroniques de celles-ci; les liaisons et angles intramoléculaires restent inchangés.

L'application de cette approximation aboutit à ce qu'on appelle " Interaction Entre Molécules Rigides (Frozen Geometry Approach) " Il nous semble utile de noter que la quasi-totalité des calculs ab-initio en fait usage. En gelant les coordonnées intramoléculaires, nous réduisons très sensiblement le nombre de paramètres décrivant le potentiel d'interaction. Ce dernier dépendra tout simplement des paramètres: distances et angles nécessaires pour la définition des configurations interactionnelles.

Une configuration est une géométrie définie du complexe décrite par les coordonnées cartésiennes des noyaux composant le complexe suivant la complexité des deux espèces interagissantes.

**CHAPITRE III  
POTENTIEL D'INTERACTION ENTRE  
ESPECES CHARGEES**



### CHAPITRE III

## POTENTIEL D'INTERACTION ENTRE ESPECES CHARGÉES

Un grand progrès a été réalisé, ces dernières années, dans l'étude théorique des structures des solutions diluées avec l'utilisation de simulation par ordinateur (92-100). Néanmoins, seule une description très succincte du potentiel interionique d'une force moyenne à une dilution infinie dans des fluides polaires (101-104) est actuellement disponible. Le problème des simulations par ordinateur est compliqué par la nécessité des conditions limites utilisées conjointement avec les potentiels Coulombiens (95). Bien que les équations de Ornstein-Zernike-Like représentent des approximations pour des modèles de potentiel, l'état actuel des approximations est tel que nous n'avons pas de résultats quantitatifs pour des modèles réalistes.

Cependant plusieurs données qualitatives des corrélations (105-108) et potentiels de moyenne force (101, 102) pour des systèmes modélisables sont apparemment bien représentés et des méthodes de résolution convenables pour leur évaluation sont maintenant bien connues. Selon Pettitt et al (109), la fonction du potentiel interionique est de la forme Huggins-Mayer (110):

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r} + B_{ij} e^{-\frac{r}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (1)$$

où  $q_i$  est la charge de l'ion  $i$  à une distance  $r$  de l'ion  $j$  et  $B$ ,  $C$  et  $\rho$  sont des paramètres.

Utilisant les données de Fumi et Tosi (111), Pettitt et al ont obtenu les paramètres de Na-Na, Na-Cl et Cl-Cl à partir d'une solution de NaCl, les paramètres de K-K ont été obtenus à partir d'une solution de KCl et la solution de NaF a été utilisée pour obtenir ceux de F-F.

Dans le tableau 1, on présente les paramètres ion-ion de Huggins-Mayer à partir du travail de Fumi et Tosi (111), Ceux-ci peuvent être comparés avec les potentiels de Friedman et les paramètres de Gurney (112).

**Tableau 1:** Potentiels H-M généralisés ( réf. 109)

Sel		++	+-	--
LiCl	B	7,99 E -11	5,20 E -10	5,58 E -9
	$\rho$	0,342	0,342	0,317
	C	0,073 E -12	2,0 E -12	117 E-12
NaF	B	6,79 E-10	4,17 E-10	3,22 E-10
	$\rho$	0,317	0,330	0,330
	C	1,68 E- 12	4,5 E -12	17,6 E-9
NaCl	B	6,79 E -10	2,01 E - 9	5,58 E -9
	$\rho$	0,317	0,317	0,317
	C	1,68 E -12	11,2 E -12	117 E-12
KF	B	2,49 E -9	8,01 E -10	3,22 E-10
	$\rho$	0,337	0,338	0,330
	C	24,3 E -12	19,5 E -12	17,6 E -12
KCl	B	2,49 E -9	2,86 E -9	5,58 E -9
	$\rho$	0,337	0,337	0,317
	C	24,3 E - 12	48 E- 12	117 E-12

Les énergies sont en ergs et les distances en Å.

Selon W. Dietz et al (113), le potentiel interionique  $V_{\alpha\beta}(r)$  consiste en un premier terme Coulombien et un second terme décrivant les interactions et ne dépendant pas explicitement des charges.

$$V_{\alpha\beta}(r) = \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{r} + V'(r) \quad (2)$$

W. Dietz et al ont étudié une solution aqueuse de  $MgCl_2$  en faisant une simulation de dynamique moléculaire (MD). Dans cette simulation, les deux parties du potentiel  $V_{\alpha\beta}(r)$  et les forces qui leur sont correspondantes sont traitées de différentes manières. Pour la partie Coulombienne du potentiel, la méthode de la sommation d'Ewald est employée, la seconde partie du potentiel n'est prise en compte que si la distance entre les deux ions est plus petite que le rayon  $r_c$  (cut-off). Dans le tableau 2, on donne les potentiels ion-ion de Dietz et al (113).

**Tableau 2:** Potentiels employés dans la simulation MD pour une solution de  $\text{MgCl}_2$  ( $r$  (Å) et  $V$  ( $10^{-12}$  (ergs))).

$$\begin{aligned} V_{\text{MgMg}}(r) &= 92.27/r - 24.57/r^6 + 3.026 \cdot 10^4 \exp(-6.36 r) \\ V_{\text{MgCl}}(r) &= -46.14/r - 33.32/r^2 + 1968 \exp(-2.65 r) \\ V_{\text{ClCl}}(r) &= 23.07/r - 476,1/r^6 + 1.523 \cdot 10^4 \exp(-3.39 r) \end{aligned}$$

P. Bopp et al (114) ont étudié une solution aqueuse de NaCl. Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont décrits (115) comme des sphères de Lennard-Jones avec une charge élémentaire au centre. Les potentiels sont déduits des calculs ab-initio de Kistenmacher, Popkie et Clementi (116), le coefficient du terme Coulombien est simplement le produit des charges du modèle étudié. Les potentiels tels que calculés par P. Bopp et al (114) sont les suivants:

**Tableau 3:** Potentiels employés dans la simulation MD pour une solution de NaCl ( $r$  (Å) et  $V$  ( $10^{-12}$  (ergs))).

$$\begin{aligned} V_{\text{NaNa}}(r) &= 23,06/r + 2,375 \cdot 10^{-2} ((2,73/r)^{12} - (2,73/r)^6) \\ V_{\text{NaCl}}(r) &= -23,06/r + 1,133 \cdot 10^{-2} ((3,87/r)^{12} - (3,87/r)^6) \\ V_{\text{ClCl}}(r) &= 23,07/r + 1,115 \cdot 10^{-2} ((4,86/r)^{12} - (4,86/r)^6) \end{aligned}$$

Une étude similaire aux précédentes a été menée sur une solution aqueuse de  $\text{SrCl}_2$  (117), la différence d'avec les autres solutions est que  $\text{Sr}^{2+}$  avec ses 36 électrons est un ion plutôt grand du point de vue calculs de mécanique quantique. E. Spohr et al (117) ont abouti aux résultats suivants:

**Tableau 4:** Potentiels employés dans la simulation MD pour une solution de  $\text{SrCl}_2$  ( $r$  (Å) et  $V$  ( $10^{-12}$  (ergs))).

$$\begin{aligned} V_{\text{SrSr}}(r) &= 92,27/r - 0,999/r^2 + 0,4437 \exp(-0,617 r) \\ V_{\text{SrCl}}(r) &= -46,14/r - 22,75/r^2 + 1344 \exp(-2,14 r) \\ V_{\text{ClCl}}(r) &= 23,07/r - 476,1/r^6 + 15230 \exp(-3,39 r) \end{aligned}$$

Le seul travail concernant le système ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ) qui a retenu notre attention est celui de Weber et Stillinger (118); ils ont étudié les collisions de  $\text{H}_3\text{O}^+$  avec  $\text{HO}^-$  avec le modèle de polarisation (PM6). Ce modèle, rend compte de la structure moléculaire correcte, permet les vibrations qui se présentent, et permet aussi la dissociation moléculaire en fragments ioniques. L'aspect chimique le plus significatif de ce dernier point est que le modèle de polarisation (PM6) rend possible l'examen de la solvation protonique et du processus de transfert de charge dans la phase gazeuse et dans les solutions liquides.

Dans une configuration arbitraire des atomes d'oxygène et d'hydrogène, l'énergie potentielle  $\phi$  est calculée en deux parties (119):

$$\phi = \phi_{\text{pair}} + \phi_{\text{pol}} \quad (3).$$

La première partie comprend les interactions additives entre toutes les paires de particules présentes, et inclut les interactions coulombiennes de covalence et de répulsion de recouvrement. La seconde partie représente les interactions de dipole induit:

$$\phi_{\text{HH}}(r) = 332.1669/r$$

$$\begin{aligned} \phi_{\text{OH}}(r) = & (332.1669/r)[13.59449911 \exp(-4.050595693r) - 2] \\ & + 10 \exp[-3 (r - 1.6)^2] - 198.0722802(r-r_e) \exp[-16(r-r_e)^2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_{\text{OO}}(r) = & 1328/r + 24.779 \exp[-5.113(r-2.45)] \\ & + \frac{33.445}{1 + \exp[11.739(r - 2.49)]} + \frac{3.660}{1 + \exp[3.975(r - 3.771)]} \end{aligned}$$

$r_e = 0.9854 \text{ \AA}$  (longueur de liaison d'équilibre dans l'eau).

L'interaction de polarisation requiert un calcul self-consistant d'un moment dipolaire induit pour chacun des atomes d'oxygène.

$$\phi_{\text{pol}} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq 1} \frac{(U_1 * r_{1j}) q_j}{r_{1j}^3} [1 - L_0(r_{1j})]$$

$U_1$  est le dipole induit pour l'atome d'oxygène 1

$$L_0(r) = 1/2 [L_1(r) + L_2(r)]$$

$$\begin{aligned} L_1(r) = & [0.301(r^3 + 0.30)] \\ & + 0.4189697616 r^3 \exp[-5.685253959 (r - 0.9678133088)^2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_2(r) = & \exp(-3.160792364 r)[1 + 3.160792364 r \\ & + 4.995304184 r^2 - 24.59792968 r^3 + 30.71934979 r^4]. \end{aligned}$$

**CHAPITRE IV**  
**STRUCTURE DES IONS  $\text{H}_3\text{O}^+$  ET  $\text{HO}^-$**

## CHAPITRE IV

### STRUCTURE DES IONS $\text{H}_3\text{O}^+$ ET $\text{HO}^-$

Les propriétés des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  ont été une matière d'intérêt chimique de longue date (120-124).

#### IV.1. L'ION $\text{H}_3\text{O}^+$

C'est une espèce simple d'une importance fondamentale en chimie. Depuis que son existence a été postulée en 1907 (124), la structure de  $\text{H}_3\text{O}^+$  a été largement discutée (125-127).

Plusieurs données expérimentales sont disponibles sur les hydrates cristallins des acides forts (128) ou liquides (126, 129).

Parallèlement au travail expérimental, quelques études théoriques ont été menées pour essayer d'expliquer le comportement des systèmes  $(\text{H}_3\text{O}^+ (\text{H}_2\text{O})_n)$  (75, 130).

Hückel (131) a été le premier à étudier la mobilité "anormale" du proton hydrogène.

La durée de vie de  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans les solutions aqueuses a été estimée comme étant dix fois plus longue que la durée des vibrations moléculaires (132, 133). Des travaux expérimentaux (I.R. (134, 128/c), Raman (135, 128/f),  $^1\text{HRMN}$  (136, 128/b), R-X (137), Spectroscopie de masse (138)) indiquent la présence de l'ion hydronium à la fois dans les solutions et dans les phases solides. Plusieurs autres études théoriques ont été publiées, la plupart d'entre elles se basent sur des méthodes de mécanique quantique (19, 20, 125, 139-142, 143-162). Parmi celles-ci, seules quelques-unes utilisent des méthodes semi-empiriques (144-147), les autres utilisent des fonctions d'onde non-empiriques avec des jeux de bases ab-initio plus ou moins étendus ou des termes à un centre d'expansion (19, 20, 125, 139-142, 147-162).

A partir de tous ces calculs, il est maintenant admis, comme cela a été démontré dans la référence 144, que l'utilisation de bases ne contenant pas de fonctions de polarisation dans les traitements non-empiriques favorise la configuration plane de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , alors que la configuration la plus stable, avec une base contenant des fonctions de polarisation est pyramidale comme dans le cas des cristaux (163, 171). La différence d'énergie entre ces deux structures est petite: avec une base très étendue, les calculs de Rodwell et Radom (125) conduisent à une barrière d'inversion de 2,3 Kcal/mole. D'autres traitements

ab-initio (140, 156, 157) donnent des valeurs aux alentours de 1 - 1,5 Kcal/mole, la principale partie de cette barrière est obtenue au niveau SCF. La différence avec les résultats de Rodwell et Radom est due principalement aux effets de la base utilisée au niveau SCF. Dans un calcul plus exact (125), l'angle HOH est égal à 111,6°. A partir de cette valeur et de la faible barrière d'inversion, on peut envisager une grande flexibilité pour H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (163). Le tableau 1 résume les travaux de Radom et Rodwell (125).

**Tableau 1:** Structures optimisées et énergies des formes pyramidale (C<sub>3v</sub>) et plane (D<sub>3h</sub>) de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>\*

	Hartree-Fock	MP2	MP3
r(O-H) (C <sub>3v</sub> )	0,960	0,977	0,973
< HOH (C <sub>3v</sub> )	113,2	111,2	111,6
r(O-H) (D <sub>3h</sub> )	0,955	0,969	0,965
E (C <sub>3v</sub> )	-76,34503	-76,57987	-76,5857 9
E (D <sub>3h</sub> )	-76,34261	-76,57603	-76,58212
Barrière	1,5	2,4	2,3

\*Les longueurs de liaison sont données en Angstroms, les angles que forment les liaisons en degrés, les énergies totales en hartree et les énergies relatives (barrières) en Kcal/mole.

Diercksen et al (142), avec une base légèrement moins étendue, trouvent  $d_{O-H} = 0.972 \text{ \AA}$  et l'angle HOH = 113,55°. D'autres valeurs théoriques varient pour  $d_{O-H}$  de 0.944 à 0,982 Å et pour  $\theta = 102$  à 117°. Les bases utilisées, bien qu'étendues, ne sont cependant pas complètes, elles sont du type "double Zéta plus une fonction de polarisation": quatre fonctions s pour l'hydrogène, neuf fonctions s et cinq fonctions p pour l'oxygène. Ce sont les bases de Huzinaga (17) et contractées selon : 3-1, 5-2-1-1, 4-1, respectivement. Utilisant la géométrie proposée par Diercksen et al (142), et la base définie ci-dessus, l'énergie SCF est -76.322992 hartree (163).

**Tableau 2:** Energie de la forme pyramidale de  $H_3O^+$  selon Diercksen\*

	Hartree-Fock	Hartree-Fock
r(O-H)	0,972	0,972
<HOH	113,55	113,55
E	-76,322992	-76,329055667**

\*Les longueurs de liaisons sont données en Angstroms, les angles que forment les liaisons en degrés et les énergies totales en hartree.

\*\* C'est l'énergie que nous avons trouvé pour l'ion  $H_3O^+$  en utilisant la même géométrie proposée par Diercksen.

La meilleure structure plane est obtenue pour  $d_{O-H} = 0.965 \text{ \AA}$  (1,823244 u.a) et  $\theta = 120^\circ$ , donnant une énergie SCF égale à -76,320365 hartree. La différence d'énergie SCF entre les deux structures est égale à 1.643 Kcal/mole (0.0026 u.a), en accord avec les meilleures déterminations. La base définie et décrite auparavant donne pour la structure plane de  $H_3O^+$   $E_{SCF} = -76.291522$  (hartree) (163). La formation de  $H_3O^+$ , quand un proton se déplace le long de l'axe  $C_{2v}$  de la molécule  $H_2O$ , ne requiert pas de barrière d'énergie, l'énergie de stabilisation étant de 175 Kcal/mole.

Les charges portées par les atomes d'oxygène et d'hydrogène ont été calculées à l'aide de deux bases (164), les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

**Tableau 3:** Charges portées par H et O dans  $H_3O^+$  (164).

	STO-3 G	4-31 G	
H	+0.42	+0.58	+0.158 (a)
O	-0.26	-0.73	+0.445 (a)

(a) tirés de la ref. 86

Les polarisabilités obtenues à partir de la base décrite dans les références (17, 163) sont les suivantes:  $\alpha = 6.6$ ,  $\alpha_\pi = 5.4$ , et  $\alpha_{plan} = 7.2 \text{ u.a.}^3$  (165), alors que celles calculées par Guissani et al (86) sont:  $\alpha = 1.444$ ,  $\alpha_\pi = 3$ , et  $\alpha_{plan} = 17 \text{ \AA}^3$ .

## IV.2. L'ION HO<sup>-</sup>

Il est bien connu par les expérimentateurs et les théoriciens que l'étude des anions est très difficile (26).

Les expérimentateurs sont confrontés au problème de générer des espèces anioniques en grandes quantités, pour les observer en deçà du bruit de fond, et les théoriciens doivent utiliser des bases étendues. Le travail pionnier sur les anions de Lineberger et al (166) est remarquable, leur spectroscopie de photodétachement et spectrométrie photoélectronique des ions négatifs a modifié l'étude en phase gazeuse des ions négatifs. L'étude théorique des anions isolés a également réalisé un réel progrès, ces dernières années, ceci est dû en partie à Radom (167), qui a signalé qu'il n'était pas nécessaire, pour un anion, d'être lié (en considérant la dissociation en une espèce neutre et en un électron libre), au niveau SCF, pour prédire exactement un certain nombre de paramètres moléculaires. Comme exemple, Radom suggère que les structures des anions peuvent probablement être tout à fait bien déterminées au niveau SCF avec une base relativement modeste (4-31G).

Dans une série d'articles, Chandrasekhar, Schleyer et al (25, 168) ont développé deux bases split-valence avec des fonctions diffuses s et p nommées (4-31+G) et (3-21+G). Ces bases prédisent les géométries moléculaires anioniques. Cependant, ils n'ont pas considéré dans leur étude des paramètres moléculaires comme les fréquences vibrationnelles harmoniques, les moments dipolaires ou les intensités infra-rouge.

L'ion hydroxyde HO<sup>-</sup> (qui est formé avec l'ion hydronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, lors de la dissociation de l'eau) a été largement étudié dans de nombreux domaines de recherche, à cause de son comportement physique et chimique. Il joue un rôle important, en particulier dans plusieurs processus de transfert de proton (120) qui comprennent une large classe de systèmes biologiques (169). Il est à noter que l'ion HO<sup>-</sup> est instable, et son temps de vie est du même ordre de grandeur que celui de l'ion hydronium (170).

Des études expérimentales (122/b, 171, 172) et de mécanique quantique (153, 173) ont été menées, sur l'interaction de HO<sup>-</sup> avec une ou un petit nombre de molécules d'eau. Pour avoir des informations sur l'hydratation de l'ion hydroxyde, ses caractéristiques calorimétriques ont été mesurées (174). En particulier son coefficient B (qui mesure l'hydratation totale du soluté) (175. p113, 176), a été déterminé à partir de mesures viscosimétriques.

T.J. Lee et H.F. Schaefer (III) (26) ont entrepris une étude systématique d'anions moléculaires ( $\text{HO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  et  $\text{CH}_3^-$ ) dans l'approximation SCF, en utilisant des bases différentes. La plus petite de ces bases est une triple zeta (TZ) alors que la plus grande est appelée proche de la limite Hartree-Fock (near Hartree-Fock limit). Le tableau 4 représente les bases primitives 12s7p pour l'atome d'oxygène et 6s pour l'atome d'hydrogène de Van Duijneveld (32). Les dernières fonctions s et p sont les fonctions diffuses utilisées pour augmenter la base (les coefficients de contraction sont utilisés selon le schéma de contraction (12s7p/ 6s)  $\rightarrow$  (7s4p/ 3s), où il ya un maximum de flexibilité dans la région de valence.

**Tableau 4:** Base TZ (26).

Fonction	O		H	
	expt.	coef.	expt.	coef.
fonctions s	57134.230000	0.000099	82.636370	0.002006
	8526.183000	0.000770	12.409560	0.015345
	1929.083000	0.004064	2.823854	0.075577
	542.473900	0.016952	0.797670	0.256922
	176.045900	0.058127	0.258053	1.0
	63.321180	0.160039	0.089891	1.0
	24.614260	1.0	0.030155	1.0
	10.217490	1.0		
	4.383550	1.0		
	1.408205	1.0		
	0.548532	1.0		
	0.206187	1.0		
	0.078884	1.0		
fonctions p	114.863500	0.002266		
	26.876670	0.017192		
	8.320766	0.075343		
	2.972366	0.212776		
	1.128482	1.0		
	0.423603	1.0		
	0.150740	1.0		
0.055073	1.0			

Le tableau 5 représente la base primitive 13s8p, de van Duidjneveldt (32) pour l'atome d'oxygène, augmentée de fonctions diffuses, la primitive 8s de van Duidjneveldt pour l'atome d'hydrogène montre aussi une fonction diffuse, le schéma de contraction est le suivant (14s9p3d/ 9s2p) → (10s7p3d/ 7s2p) (26).

**Tableau 5:** Base proche Hartree-Fock (26).

Fonctions	O		H	
	expt.	coef.	expt.	coef.
fonctions s	105374.900000	0.000046	402.0099	0.000279
	15679.240000	0.000361	60.24196	0.002165
	3534.545000	0.001920	13.73217	0.011200
	987.365200	0.008206	3.904505	1.0
	315.978800	0.029725	1.282709	1.0
	111.654300	1.0	0.465544	1.0
	42.699450	1.0	0.181120	1.0
	17.395600	1.0	0.072791	1.0
	7.438309	1.0	0.028779	1.0
	3.222862	1.0		
	1.253877	1.0		
	0.495155	1.0		
	0.191665	1.0		
	0.074932	1.0		
	fonctions p	200.000000	0.000892	1.00
46.533370		0.007351	0.33	1.0
14.621810		0.034863		
5.313064		1.0		
2.102525		1.0		
0.850223		1.0		
0.337597		1.0		
0.128892		1.0		
0.050175	1.0			
fonctions d	2.250000	1.0		
	0.750000	1.0		
	0.250000	1.0		

Pour ce qui est de la longueur de la liaison entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène dans l'ion  $\text{OH}^-$ , plusieurs données sont disponibles. La longueur de la liaison expérimentale donnée par les tables (177) est  $r_{\text{OH}} = 0,984 \text{ \AA}$ . Ikuta (173) a optimisé la géométrie de  $\text{OH}^-$ , cette optimisation a été faite à l'aide de deux bases 6-31 G\* (178) et 6-31 G\* augmentée d'une fonction diffuse p sur l'atome d'oxygène ( $d_p(\text{O}) = 0.059$ ) (29), les valeurs qu'il trouve sont respectivement  $0.963 \text{ \AA}$  et  $0.956 \text{ \AA}$ . Le tableau 6 donne les longueurs de liaison en fonction de la base mise en jeu (26).

**Tableau 6:** Longueur de la liaison en fonction de la base

Paramètre moléculaire	TZ	TZ + diffuse	TZ +p (fct. de pol.)	TZ+2p +diffuse	Proche Hartree-Fock	Calcul SCF antérieur
$r_{\text{O-H}}$	0.968	0.967	0.948	0.943	0.944	0.943 (a)

(a) tiré de la référence (182), Les longueurs de liaison sont en  $\text{\AA}$ .

Une étude plus récente (186) donne les longueurs de la liaison O-H en fonction de bases.

**Tableau 7:** Géométries optimisées (a) (186).

Base	$\text{OH}^-$
RHF/6-31 + G**	0.947
RHF/6-311 ++ G**	0.945
MP2/6-31 + G**	0.969
MP2/6-31 ++ G**	0.965

a. les longueurs de liaison sont en  $\text{\AA}$ .

La valeur expérimentale pour la longueur de liaison de  $\text{OH}^-$  en phase gazeuse est égale à  $0.964 \text{ \AA}$  (187), alors que celle obtenue par Jonsson et al (188) est égale à  $0.98 \text{ \AA}$ .

En ce qui concerne l'énergie totale de l'ion  $\text{OH}^-$ , elle dépend de la base utilisée et de la longueur de la liaison. Le tableau 8 donne l'énergie de  $\text{OH}^-$  calculée avec différentes bases.

**Tableau 8:** Energie totale de OH<sup>-</sup> (unité: u.a) (tiré de la réf 173).

Base	E <sub>t</sub> (OH <sup>-</sup> )
6-31 G*	-75.3266
6-311 G** (a)	-75.3613
DZP + s (d)	-75.3669264
6-31 G* + p	-75.3755
6-311 G** + p (a)	-75.4057
[ 5s4p1d/ 3s1p] (b)	-75.4044
[5s4p1d / 3s1p] + (3s, 2p) (b)	-75.4052
[5s4p2d / 3s2p] (c)	-75.4069

- Les bases 6-311 G\*\* et 6-311 G\*\* + p (la même base augmentée d'une fonction diffuse p sur l'atome d'oxygène ( $d_p(O) = 0.059$ ) (198) sont tirées de la ref (179).
- [5s4p1d/ 3s1p] et [5s4p1d/ 3s1p] + (3s, 2p) ( la même base augmentée de fonctions gaussiennes diffuses) sont tirées des ref. 180 et 181.
- La base [5s4p2d/3s2p] est tirée des ref. 180 et 181.
- C'est une base du type double zéta plus une fonction de polarisation augmentée d'une fonction diffuse s sur l'atome d'oxygène ( $ds(O) = 0.0845$ ). C'est elle que nous avons utilisée dans nos calculs.

Le dernier tableau donne aussi les valeurs de l'énergie totale de OH<sup>-</sup> (en u.a) calculée avec différentes bases, ainsi que le moment dipolaire (en Debye).

**Tableau 9:** Tiré de la ref 26.

Base	Energie totale (u.a)	Moment dipolaire (D)
TZ	-75.38434	1.77
TZ + diffuse	-75.39388	1.83
TZ + p	-75.40398	1.52
TZ + 2p + diffuse	-75.41635	1.35
proche Hartree-Fock	-75.41667	1.39

Dans une autre étude, G.Andalaro et al (183) ont calculé l'énergie totale de OH<sup>-</sup> en utilisant une base de fonctions gaussiennes (184), ils l'ont trouvée égale à -76.3607 Hartree (avec une longueur de liaison O-H égale à 0.97 Å (185).

Quand aux charges portées par les ions oxygène et hydrogène, elles sont données par Z. Peng et al dans la ref. 186, elles sont égales à: +0.3167 pour l'hydrogène et -1.3167 pour l'oxygène. Guissani et al (86) utilisent dans leurs calculs -1.1 pour l'oxygène et +0.1 pour l'hydrogène, alors que G. Andalaro et al (183) trouvent -1.1021 pour l'oxygène +0.1021 pour l'hydrogène.

**CHAPITRE V**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**



# CHAPITRE V RESULTATS ET DISCUSSIONS

## V.I. DETAILS DES CALCULS

### V.I.1. Géométrie des monomères

#### 1.1. $\text{H}_3\text{O}^+$

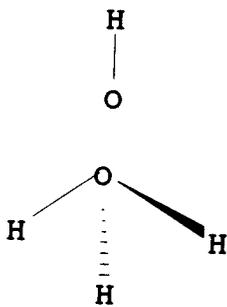
L'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  possède la structure pyramidale avec le groupe de symétrie  $C_{3v}$ . C'est la configuration la plus stable, obtenue avec des bases contenant des fonctions de polarisation. Nous avons utilisé la géométrie proposée par Diercksen et al (142), la longueur de la liaison O-H est égale à 0,972 Å et l'angle que forment les liaisons entre elles est égal à 113,55°.

#### 1.2. $\text{HO}^-$

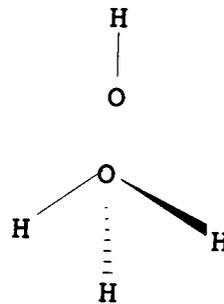
La longueur de la liaison O-H de l'ion hydroxyde est celle suggérée par des calculs de mécanique quantique (189), elle est égale à 0,963 Å.

### V.I.2. Configurations du dimère

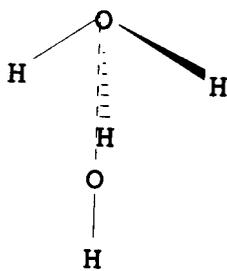
Les dix configurations types du dimère ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{HO}^-$ ) étudiées dans ce travail et leurs dénominations sont illustrées dans la figure 1.



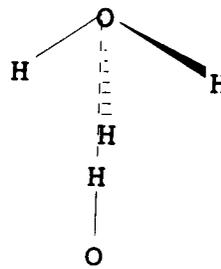
Configuration 1



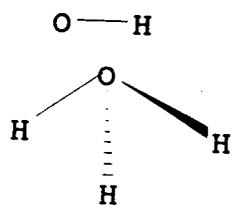
Configuration 2



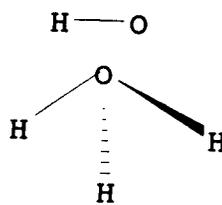
Configuration 3



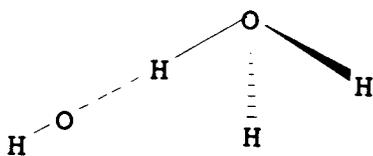
Configuration 4



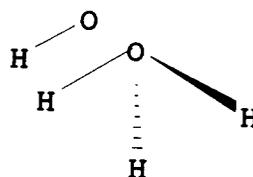
Configuration 5



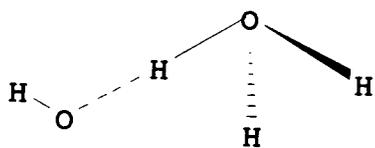
Configuration 6



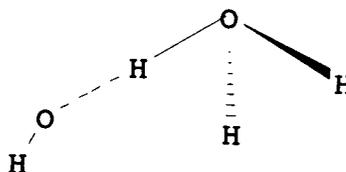
Configuration 7



Configuration 8



Configuration 9



Configuration 10

**Figure 1:** Configurations du dimère

Elles ont été choisies de façon à couvrir les différents types de rapprochement entre les deux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$ .

le choix des distances de rapprochement entre les deux ions, longues ou moyennes, n'englobe pas la région des minima des potentiels. Les distances entre les atomes des deux ions varient de 130 Å à 3 Å. Ainsi, nous pensons avoir un bon échantillon pour la mise au point d'un potentiel analytique d'interaction entre les deux ions.

### V.I.3. Description des bases

Les orbitales atomiques sont décrites par des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes centrées sur les noyaux. Nous donnons ici la description des bases que nous avons utilisées dans notre travail:

### 3.1. $\text{H}_3\text{O}^+$

On utilise les bases décrites dans la référence (190), la base de primitives comprend neuf fonctions s, cinq fonctions p et une fonction d sur l'atome d'oxygène (tableau 1), ainsi que quatre fonctions s et une fonction p pour l'atome d'hydrogène (tableau 2). les exposants des fonctions de polarisation sont  $\alpha_{d(o)} = 0,85$  et  $\alpha_{p(o)} = 1.00$ . Ces exposants sont optimisés de façon à donner la plus basse énergie SCF et une bonne description des propriétés physiques de l'ion isolé  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Avec cette base, nous obtenons une énergie SCF de - 76.3290556667 hartree pour l'ion isolé.

**Tableau 1:** Base pour l'atome d'oxygène (190)

N°	Type	Exposant	Coefficient de contraction
1	s	7817.000000	0.696783
	s	1176.000000	1.283546
	s	273.200000	2.053071
	s	81.170000	2.774011
	s	27.180000	3.017142
	s	3.414000	0.250972
2	s	9.532000	0.596006
	s	0.939800	0.718996
3	s	0.284600	0.277707
4	p	35.180000	2.391237
	p	7.904000	2.346229
	p	2.305000	1.597943
	p	0.717100	0.590123
5	p	0.213700	0.207107
6	d	0.850000	1.238490

**Tableau 2:** base de l'atome d'hydrogène (190).

N°	Type	Exposant	Coefficient de contraction
1	s	13.3615	0.214922
	s	2.0133	0.366067
	s	0.4538	0.423324
2	s	0.1233	0.182885
3	p	1.0000	1.425411

### 3.2. HO-

De même, pour l'ion HO<sup>-</sup>, on utilise des bases du type double zéta plus une fonction de polarisation (DZP). La base de l'atome d'oxygène est augmentée d'une fonction diffuse. La base de primitives comprend onze fonctions s, sept fonctions p et une fonction d pour l'atome d'oxygène (tableau 3), ainsi que six fonctions s et une fonction p pour l'atome d'hydrogène (tableau 4). Les exposants des fonctions de polarisation sont  $\alpha_{d(o)} = 1.00$  et  $\alpha_{p(H)} = 1.00$ . Ces deux bases nous ont été fournies par le professeur S. FORNILLI.

**Tableau 3:** Base pour l'atome d'oxygène

N°	Type	Exposant	Coefficient de contraction
1	s	31195.600000	0.000541
	s	4669.380000	0.004171
	s	1062.620000	0.021903
	s	301.426000	0.087284
	s	98.515300	0.287082
	s	35.460900	0.685555
2	s	13.617900	0.621352
	s	5.386180	0.415209
3	s	1.538730	0.248228
	s	0.605500	0.779586
4	s	0.220540	1.000000
	p	114.863000	0.003804
5	p	26.876700	0.028816
	p	8.320770	0.126398
	p	2.972370	0.357080
	p	1.128480	0.622162
	p	0.423600	0.728323
6	p	0.150740	0.336671
	d	1.000000	1.000000

**Tableau 4:** Base pour l'atome d'hydrogène.

N°	Type	Exposant	Coefficient de contraction
1	s	115.691000	0.000910
	s	17.373400	0.005442
	s	3.953400	0.031700
	s	1.116740	0.111320
	s	0.361270	0.155788
2	s	0.125850	1.000000
3	p	1.000000	1.000000

### 3.3. Détermination de l'exposant de la fonction diffuse

Le caractère indispensable des fonctions diffuses dans la base, lorsque le calcul est relatif à des espèces chargées négativement, n'est plus à démontrer. La fonction diffuse avec laquelle nous étendons la base de l'atome d'oxygène est du type s. L'évaluation des exposants des fonctions diffuses de type s, p et sp a fait l'objet de plusieurs études et quelques méthodes de calcul ont été proposées. Pour notre part, nous avons évalué cet exposant de trois manières différentes.

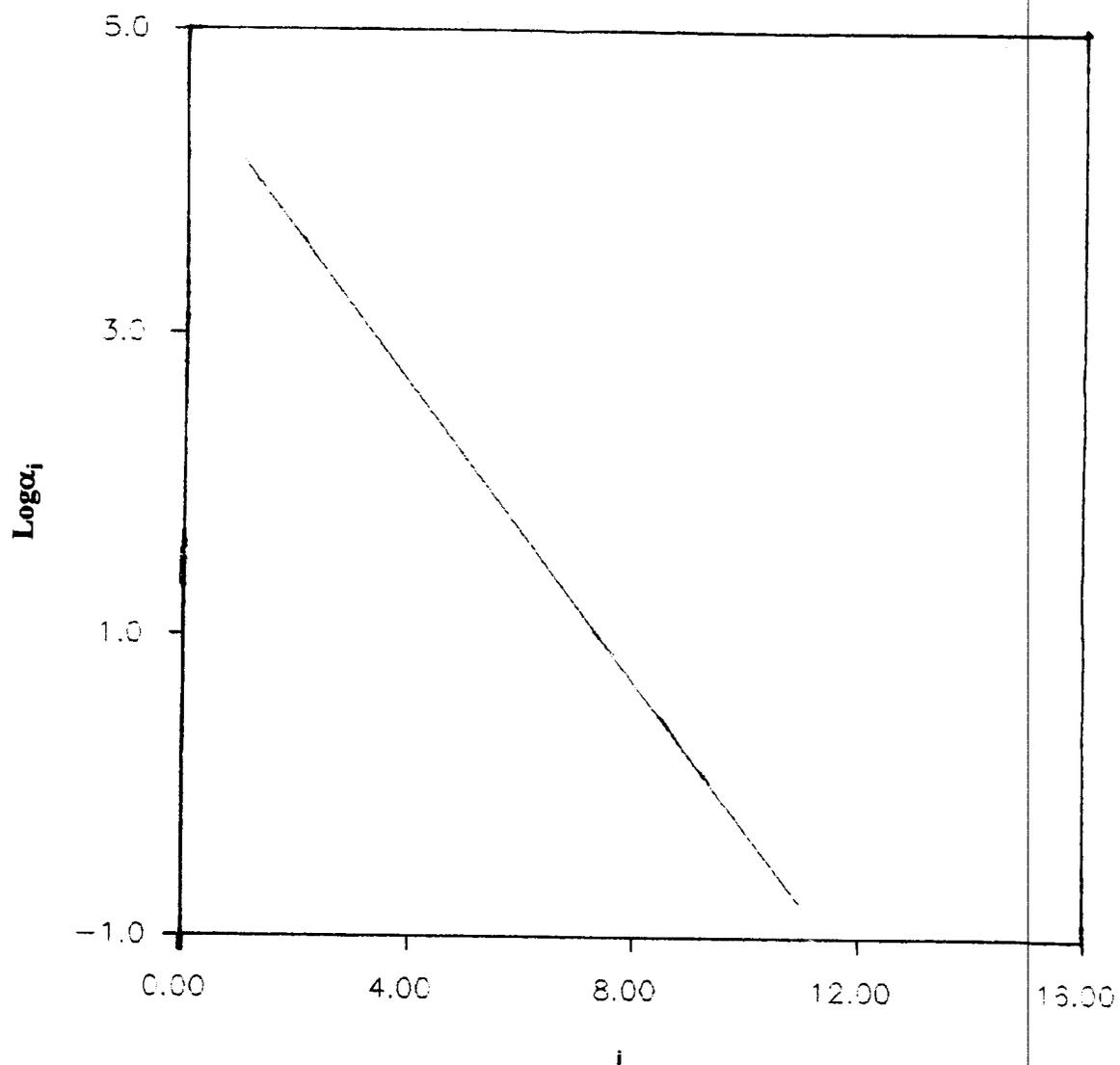
- La première qui est aussi la plus simple, utilisée par la plupart des quanto-chimistes, en élevant au carré, l'exposant de la dernière fonction s de la base de l'atome d'oxygène.

$$\alpha_{s(o)} = (0.22054)^2 = 0.048638$$

- La seconde méthode de calcul, est celle proposée par Raffenetti (31) et Ahlrichs (23). Le tableau 5 donne le nombre de fonctions non diffuses s et les exposants qui leur correspondent. La figure 2 représente la fonction  $\text{Log}\alpha_i = f(i)$ .

**Tableau 5**

i	$\alpha_i$	$\text{Log}\alpha_i$
1	31195.60000	4.4941
2	4669.38000	3.6692
3	1062.62000	3.0264
4	301.42600	2.4792
5	98.51530	1.9935
6	35.46090	1.5497
7	13.61790	1.1341
8	5.38618	0.7313
9	1.53873	0.1871
10	0.60550	-0.2179
11	0.22054	-0.6565



**Figure 2:**  $\text{Log} \alpha_i = f(i)$

Par extrapolation, nous obtenons  $\alpha_{s0} = 0.07526$ .

• La troisième méthode de calcul est proposée par Lee et al (26). Pour déterminer l'exposant d'une diffuse de symétrie donnée, ils utilisent les rapports entre les deux dernières paires de primitives de même symétrie.

$$\alpha_{s0} = \frac{1}{2} \left( \frac{0.22054}{0.6055} + \frac{0.6055}{1.5387} \right) \times 0.22054$$

$$\alpha_{s0} = 0.08355$$

Enfin, la littérature offre un certain nombre d'exposants de fonctions diffuses pour les atomes des seconde et troisième période. Notre choix s'est posé sur l'exposant de type sp proposé par Valiron et al (67/a), nous lui avons attribué le type s dans notre travail:  $\alpha_{s(0)} = 0.0845$ .

Dans tous les cas, le coefficient de contraction est égal à 1.00.

## V.II. RESULTATS ET DISCUSSIONS

### V.II.1. Comparaison entre les exposants de la fonction diffuse

Nous avons fait une étude comparative entre trois exposants ( $\alpha'_{s(o)} = 0.048638$ ,  $\alpha''_{s(o)} = 0.07526$  et  $\alpha'''_{s(o)} = 0.08450$ ), et ceci en faisant les calculs SCF pour la supermolécule ( $H_3O^+ + HO^-$ ) en utilisant pour l'atome d'oxygène appartenant à l'ion  $HO^-$ , la base donnée dans le tableau 3 augmentée d'une fonction diffuse  $s$  dont on change l'exposant à chaque fois. Ces calculs ont été menés pour les deux configurations notées 2 et 4. Les résultats sont présentés dans les tableaux (6-9). Il faut noter que le rôle de la fonction diffuse est de représenter le nuage électronique diffus de l'atome dans l'espace.

On note que l'énergie totale de l'ion isolé  $HO^-$  n'est pas la même quand on change l'exposant de la fonction diffuse. La valeur la plus stable est obtenue pour  $\alpha'''_{s(o)}$  (-75.3669264 hartree). On remarque que l'énergie de  $HO^-$  calculée avec le second exposant  $\alpha''_{s(o)}$  est proche de celle obtenue grâce au dernier exposant.

On constate aussi que l'énergie totale de l'ion  $H_3O^+$  bien qu'elle ne change pas de valeur aux grandes distances, se stabilise plus fortement avec le dernier exposant aux courtes distances. Il en est de même pour l'énergie totale de la supermolécule ( $H_3O^+ + HO^-$ ), puisque les valeurs les plus faibles sont obtenues lorsque l'exposant de la fonction diffuse est égal à  $\alpha'''_{s(o)}$ .

**Tableau 6:** Valeurs des énergies totales des ions isolés  $H_3O^+$  et  $HO^-$  déterminées pour les trois exposants ( $\alpha'_{s(o)} = 0.048638$ ,  $\alpha''_{s(o)} = 0.07526$  et  $\alpha'''_{s(o)} = 0.0845$ ) en fonction de la distance  $d$  pour la configuration 2

$d$ (Å)	$E_{H_3O^+}(\alpha')$ (hartree)	$E_{H_3O^+}(\alpha'')$ (hartree)	$E_{H_3O^+}(\alpha''')$ (hartree)	$E_{HO^-}(\alpha')$ (hartree)	$E_{HO^-}(\alpha'')$ (hartree)	$E_{HO^-}(\alpha''')$ (hartree)
8	-76.329054250	-76.329054250	-75.329054250	-75.349781397	-75.361322740	-75.366926414
7.5	-76.329054250	-76.329054250		-75.349781398	-75.361322740	
7	-76.329054250	-76.329054250	-76.329054250	-75.349781399	-75.361322740	-75.366926414
6.5	-76.329054254	-76.329054250		-75.349781406	-75.361322740	
6	-76.329054263	-76.329054256		-75.349781434	-75.361322745	
5.5	-76.329054300	-76.329054329		-75.349781662	-75.361322844	
5	-76.329054650	-76.329054896	-76.329054980	-75.349783946	-75.361323896	-75.366927750
4.5	-76.329056532	-76.329057350		-75.349799811	-75.361330745	
4	-76.329060411	-76.329061812	-76.329062438	-75.349870710	-75.361357631	-75.366960203
3			-76.329085305			-75.367083846

$d$ : est la distance séparant l'atome d'oxygène de l'ion  $H_3O^+$  et l'atome d'hydrogène de l'ion  $HO^-$ .

**Tableau 7:** Valeurs de l'énergie totale de la supermolécule, et de l'énergie d'interactions entre les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  déterminées pour les trois exposants en fonction de la distance  $d$  pour la configuration 2

$d$ (Å)	$E_T$ ( $\alpha'$ ) (hartree)	$E_T$ ( $\alpha''$ ) (hartree)	$E_T$ ( $\alpha'''$ ) (hartree)	$\Delta E_{\text{SCF}}$ ( $\alpha'$ ) (Kcal/mole)	$\Delta E_{\text{SCF}}$ ( $\alpha''$ ) (Kcal/mole)	$\Delta E_{\text{SCF}}$ ( $\alpha'''$ ) (Kcal/mole)
16	-151.70866894	-151.72028279	-151.725923245	-18.720094	-18.765591	-18.788619
15	-151.71044363	-151.72206695	-151.727712137	-19.833735	-19.885135	-19.911199
12.5	-151.71595954	-151.72761619		-23.294872	-23.367229	
10	-151.72378812	-151.73550365	-151.741195136	-28.207228	-28.316527	-28.371647
9.5	-151.72576383	-151.73749647		-29.446966	-29.567004	
9	-151.72791947	-151.73967187		-30.799608	-30.932045	
8.5	-151.73028055	-151.74205592		-32.281159	-32.428012	
8	-151.73287758	-151.74467988	-151.750414940	-33.910772	-34.074522	-34.156979
7.5	-151.73574739	-151.74758153		-35.711554	-35.895277	
7	-151.73893484	-151.75080696	-151.756577182	-37.711638	-37.919202	-38.023698
6.5	-151.74249503	-151.75441297		-39.945616	-40.181940	
6	-151.74649652	-151.75847042		-42.456488	-42.727939	
5.5	-151.75102567	-151.76306896		-45.298324	-45.613372	
5	-151.75619456	-151.76832520	-151.774227335	-48.540093	-48.910592	-49.097704
4.5	-151.76216039	-151.77439825		-52.272462	-52.715534	
4	-151.76916501	-151.78150903	-151.787545125	-56.620864	-57.157807	-57.429454
3			-151.805933232			-68.875875

**Tableau 8:** Voir notes du tableau 6 (configuration 4)

$d$ (Å)	$E_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ( $\alpha'$ ) (hartree)	$E_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ( $\alpha''$ ) (hartree)	$E_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ( $\alpha'''$ ) (hartree)	$E_{\text{HO}^-}$ ( $\alpha'$ ) (hartree)	$E_{\text{HO}^-}$ ( $\alpha''$ ) (hartree)	$E_{\text{HO}^-}$ ( $\alpha'''$ ) (hartree)
8	-76.329054250	-76.329054250	-76.329054250	-75.349781397	-75.361322740	-75.366926414
7.5	-76.329054250	-76.329054250	-76.329054250	-75.349781398	-75.361322740	-75.366926414
7	-76.329054252	-76.329054250	-76.329054250	-75.349781402	-75.361322740	-75.366926414
6.5	-76.329054257	-76.329054250		-75.349781416	-75.361322741	
6	-76.329054271	-76.329054258		-75.349781490	-75.361322772	
5.5	-76.329054322	-76.329054347		-75.349782213	-75.361323132	
5	-76.329054701	-76.329055056	-76.329055182	-75.349788218	-75.361325911	-75.366929916
4.5	-76.329056983	-76.329058524		-75.349822295	-75.361340175	
4	-76.329064524	-76.329068359	-76.329069799	-75.349954159	-75.361388525	-75.366988711
3.5	-76.329077520			-75.350313966		
3	-76.329022313		-76.329100329	-75.351102434		-75.367311980

**Tableau 9:** Voir notes du tableau 7 (configuration 4)

d (Å)	$E_T(\alpha')$ (hartree)	$E_T(\alpha'')$ (hartree)	$E_T(\alpha''')$ (hartree)	$\Delta E_{SCF}(\alpha')$ (Kcal/mole)	$\Delta E_{SCF}(\alpha'')$ (Kcal/mole)	$\Delta E_{SCF}(\alpha''')$ (Kcal/mole)
16	-151.71021931			-19.692933		
15	-151.71218932	-151.72382250	-151.729472678	-20.929094	-20.986726	-21.580636
12.5	-151.71839059	-151.73006418		-24.820334	-24.903318	
10	-151.72740175	-151.73914974	-151.744857477	-30.474742	-30.604411	31.234444
9.5	-151.72971589	-151.74148622		-31.926844	-32.070530	
9	-151.73225959	-151.74405609	-151.749788164	-33.522990	-33.683098	-33.763668
8.5	-151.73506851	-151.74689595		-35.285561	-35.465082	
8	-151.73818608	-151.75005046	-151.755816640	-37.241806	-37.444507	-38.111233
7.5	-151.74166572	-151.75357469		-39.425242	-39.655930	
7	-151.74557387	-151.75753738	-151.763353525	-41.877488	-42.142476	-42.840562
6.5	-151.74999429	-151.76202546		-44.651319	-44.958698	
6	-151.75503404	-151.76715075		-47.813656	-48.174741	
5.5	-151.76083271	-151.77306055		-51.451778	-51.882791	
5	-151.76758128	-151.77995827	-151.785984709	-55.682435	-56.208864	-56.473849
4.5	-151.77557199	-151.78814699		-60.673702	-61.336079	
4	-151.78530113	-151.79809247	-151.804373843	-66.691206	-67.540256	-67.966768
3.5	-151.79753166			-74.131782		
3	-151.81296964		-151.832049992	-83.314916		-85.111300

L'énergie totale d'interaction  $\Delta E_{SCF}$  entre les deux ions  $H_3O^+$  et  $HO^-$  suit le même comportement que les énergies citées auparavant, comparer pour une même configuration et une même distance séparant les deux ions, les valeurs des énergies. De plus si on calcule la différence entre les valeurs de l'exposant de la fonction diffuse

$$\alpha''' - \alpha'' = 9,24 \cdot 10^{-3} < \alpha'' - \alpha' = 2,66 \cdot 10^{-2} < \alpha''' - \alpha' = 3,586 \cdot 10^{-2}$$

on note pour l'ion isolé  $H_3O^+$

$$E_{H_3O^+}(\alpha''') - E_{H_3O^+}(\alpha'') < E_{H_3O^+}(\alpha'') - E_{H_3O^+}(\alpha') < E_{H_3O^+}(\alpha''') - E_{H_3O^+}(\alpha')$$

toutes les autres énergies déterminées suivent la même évolution. Par conséquent, nous avons choisi, pour le reste de nos calculs, d'utiliser le troisième exposant pour la fonction diffuse, celui-ci a la valeur la plus grande.

### V.II.2. Erreur de superposition des bases (BSSE)

Nous donnons, dans ce paragraphe, une étude de la BSSE évaluée en utilisant la méthode dite du contreponds de Boys et Bernardi (52/c). Avant d'entrer dans le détail des calculs, nous voulons attirer l'attention sur le fait que les complexations de type van der Waals, comme  $H_2 + H_2$ ,  $CO + H_2$ , et  $NH_3 + H_2$  (55/a) sont les plus touchées par la BSSE. Quand aux systèmes très polaires ou chargés, comme  $H_3O^+ + H_2O$ ,  $Ca^+ + H_2O$  et

$\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$  (55/a), la valeur de la BSSE devient de plus en plus faible en comparaison de l'énergie d'interaction intermoléculaire.

Nous groupons dans les tableaux (10-19) quelques résultats allant dans le sens de ce que nous venons d'avancer. Ces valeurs portent sur toutes les configurations du système ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ). Nous notons les valeurs de la distance  $d$  qui est la distance de séparation des deux ions, de la plus petite distance interatomique (ppd, parmi toutes les distances interatomiques nous choisissons la plus petite), les différentes énergies calculées, la BSSE et enfin la contribution en % de la BSSE, à l'énergie d'interaction, soit  $\lambda$  %.

La BSSE est calculée comme suit:

$$\text{BSSE} = [\text{E}(\text{SM}, \text{SCF}, \text{aUb}, \text{R}) - \text{E}(\text{A}, \text{SCF}, \text{a}) - \text{E}(\text{B}, \text{SCF}, \text{b})] - [\text{E}(\text{SM}, \text{SCF}, \text{aub}, \text{R}) - \text{E}(\text{A}, \text{SCF}, \text{aUb}, \text{R}) - \text{E}(\text{B}, \text{SCF}, \text{aUb}, \text{R})] \quad (1)$$

On remarque que la BSSE est nulle aux grandes distances  $d$ . Ceci s'explique par le fait qu'à ces distances, les énergies des ions interagissants sont égales à celles des ions isolés, et aussi que les deux ions sont trop éloignés l'un de l'autre pour qu'il y ait recouvrement entre leurs orbitales. La BSSE apparaît aux distances  $d$  moyennes, et son importance dépend de l'orientation des deux ions interagissants l'un par rapport à l'autre.

On constate que pour toute plus petite distance interatomique ppd du type  $\text{O}_{i1} - \text{O}_{i2}^*$  ou  $\text{H}_{i1} - \text{O}_{i2}$  (chacun des deux atomes appartient à un ion), la BSSE apparaît à une distance  $d = 7 \text{ \AA}$  (cas des configurations 1 et 3) et à  $8 \text{ \AA}$  (pour la configuration 7). Alors qu'elle apparaît à  $d = 5 \text{ \AA}$  pour toute ppd du type  $\text{O}_{i1} - \text{H}_{i2}$  et  $\text{H}_{i1} - \text{H}_{i2}$  (cas des configurations 2 et 4). On peut à partir de cette constatation, avancer l'hypothèse que les quatre atomes de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  ont le même comportement vis-à-vis des deux atomes qui forment l'ion  $\text{HO}^-$ .

La différence entre les distances, auxquelles apparaît la BSSE pour toutes les configurations étudiées, est due certainement au recouvrement entre les nuages électroniques des deux ions interagissants. Dans le paragraphe V.I.3.2., nous avons vu que les atomes de  $\text{HO}^-$  étaient décrits par des bases légèrement plus étendues que celles qui décrivent les atomes de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , de plus la base de l'oxygène de  $\text{HO}^-$  possède une fonction diffuse. Par conséquent, le nuage électronique de l'ion  $\text{HO}^-$  occupe un espace plus important du côté de l'oxygène que du côté de l'hydrogène et la charge négative est portée par l'oxygène. Ce recouvrement se fait d'autant plus rapidement que le rapprochement entre les deux ions se fait du côté de l'oxygène pour l'ion  $\text{HO}^-$ .

La différence entre les configurations 3 et 7, bien que le type de la ppd est le même, nous nous référons toujours à la différence entre la distance à laquelle apparaît la BSSE pour chacune des configurations:  $7 \text{ et } 8 \text{ \AA}$  respectivement, est due essentiellement à la nature du rapprochement entre les deux ions: dans la configuration 3, la pénétration se fait

\* $i_1$ : correspond à l'ion 1 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )

$i_2$ : correspond à l'ion 2 ( $\text{HO}^-$ )

le long de l'axe  $C_3$  qui est aussi l'axe de symétrie de l'ion  $H_3O^+$ , et donc par rapport aux trois hydrogènes formant l'ion, alors que dans le cas de la configuration 7, le recouvrement se fait le long de l'axe de deux liaisons (H-O de  $HO^-$  et H-O de  $H_3O^+$ ). Il est donc plus important dans ce dernier cas.

Le cas des configurations 5 et 6 est particulier puisque la ppd est du type  $O_{i1} - O_{i2}$  et  $O_{i1} - H_{i2}$  à la fois, et la BSSE apparaît à une distance  $d = 5 \text{ \AA}$ . Si on compare les configurations 5 et 6, on note que la différence entre elles réside dans la position des atomes de l'ion  $HO^-$  par rapport à la liaison O-H de l'ion  $H_3O^+$ , qui se trouve dans le plan  $xoz$ ; dans la configuration 5, c'est l'atome d'oxygène qui est dans le plan de la liaison, alors que pour la configuration 6, c'est l'atome d'hydrogène qui est dans le plan. Malgré cette différence, on constate que les valeurs de la BSSE et de  $\lambda$  sont pratiquement les mêmes pour les deux configurations.

De même pour la configuration 8, la ppd est du type  $O_{i1} - O_{i2}$  et  $H_{i1} - H_{i2}$  à la fois. La BSSE apparaît à  $8 \text{ \AA}$ , ceci est dû certainement au recouvrement entre les deux atomes d'oxygène.

Pour les configurations 9 et 10, on note que la différence entre les valeurs de  $\lambda$  sont très faibles. La ppd est du type  $H_{i1} - O_{i2}$  quand l'angle  $\beta$ ,  $\beta$  est l'angle  $H_{i1}O_{i2}H_{i2}$  est très grand ( de  $178^\circ$  à  $90^\circ$ ) et elle devient du type  $H_{i1} - H_{i2}$  quand  $\beta$  est inférieur à  $90^\circ$ .

En ce qui concerne les valeurs de la BSSE, on note qu'elles sont très faibles par rapport à l'énergie d'interaction et ce quelque soit la configuration étudiée, elles varient de  $10^{-9}$  à  $10^{-2}$  hartree ( $6 \cdot 10^{-7}$  à  $6 \text{ Kcal/mole}$ ). La valeur de la BSSE tend à augmenter quand diminue la distance  $d$ .

La contribution, en % de la BSSE, à l'énergie d'interaction, soit  $\lambda$  % varie dans le même sens que la BSSE, elle augmente quand diminue la distance séparant les deux ions.  $\lambda$  varie de  $10^{-5}$  à  $0,8 \%$ .

**Tableau 10:** Valeurs des énergies totales des deux ions isolés, de la supermolécule, de l'énergie d'interactions, de la BSSE et de  $\lambda$  en fonction de  $d$  pour la configuration 1

$d$ (Å)	ppd (Å)	$E(H_3O^+)$ (hartree)	$E(HO^-)$ (hartree)	$E(H_3O^+ - HO^-)$ (hartree)	$\Delta E_{SCF}$ (hartree)	BSSE (hartree)	$\lambda$ %
7	7	-76,329056695	-75,36669264174	-151,767698269	-0,0717151566	$1,0296 \cdot 10^{-6}$	$1,43567 \cdot 10^{-3}$
5	5	-76,3290585896	-75,3669308173	-151,793436254	-0,0974468471	$7,3241 \cdot 10^{-6}$	$7,51599 \cdot 10^{-3}$
4	4	-76,3290648102	-75,3669731496	-151,814366576	-0,1183286162	$5,587 \cdot 10^{-6}$	0,0472159
3,5	3,5	-76,3290730933	-75,3670424577	-151,828244163	-0,132128612	$1,314082 \cdot 10^{-4}$	0,0994546

$d$ : distance de séparation entre les deux atomes d'oxygène

ppd: dans ce cas, elle est du type  $O_{11} - O_{12}$

**Tableau 11:** Voir notes du tableau 10 (configuration 2)

$d$ (Å)	ppd (Å)	$E(H_3O^+)$ (hartree)	$E(HO^-)$ (hartree)	$E(H_3O^+ - HO^-)$ (hartree)	$\Delta E_{SCF}$ (hartree)	BSSE (hartree)	$\lambda$ %
5	5	-76,329054980	-75,366927750	-151,774227335	-0,078244605	$2,066 \cdot 10^{-6}$	$2,64037 \cdot 10^{-3}$
4	4	-76,329062438	-75,366960203	-151,787545125	-0,091522484	$4,1977 \cdot 10^{-5}$	$4,58652 \cdot 10^{-2}$
3	3	-76,329085305	-75,367083846	-151,805933232	-0,109764081	$1,8648710^{-4}$	0,1714258

$d$ : distance de séparation entre l'atome d'oxygène de l'ion  $H_3O^+$  et l'atome d'hydrogène de l'ion  $HO^-$ .

ppd: dans ce cas, elle est du type  $O_{11} - H_{12}$

**Tableau 12:** Voir notes du tableau 10 (configuration 3)

d (Å)	ppd (Å)	E(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E(HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> - HO <sup>-</sup> ) (hartree)	ΔE <sub>SCF</sub> (hartree)	BSSE (hartree)	λ %
7	6,77	-76,329054254	-75,366926420	-151,777369676	-0,081389002	10 <sup>-8</sup>	1,22866.10 <sup>-5</sup>
5	4,80	-76,329059274	-75,366936957	-151,812252669	-0,116256438	1,5567.10 <sup>-5</sup>	0,0133902
4	3,82	-76,329081173	-75,367072304	-151,843669326	-0,147515849	7,2813.10 <sup>-5</sup>	0,0493594
3	2,86	-76,329131339	-75,368538151	-151,895763672	-0,198094182	1,688826.10 <sup>-3</sup>	0,8525368

d: distance de séparation entre les deux atomes d'oxygène.

ppd: dans ce cas, elle est du type H<sub>11</sub> - O<sub>12</sub>

**Tableau 13:** Voir notes du tableau 10 (configuration 4)

d (Å)	ppd (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E (HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> - HO <sup>-</sup> ) (hartree)	ΔE <sub>SCF</sub> (hartree)	BSSE (hartree)	λ %
5	4,803	-76,329055182	-75,366929916	-151,785984709	-0,089999611	4,434.10 <sup>-6</sup>	4,92668.10 <sup>-3</sup>
4	3,827	-76,329069799	-75,366988711	-151,804373843	-0,108315333	7,7846.10 <sup>-5</sup>	0,0718698
3	2,867	-76,329100329	-75,367311980	-151,832049992	-0,135637683	4,31645.10 <sup>-4</sup>	0,3182337

d: distance de séparation entre l'atome d'oxygène de l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et l'atome d'hydrogène de l'ion HO<sup>-</sup>.

ppd: dans ce cas, elle est du type H<sub>11</sub> - H<sub>12</sub>

**Tableau 14:** Voir notes du tableau 10 (configuration 5)

d (Å)	ppd (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E (HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> - HO <sup>-</sup> ) (hartree)	ΔE <sub>SCF</sub> (hartree)	BSSE (hartree)	λ %
5	5,023	-76,3290576204	-75,366932658	-151,7902100703	-0,0942197919	8,1956.10 <sup>-6</sup>	8,69836.10 <sup>-3</sup>
4	4,029	-76,3290639096	-75,3671821482	-151,8103035960	-0,1140575382	2,63975.10 <sup>-4</sup>	0,2314402
3,5	3,533	-76,3290741453	-75,3680090085	-151,824567699	-0,1274845452	1,101071.10 <sup>-3</sup>	0,8636901

d: distance de séparation entre l'atome d'oxygène de l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et le milieu de la liaison O-H de l'ion HO<sup>-</sup>.

ppd: c'est la plus petite distance interatomique, dans ce cas, elle est du type O<sub>11</sub>-H<sub>12</sub> et O<sub>11</sub>-O<sub>12</sub>

59

**Tableau 15:** Voir notes du tableau 10 (configuration 6)

d (Å)	ppd (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E (HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E <sub>T</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> - HO <sup>-</sup> ) (hartree)	ΔE <sub>SCF</sub> (hartree)	BSSE (hartree)	λ %
5	5,023	-76,3290576198	-75,3669326521	-151,79021083	-0,0942205581	8,1891.10 <sup>-6</sup>	8,69141.10 <sup>-3</sup>
4,5	4,525	-76,3290596116	-75,3669729412	-151,799193636	-0,1031610832	5,047.10 <sup>-5</sup>	0,0489234
4	4,029	-76,3290639191	-75,3671822853	-151,810305581	-0,1140593766	2,641216.10 <sup>-4</sup>	0,2315649
3,5	3,533	-76,3290741642	-75,3680104558	-151,824568345	-0,127483725	1,1025332.10 <sup>-3</sup>	0,8648424
3	3,038	-76,3290944476	-75,3704532997	-151,842321134	-0,1427733867	3,5656645.10 <sup>-3</sup>	2,4974291

d: distance de séparation entre l'atome d'oxygène de l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et le milieu de la liaison O-H de l'ion HO<sup>-</sup>.

ppd: dans ce cas, elle est du type O<sub>11</sub> - H<sub>12</sub> et O<sub>11</sub> - O<sub>12</sub>

**Tableau 16:** Voir notes du tableau 10 (configuration 7)

d (Å)	ppd (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E (HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E <sub>T</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> - HO <sup>-</sup> ) (hartree)	Δ <sub>ESCF</sub> (hartree)	BSSE (hartree)	λ %
8	7,028	-76,3290556691	-75,3669264750	-151,765342438	-0,0693603514	1,40.10 <sup>-8</sup>	2,01844.10 <sup>-5</sup>
5	4,028	-76,3290560601	-75,36696231	-151,811815362	-0,1157969919	3,624.10 <sup>-5</sup>	0,0312961
4,5	3,528	-76,32905662	-75,3669902786	-151,827029438	-0,1309825394	6,47685.10 <sup>-5</sup>	0,0494482
4	3,028	-76,3290577167	-75,3670134507	-151,847271257	-0,1512000896	8,90373.10 <sup>-5</sup>	0,058887
3,5	2,528	-76,3290604096	-75,3670486894	-151,875099164	-0,178990065	1,269689.10 <sup>-4</sup>	0,0709362
3	2,028	-76,3290687275	-75,3672164377	-151,913962626	-0,2176774608	3,030351.10 <sup>-4</sup>	0,1392128

d: distance de séparation entre l'atome d'hydrogène de l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et l'atome d'oxygène de l'ion HO<sup>-</sup>.  
ppd: dans ce cas, elle est du type H<sub>11</sub> - O<sub>12</sub>

**Tableau 17:** Voir notes du tableau 10 (configuration 8)

d (Å)	ppd (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E (HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E <sub>T</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> - HO <sup>-</sup> ) (hartree)	Δ <sub>ESCF</sub> (hartree)	BSSE (hartree)	λ %
8	7,166	-76,3290556681	-75,3669264165	-151,764893068	-0,0689109834	1,5.10 <sup>-9</sup>	2,17672.10 <sup>-6</sup>
5	4,166	-76,3290626919	-75,3671036063	-151,808016342	-0,1118500438	1,842151.10 <sup>-4</sup>	0,1646983
4,5	3,666	-76,3290724506	-75,3677200013	-151,82173216	-0,1249397081	8,103688.10 <sup>-4</sup>	0,6486079
4	3,166	-76,329083052	-75,369664095	-151,839173739	-0,140426592	2,7650639.10 <sup>-3</sup>	1,9690471
3,5	2,666	-76,3292218283	-75,3736975633	-151,857170678	-0,1542512864	6,9373085.10 <sup>-3</sup>	4,4974068
3	2,166	-76,3297202655	-75,3785984733	-151,855417375	-0,1470986362	0,0123366557	8,3866196

d: distance de séparation entre le milieu d'une liaison O-H de l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et le milieu de la liaison O-H de l'ion HO<sup>-</sup>.  
ppd: dans ce cas, elle est du type O<sub>11</sub> - O<sub>12</sub> et H<sub>11</sub> - H<sub>12</sub>

**Tableau 18:** Valeurs des énergies totales des deux ions isolés, de la supermolécule, de l'énergie d'interactions, de la BSSE et de  $\lambda$  en fonction de l'angle  $\beta$  pour la configuration 9.

$\beta$ (°)	ppd (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	E (OH <sup>-</sup> )	E <sub>T</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ... OH <sup>-</sup> )	$\Delta E_{\text{SCF}}$	BSSE	$\lambda$ %
178	4,028	-76,3290560604	-75,3669625538	-151,811819864	-0,1158012498	3,6484.10 <sup>-5</sup>	0.0315057
150	4,028	-76,3290560578	-75,3670111929	-151,811870943	-0,1158036923	8,51206.10 <sup>-5</sup>	0.0735042
145	4,028	-76,3290560569	-75,3670266049	-151,811853347	-0,1157706852	1,005317.10 <sup>-4</sup>	0.0868369
140	4,028	-76,3290560558	-75,3670430446	-151,81181613	-0,1157170296	1,169703.10 <sup>-4</sup>	0.1010829
135	4,028	-76,3290560545	-75,3670600448	-151,811754075	-0,1156379757	1,339692.10 <sup>-4</sup>	0.1158502
120	4,028	-76,3290560502	-75,3671098764	-151,811370455	-0,1152045284	1,837965.10 <sup>-4</sup>	0.1595393
100	4,028	-76,3290560456	-75,367160198	-151,810278711	-0,1140624674	2,341135.10 <sup>-4</sup>	0.2052501
90	4,028	-76,3290560457	-75,367174904	-151,809472424	-0,1132414743	2,488196.10 <sup>-4</sup>	0.2197247
70	3,902	-76,3290560497	-75,3671828105	-151,807554738	-0,1113158778	2,567301.10 <sup>-4</sup>	0.2306322
45	3,415	-76,3290560177	-75,3671503055	-151,805238373	-0,1090320498	2,241931.10 <sup>-4</sup>	0.2056211
30	3,230	-76,3290559998	-75,3671070864	-151,80426182	-0,1080987338	1,809561.10 <sup>-4</sup>	0.1673989

$\beta$ : angle H<sub>11</sub>O<sub>12</sub>H<sub>11</sub>

ppd: elle est du type H<sub>11</sub>-O<sub>12</sub> pour 90° <  $\beta$  < 178° et du type H<sub>11</sub>-H<sub>12</sub> pour  $\beta$  < 90°

**Tableau 19:** voir notes du tableau 18 (configuration 10)

$\beta$ (°)	ppd (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	E (OH <sup>-</sup> )	E <sub>T</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ... OH <sup>-</sup> )	$\Delta E_{SCF}$	BSSE	$\lambda$ %
178	4,028	-76,3290560604	-75,3669625455	-151,81181123	-0,1157926241	3,64758.10 <sup>-5</sup>	0,0315009
150	4,028	-76,3290560529	-75,3670110845	-151,811724225	-0,1156570876	8,50073.10 <sup>-5</sup>	0,0734994
145	4,028	-76,3290560492	-75,3670264869	-151,811675988	-0,1155934519	1,00406.10 <sup>-4</sup>	0,0868612
140	4,028	-76,3290560443	-75,3670429204	-151,811606041	-0,1155070763	1,168346.10 <sup>-4</sup>	0,1011492
135	4,028	-76,329056038	-75,3670599176	-151,811509357	-0,1153934014	1,338255.10 <sup>-4</sup>	0,1159732
120	4,028	-76,3290560087	-75,3671095785	-151,8110146	-0,1148490128	1,834571.10 <sup>-4</sup>	0,1597376
100	4,028	-76,3290559543	-75,3671601102	-151,809784064	-0,1135679995	2,339344.10 <sup>-4</sup>	0,2059861
90	4,028	-76,3290559463	-75,3671748188	-151,808936001	-0,1127052359	2,48635.10 <sup>-4</sup>	0,2206065
70	3,902	-76,3290561375	-75,3671826619	-151,806991954	-0,1107531546	2,566693.10 <sup>-4</sup>	0,2317488
45	3,415	-76,3290570366	-75,3671500459	-151,804824396	-0,1086173135	2,249524.10 <sup>-4</sup>	0,2071055
30	3,230	-76,3290575062	-75,3671068836	-151,803994438	-0,1078300482	1,822597.10 <sup>-4</sup>	0,1690242

$\beta$ : angle H<sub>11</sub>O<sub>12</sub>H<sub>11</sub>

ppd: elle est du type H<sub>11</sub>-O<sub>12</sub> pour 90° <  $\beta$  < 178° et du type H<sub>11</sub>-H<sub>12</sub> pour  $\beta$  < 90°

### V.II.3. Energie SCF d'interactions

Les ions ou systèmes  $H_3O^+$ ,  $HO^-$ ,  $H_3O^+ \dots HO^-$  sont des systèmes quantiques à couches électroniques complètes (systèmes fermés). La fonction d'onde (SCF) "self consistent field" et l'énergie électronique de chaque ion sont évaluées par la méthode conventionnelle de Roothaan. "SCF.MO.LCAO". Nous adoptons les restrictions de symétrie et d'équivalence sur la fonction d'onde de chaque système quantique.

Dans ce paragraphe, nous étudions l'énergie  $\Delta E_{SCF}$  d'interaction entre les deux ions  $H_3O^+$  et  $HO^-$ , déterminée par la méthode de la supermolécule au niveau SCF. Les différents calculs de ce travail, ont été réalisés à l'aide des programmes Hondo-7 (191) (pour les configurations 2, 3 et 4) et Gaussian (configurations 1, 5-10).  $\Delta E_{SCF}$  est déterminée par soustraction de la somme des énergies SCF des deux ions isolés de l'énergie SCF de la supermolécule ( $H_3O^+ \dots HO^-$ ). Les calculs SCF de la supermolécule fait par le programme Hondo, ont pour vecteurs d'essai les vecteurs SCF des ions isolés. La soustraction de la somme des énergies SCF des ions isolés de l'énergie obtenue à la première itération du calcul SCF de la supermolécule donne  $\Delta E_1$ .  $\Delta E_1$  correspond à l'énergie d'interaction au premier ordre de la méthode de la perturbation.

#### 3.1 Les composantes de l'énergie d'interaction intermoléculaire dans l'approximation HF.SCF

Pour mieux comprendre le phénomène de complexation, les théoriciens ont proposé quelques modèles théoriques de décomposition de l'énergie d'interaction intermoléculaire (47/a, 62, 192). Il est utile de rappeler que les différentes composantes de l'énergie d'interaction ne sont pas des observables physiques et que l'énergie d'interaction elle-même est indirectement mesurable.

Il faut dire que dans le cas de systèmes de molécules non polaires (ou peu polaires), c'est l'énergie de dispersion qui assure l'essentiel de la stabilité des configurations, bien que les configurations les plus stables soient souvent prédites par la contribution électrostatique seule. Notre système étant composé de deux entités chargées, l'énergie de dispersion n'est alors pas prise en considération.

L'énergie obtenue à la première itération du calcul permet de décomposer l'énergie d'interaction intermoléculaire en deux composantes:

$$\Delta E_{SCF} = \Delta E_1 + \Delta E_2$$

La première correspondant aux contributions électrostatiques et d'échange, la seconde à l'énergie d'induction et de transfert de charge. Nous avons calculé l'énergie d'interaction à la première itération pour les configurations 2, 3 et 4, les résultats sont dressés dans les tableaux (20-22). On constate que les valeurs de  $E_1$  sont très proches de celles de l'énergie totale de la supermolécule. La comparaison entre  $\Delta E_1$  et  $\Delta E_{SCF}$  permet de confirmer la très forte contribution du terme électrostatique, ceci était prévisible puisque l'interaction a lieu entre deux ions de charges opposées.

**Tableau 20:** Energie de première itération et énergie SCF d'interaction pour la configuration 1

d (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E(HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E <sub>iter</sub> (hartree)	ΔE <sub>1</sub> (Kcal/mole)	E <sub>T</sub> (hartree)	ΔE <sub>scf</sub> (Kcal/mole)	ΔE <sub>2</sub> (Kcal/mole)
16	-76,329054250	-75,366926414	-151,725916856	-18,784666	-151,725923245	-18,788619	-4,01593.10 <sup>-3</sup>
15	-76,329054250	-75,366926414	-151,727703972	-19,906054	-151,727712137	-19,911199	-5,14541.10 <sup>-3</sup>
10	-76,329054250	-75,366926414	-151,741159012	-28,348931	-151,741195136	-28,371647	-0,0226523
8	-76,329054250	-75,366926414	-151,750335457	-34,107093	-151,750414940	-34,156979	-0,0498854
7	-76,329054250	-75,366926414	-151,756451416	-37,944760	-151,756577182	-38,023698	-0,0789382
5	-76,329054980	-75,366927750	-151,773847532	-48,859383	-151,774227335	-49,097704	-0,2383207
4	-76,329062438	-75,366960203	-151,786774230	-56,945721	-151,787545125	-57,429454	-0,483732
3	-76,329085305	-75,367083846	-151,804205895	-67,791886	-151,805933232	-68,875875	-1,0839262

24

**Tableau 21:** Voir notes du tableau 20 (configuration 3)

d (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E(HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E <sub>iter</sub> (hartree)	ΔE <sub>1</sub> (Kcal/mole)	E <sub>T</sub> (hartree)	ΔE <sub>scf</sub> (Kcal/mole)	ΔE <sub>2</sub> (Kcal/mole)
8	-76,329054250	-75,366926414	-151,766547536	-44,280024	-151,766679123	-44,362602	-0,0825777
5	-76,329059274	-75,366936957	-151,811408254	-72,419876	-151,812252669	-72,949728	-0,5298521
4	-76,329081173	-75,367072304	-151,841481608	-91,191929	-151,843669326	-92,564689	-1,3727595

**Tableau 22:** Voir notes du tableau 20 (configuration 4)

$d$ (Å)	$E$ ( $H_3O^+$ ) (hartree)	$E$ ( $HO^-$ ) (hartree)	$E_{iter}$ (hartree)	$\Delta E_1$ (Kcal/mole)	$E_T$ (hartree)	$\Delta E_{scf}$ (Kcal/mole)	$\Delta E_2$ (Kcal/mole)
15	-76,329054250	-75,366926414	-151,729462936	-21,009808	-151,729472678	-21,580636	-0,570828
10	-76,329054250	-75,366926414	-151,744810526	-30,640274	-151,744857477	-31,234444	-0,5941702
8	-76,329054250	-75,366926414	-151,755706384	-37,477279	-151,755816640	-38,111233	-0,6339536
7	-76,329054250	-75,366926414	-151,763170877	-42,161179	-151,763353525	-42,840562	-0,679383
5	-76,329055182	-75,366929916	-151,785341894	-56,070498	-151,785984709	-56,473849	-0,4034133
4	-76,329069799	-75,366988711	-151,802823056	-66,993656	-151,804373843	-67,966768	-0,9731115
3	-76,329100329	-75,367311980	-151,827848470	-82,474901	-151,832049992	-85,1113	-2,6363994

On remarque aussi que les valeurs de  $\Delta E_2$  sont faibles, et par conséquent, le terme d'induction n'a pas une grande influence sur l'énergie d'interaction.

### 3.2. Energie SCF totale d'interaction entre $H_3O^+$ et $HO^-$

Les interactions entre les ions  $H_3O^+$  et  $HO^-$ , permettent d'étudier l'énergie d'interaction  $\Delta E_{scf}$  entre les deux entités en fonction de la distance les séparant, les valeurs concernant l'énergie  $\Delta E_{scf}$  sont dressées dans les tableaux (20, 22-30).

On constate que pour toutes les configurations et distances étudiées, l'énergie d'interaction  $\Delta E_{scf}$  est attractive. On remarque aussi, qu'aux grandes distances  $d$ ,  $\Delta E_{scf}$  existe et reste assez importante (à  $130 \text{ \AA}$ , elle est égale à  $-2.56088 \text{ kcal/mole}$  pour la configuration 7, et à  $100 \text{ \AA}$ , elle vaut  $-3.3057 \text{ Kcal/mole}$  pour la configuration 6). On note que les valeurs de  $\Delta E_{scf}$  diminuent lorsque diminue la distance  $d$ . L'énergie  $\Delta E_{scf}$  varie comme une fonction polynomiale à degré négatif, ceci est bien visible sur les figures (3-10), on remarque une branche asymptotique à l'axe  $x$ , qui représente les distances  $d$ , aux grandes valeurs de la distance. Cette variation s'accroît aux moyennes et courtes distances, et en fait, elle dépend de l'orientation des deux ions interagissants l'un par rapport à l'autre. On remarque que les valeurs les plus attractives de  $\Delta E_{scf}$  sont obtenues pour les configurations où la ppd est du type  $H_{i1} - O_{i2}$  (configurations 3 et 7), mais on constate que quand la distance  $d$  devient très courte ( $d = 3 \text{ \AA}$ ),  $\Delta E_{scf}$  se stabilise plus fortement dans le cas de la configuration 7 que dans celui de la configuration 3; cette différence s'explique par la nature du rapprochement entre les deux ions, dans la configuration 3,  $HO^-$  se rapproche des trois hydrogènes de  $H_3O^+$  de la même façon alors que dans la configuration 7,  $HO^-$  se trouve dans le prolongement d'une liaison O-H de l'ion  $H_3O^+$  avec formation d'une liaison hydrogène, de plus la distance séparant les deux oxygènes est plus petite dans le cas de la configuration 3 que dans celui de la configuration 7. les valeurs de  $\Delta E_{scf}$  sont moins attractives quand la ppd est du type  $O_{i1} - O_{i2}$  (configurations 1 et 8), et on constate le même phénomène que précédemment, à savoir, aux grandes et moyennes distances ( $d \geq 10 \text{ \AA}$ ) nous avons des valeurs comparables de  $\Delta E_{scf}$  pour les deux configurations, alors que pour les courtes distances ( $d \leq 5 \text{ \AA}$ ) la différence entre les valeurs de  $\Delta E_{scf}$  des deux configurations devient importante. Ces valeurs sont plus faibles dans le cas de la configuration 8 que dans celui de la configuration 1. Comparons alors le rapprochement entre  $H_3O^+$  et  $HO^-$  dans les deux configurations, dans le cas de la configuration 1, le rapprochement se fait le long de l'axe  $C_3$ , il n'y a rapprochement qu'entre les deux atomes d'oxygène, alors que dans celui de la configuration 8, l'ion  $HO^-$  est placé parallèlement à une

liaison O-H appartenant à l'ion  $H_3O^+$ , il y a donc rapprochement entre les deux atomes d'oxygène et les deux atomes d'hydrogène.

Les valeurs les moins attractives sont obtenues lorsque la ppd est du type  $O_{11} - H_{12}$  (cas de la configuration 2),  $H_{11} - H_{12}$  (cas de la configuration 4),  $O_{11} - H_{12}$  et  $O_{11} - O_{12}$  (cas des configurations 5 et 6). Parmi ces valeurs, la plus grande est obtenue pour configuration 2 où  $HO^-$  se rapproche de  $H_3O^+$  par son hydrogène le long de l'axe  $C_3$ . Les valeurs de  $\Delta E_{scf}$  sont nettement plus attractives dans le cas des configurations 5 et 6. La différence entre les énergies  $\Delta E_{scf}$  de ces configurations est très faible, elle varie de  $4 \cdot 10^{-2}$  à  $0.5$  Kcal/mole, ceci signifie que la position des atomes qui forment  $HO^-$  n'est pas prise en considération. Pour ce qui est de la configuration 4, sa ppd est du type  $H_{11} - H_{12}$ , les valeurs de  $\Delta E_{scf}$  sont plus grandes que celles des configurations 5 et 6, mais plus petites que celles de la configuration 2.

Pour ce qui est des configurations 9 et 10, on constate qu'il n'y a pas une grande variation d'énergie d'interaction quand l'angle  $\beta$  varie. A une variation de  $148^\circ$  pour  $\beta$  correspond une variation de  $\Delta E_{SCF}$  de  $5$  Kcal/mole, on conclue que la position de l'atome d'hydrogène de l'ion  $HO^-$ , par rapport à l'ion  $H_3O^+$  n'est pas très importante, il faut noter que la distance séparant l'atome d'hydrogène, de l'ion  $H_3O^+$ , de l'atome d'oxygène de l'ion  $HO^-$  reste constante et est égale à  $4.028 \text{ \AA}$ . Si on compare les valeurs des énergies d'interactions, on remarque que la différence entre elles varie de  $5,4 \cdot 10^{-3}$  à  $0,35$  Kcal/mole. Il faut noter aussi que le type de la p.p.d change quand l'angle  $\beta$  diminue, il est  $H_{11} - O_{12}$  pour  $\beta$  compris entre  $178^\circ$  et  $90^\circ$ , et à des angles inférieurs à  $90^\circ$  il devient  $H_{11} - H_{12}$ . La différence entre les deux configurations réside dans le fait que l'atome d'hydrogène de l'ion  $HO^-$  se rapproche d'un hydrogène de l'ion  $H_3O^+$  de deux manières différentes.

On constate que les valeurs de l'énergie d'interaction de la configuration 9 sont légèrement plus importantes que celles de la configuration 10.

Dans tous les cas, on voit que pour des distances  $d$  très grandes, l'orientation des deux ions l'un par rapport à l'autre ne joue aucun rôle, alors que pour les courtes distances, l'énergie d'interaction dépend des positions relatives des deux ions.

**Tableau 23:** Energie d'interaction entre les ions  $H_3O^+$  et  $HO^-$  pour la configuration 1

d (Å)	E ( $H_3O^+$ ) (hartree)	E( $HO^-$ ) (hartree)	$E_T$ (hartree)	$\Delta E_{SCF}$ (kcal/mole)
35	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.710988862	-9.448041
30	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.713465273	-11.001964
28	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.714700522	-11.777071
25	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.716918845	-13.169046
23	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.718714251	-14.295645
20	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.722068206	-16.400218
18	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.724912028	-18.184688
15	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.730561274	-21.729534
12	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.738933018	-26.982719
10	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.747173218	-32.153363
8	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.759267430	-39.742359
7	-76.3290566950	-75.3669264174	-151.767698269	-45.000544
5	-76.3290585896	-75.3669308173	-151.793436254	-61.146922
4	-76.3290648102	-75.3669731496	-151.814366576	-74.250023
3.5	-76.3290730933	-75.3670424577	-151.828244163	-82.909383

**Tableau 24:** Voir notes du tableau 23 (configuration 3)

d (Å)	E ( $H_3O^+$ ) (hartree)	E( $HO^-$ ) (hartree)	$E_T$ (hartree)	$\Delta E_{SCF}$ (kcal/mole)
15	-76.329054250	-75.366926414	-151.732660702	-23.016396
10	-76.329054250	-75.366926414	-151.751915068	-35.098277
8	-76.329054250	-75.366926414	-151.766679123	-44.362602
7	-76.329054254	-75.366926420	-151.777369676	-51.070784
5	-76.329059274	-75.366936957	-151.812252669	-72.949728
4	-76.329081173	-75.367072304	-151.843669326	-92.564689
3	-76.329131339	-75.368538151	-151.895763672	-124.302130

**Tableau 25:** Voir notes du tableau 23 (configuration 5)

d (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E(HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E <sub>T</sub> (hartree)	ΔE <sub>SCF</sub> (kcal/mole)
30	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.713348477	-10.897239
25	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.716752215	-13.033050
22	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.719518160	-14.768653
21.073	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.722904740	-16.893698
18	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.724597629	-17.955969
15	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.730115751	-21.418535
10	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.746219326	-31.523368
7	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.765878169	-43.859095
5	-76.3290576204	-75.3669326580	-151.790210070	-59.121977
4	-76.3290639096	-75.3671821482	-151.810303596	-71.569965
3.5	-76.3290741453	-75.3680090085	-151.824567699	-79.995277

**Tableau 26:** Voir notes du tableau 23 (configuration 6)

d (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E(HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E <sub>T</sub> (hartree)	ΔE <sub>SCF</sub> (Kcal/mole)
100	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.701250235	-3.305713
80	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.702559729	-4.127407
60	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.704735825	-5.492886
50	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.706469501	-6.580750
40	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.709060066	-8.206304
35	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.710902475	-9.362397
30	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.713348470	-10.897234
25	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.716752215	-13.033050
20	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.721811512	-16.207708
18	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.724597629	-17.955969
15	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.730115752	-21.418536
12	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.738253760	-26.525055
10	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.746219330	-31.523370
8	-76.3290556667	-75.3669264161	-151.757833640	-38.807321
5	-76.3290576198	-75.3669326521	-151.790210830	-59.122458
4.5	-76.3290596116	-75.3669729412	-151.799193636	-64.732548
4	-76.3290639191	-75.3671822853	-151.810305581	-71.571118
3.5	-76.3290741642	-75.3680104558	-151.824568345	-79.994763
3	-76.3290944476	-75.3704532997	-151.842321134	-89.588872

**Tableau 27:** Voir notes du tableau 23 (configuration 7)

d (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E(HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E <sub>T</sub> (hartree)	ΔE <sub>SCF</sub> (Kcal/mole)
130	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.700063281	-2.560881
90	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.701883983	-3.703354
70	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.703578432	-4.766603
60	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.704851681	-4.766603
50	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.706637727	-6.686280
40	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.709324511	-8.372211
35	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.711249372	-9.580042
30	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.713823379	-11.195205
25	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.717441684	-13.465655
18	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.725953439	-18.806696
15	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.732005463	-22.604281
12	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.741413226	-28.507558
10	-76.3290556691	-75.3669264161	-151.750868117	-34.440408
8	-76.3290556691	-75.3669264175	-151.765342438	-43.522927
5	-76.3290560601	-75.3669623100	-151.811815362	-72.661454
4.5	-76.3290566200	-75.3669902786	-151.827029438	-82.190234
4	-76.3290577167	-75.3670134507	-151.847271257	-94.876544
3.5	-76.3290604096	-75.3670486894	-151.875099164	-112.314476
3	-76.3290687275	-75.3672164377	-151.913962626	-136.590429

**Tableau 28:** Voir notes du tableau 23 (configuration 8)

d (Å)	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E(HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E <sub>T</sub> (hartree)	ΔE <sub>SCF</sub> (Kcal/mole)
80	-76.329055667	-75.3669264161	-151.702630569	-4.171858
40	-76.329055667	-75.3669264161	-151.709344249	-8.384625
30	-76.329055667	-75.3669264161	-151.713854435	-11.214722
25	-76.329055667	-75.3669264161	-151.717481483	-13.490658
18	-76.329055667	-75.3669264161	-151.726006188	-18.839825
15	-76.329055667	-75.3669264161	-151.732144351	-22.691461
12	-76.329055667	-75.3669264161	-151.741420209	-28.511969
10	-76.329055667	-75.3669264161	-151.750767557	-34.377337
8	-76.329055668	-75.3669264165	-151.764893068	-43.240953
5	-76.329062692	-75.3671036063	-151.808016342	-70.184784
4.5	-76.329072451	-75.3677200013	-151.821732160	-78.398417
4	-76.329083052	-75.3696640950	-151.839173739	-88.116282
3.5	-76.329221828	-75.3736975633	-151.857170678	-96.791139
3	-76.329720265	-75.3785984733	-151.855417375	-92.302923

**Tableau 29:** Voir notes du tableau 23 (configuration 9)

$\beta(^{\circ})$	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E(HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E <sub>T</sub> (hartree)	$\Delta E_{SCF}$ (Kcal/mole)
178	-76.3290560604	-75.3669625538	-151.811819864	-72.664126
150	-76.3290560578	-75.3670111929	-151.811870943	-72.665659
145	-76.3290560569	-75.3670266049	-151.811853347	-72.644947
140	-76.3290560558	-75.3670430446	-151.811816130	-72.611279
135	-76.3290560545	-75.3670600448	-151.811754075	-72.561673
120	-76.3290560502	-75.3671098764	-151.811370455	-72.289689
100	-76.3290560456	-75.3671601980	-151.810278711	-71.573058
90	-76.3290560457	-75.3671749040	-151.809472424	-71.057893
70	-76.3290560497	-75.3671828105	-151.807554738	-69.849600
45	-76.3290560177	-75.3671503055	-151.805238373	-68.416521
30	-76.3290559998	-75.3671070864	-151.804261820	-67.830874

**Tableau 30:** Voir notes du tableau 23 (configuration 10)

$\beta(^{\circ})$	E (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (hartree)	E(HO <sup>-</sup> ) (hartree)	E <sub>T</sub> (hartree)	$\Delta E_{SCF}$ (Kcal/mole)
178	-76.3290560604	-75.3669625455	-151.811811230	-72.658714
150	-76.3290560529	-75.3670110845	-151.811724225	-72.573666
145	-76.3290560492	-75.3670264869	-151.811675988	-72.533735
140	-76.3290560443	-75.3670429204	-151.811606041	-72.479535
135	-76.3290560380	-75.3670599176	-151.811509357	-72.408205
120	-76.3290560087	-75.3671095785	-151.811014600	-72.066607
100	-76.3290559543	-75.3671601102	-151.809784064	-71.262784
90	-76.3290559463	-75.3671748188	-151.808936001	-70.721408
70	-76.3290561375	-75.3671826619	-151.806991954	-69.496497
45	-76.3290570366	-75.3671500459	-151.804824396	-68.156278
30	-76.3290575062	-75.3671068836	-151.803994438	-67.662277

#### V.II.4. Représentation de l'énergie d'interaction entre les ions $\text{H}_3\text{O}^+$ et $\text{HO}^-$ par des formules analytiques simples

La contribution de l'énergie d'interaction du premier ordre à l'énergie d'interaction intermoléculaire HF.SCF est souvent très significative. Dans les tableaux (20-22), nous reproduisons l'énergie d'interaction, du premier ordre  $\Delta E_1$ , que nous comparons avec l'énergie d'interaction  $\Delta E_{\text{SCF}}$ . Bien que cette comparaison néglige l'énergie d'interaction intermoléculaire du second ordre, l'énergie d'interaction intermoléculaire  $\Delta E_{\text{SCF}}$  est qualitativement reproduite par  $\Delta E_1$ .

Pour des distances  $d$  grandes, nous pouvons assimiler l'énergie d'interaction du premier ordre à l'énergie d'interaction électrostatique (on néglige l'énergie de répulsion). La partie "induction plus transfert de charge"  $\Delta E_2$ , est très faible, elle devient importante à très petites distances  $d$ , ce qui permet la forte stabilisation du système au niveau  $\Delta E_1$ .

$\Delta E_2$  intervient fortement dans les interactions, où il y a formation d'une liaison hydrogène. Cette contribution est souvent mal connue et bien des études caractérisent encore à tort, la liaison hydrogène par sa contribution électrostatique seule.

##### 4.1. Détermination des formules de l'énergie d'interactions

Une étude de la représentation de l'énergie d'interaction entre les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  par des formules analytiques simples est présentée. Ces formules sont du type atome-atome. Les différents paramètres sont déterminés par la méthode des moindres carrés.

##### 1.a. Terme électrostatique

Au départ, nous n'avons considéré que le terme électrostatique. Dans une première paramétrisation, chaque contact atome de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et atome de  $\text{HO}^-$  est représenté par un paramètre, exemple: le contact O de  $\text{HO}^-$  et le premier H de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et le contact O de  $\text{HO}^-$  et le deuxième H de  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont représentés par deux paramètres. Le terme électrostatique est représenté par la formule:

$$E_1 = \sum_{i_A, j_B} \frac{A_{i_A, j_B}}{r_{i_A, j_B}} \quad (1)$$

$i_A$  et  $j_B$  sont les atomes respectifs des ions A et B, A est l'ion oxonium et B l'ion hydroxyde, et  $r_{i_A, j_B}$  est la distance qui sépare les deux atomes.

Nous avons eu alors à déterminer huit paramètres. Le tableau 31 contient les paramètres obtenus et le type de contact qu'ils représentent.

**Tableau 31:** Les paramètres  $A_{iA, jB}$  de la formule (1)

Contact $iA, jB$	$A_{iA, jB}^*$
$O_{H_3O^+} - O_{HO^-}$	416.7449
$O_{H_3O^+} - H_{HO^-}$	-182.6389
$H_{H_3O^+} - O_{HO^-}$	-322.6858
$H_{H_3O^+} - H_{HO^-}$	134.8352
$H_{H_3O^+} - O_{HO^-}$	4.7143
$H_{H_3O^+} - H_{HO^-}$	327.6009
$H_{H_3O^+} - O_{HO^-}$	-488.5458
$H_{H_3O^+} - H_{HO^-}$	-225.2960

\* Les paramètres sont donnés en A.Kcal/mole.

On constate que certains paramètres perdent leur sens physique en portant un signe opposé, par exemple  $A_{3,1}$  est positif, au lieu d'être négatif puisqu'il représente un contact H de charge positive avec un O de charge négative, et  $A_{4,2}$  est négatif au lieu d'être positif (contact entre deux hydrogènes de charges positives). On note aussi des écarts parfois importants entre des paramètres représentant le même type de contact ( $A_{4,2}$ ,  $A_{3,1}$  et  $A_{4,1}$ ).

Toutes ces considérations nous ont incité à proposer une deuxième paramétrisation: on représente les contacts du même type par un seul paramètre. Nous avons eu alors à déterminer quatre paramètres qui sont dressés dans le tableau 32.

**Tableau 32:** Les paramètres  $A'_{iA, jB}$  de la formule (1)

Contact $iA, jB$	$A'_{iA, jB}^*$
$O_{H_3O^+} - O_{HO^-}$	541.3572
$O_{H_3O^+} - H_{HO^-}$	-295.0152
$H_{H_3O^+} - O_{HO^-}$	-315.8804
$H_{H_3O^+} - H_{HO^-}$	121.6808

\* Les paramètres sont données en A.Kcal/mole.

La formule reste similaire à la formule (1), les valeurs de l'énergie obtenues avec ces paramètres seront notées  $E_2$ . On remarque que dans ce cas, le sens

physique est respecté, c'est à dire que tous les paramètres ont le signe qu'ils doivent porter.

### 1.b. Addition du terme d'induction

Bien que la valeur de l'énergie d'induction  $\Delta E_2$  est très faible, nous avons introduit ce terme pour avoir une meilleure représentation de l'énergie d'interaction. Nous obtenons la formule suivante:

$$E_3 = \sum_{iA,jB} \frac{A_{iA,jB}}{r_{iA,jB}} + \sum_{iA,jB} \frac{B_{iA,jB}}{r_{iA,jB}^3} \quad (2)$$

Les paramètres obtenus sont présentés dans le tableau 33.

**Tableau 33:** Les paramètres  $A_{iA,jB}$  et  $B_{iA,jB}$  de la formule (2)

Contact $iA, jB$	$A_{iA,jB}^*$	$B_{iA,jB}^{**}$
$O_{H_3O^+} - O_{HO^-}$	-154.0179	1193.148
$O_{H_3O^+} - H_{HO^-}$	297.2963	-869.4025
$H_{H_3O^+} - O_{HO^-}$	-93.6962	-317.9909
$H_{H_3O^+} - H_{HO^-}$	-65.9085	214.4276

\*  $A_{iA,jB}$  sont données en A.Kcal/mole.

\*\*  $B_{iA,jB}$  sont données en  $A^3$ .Kcal/mole.

On note que certains des paramètres du terme électrostatique perdent leur sens physique.

### 4.2. Etude comparative entre les formules de représentation du potentiel d'interaction entre $H_3O^\pm$ et $HO^-$

Les tableaux (34-43) permettent de comparer les résultats obtenus à partir des différentes expressions analytiques pour toutes les configurations étudiées. Si qualitativement, les résultats sont plutôt globalement en accord, on note cependant des écarts qui peuvent être importants (+ 9,7 Kcal/mole dans le cas de la configuration 8 pour le terme électrostatique).

On remarque que, dans l'ensemble, les paramètres de la formule (2) fournissent un meilleur accord avec les résultats ab-initio que les paramètres de la formule (1) (figures 3-12), et que la différence entre  $E_1$  et  $E_2$  n'est pas très grande. On note enfin que la valeur de  $\chi^2$  qui est la somme des résidus au carré, obtenu dans la méthode des moindres carrés est plus faible pour la formule (2) que celles obtenues pour la formule (1).

$\chi^2 = 0,0862$  (formule 2)  
 $\chi^2 = 0,328$  (formule 1 avec huit paramètres)  
 $\chi^2 = 0,366$  (formule 1 avec quatre paramètres).

**Tableau 34:** Valeurs des énergies d'interactions en fonction de la distance d pour la configuration 1

d (Å)	$\Delta E_{SCF}$ (Kcal/mole)	$E_1$ (Kcal/mole)	$E_2$ (Kcal/mole)	$E_3$ (Kcal/mole)
35	-9.4480	-9.4797	-9.4977	-9.5484
30	-11.0019	-11.4108	-11.4462	-11.4298
28	-11.7771	-11.8152	-11.8391	-11.9217
25	-13.1691	-13.2092	-13.2367	-13.3425
23	-14.2956	-14.3364	-14.3669	-14.4938
20	-16.4002	-16.4395	-16.4754	-16.6477
18	-18.1847	-18.2199	-18.2605	-18.4774
15	-21.7295	-21.7492	-21.7980	-22.1210
12	-26.9827	-26.9585	-27.0167	-27.5414
10	-32.1534	-32.00591	-32.1208	-32.8970
8	-39.7424	-39.4895	-39.5411	-40.7788
7	-45.0005	-44.6234	-44.6531	-46.2707
5	-61.1469	-59.9876	-59.8381	-62.7696
4	-74.2500	-71.9882	-71.5098	-75.2865
3.5	-82.9094	-79.6815	-78.8513	-82.6889

**Tableau 35:** Voir notes du tableau 34 (configuration 2).

d (Å)	$\Delta E_{SCF}$ (Kcal/mole)	$E_1$ (Kcal/mole)	$E_2$ (Kcal/mole)	$E_3$ (Kcal/mole)
16	-18.7887	-18.9968	-18.9678	-18.8944
15	-19.9112	-20.1351	-20.1020	-20.0143
10	-28.3716	-28.7368	-28.6719	-28.4049
8	-34.1569	-34.6483	-34.5678	-34.0854
7	-38.0237	-38.6174	-38.5343	-37.8575
5	-49.0977	-50.0988	-50.0837	-48.6351
4	-57.4294	-58.8946	-59.0714	-56.9977
3	-68.8759	-71.6790	-72.5382	-70.7318

**Tableau 36:** Voir notes du tableau 34 (configuration 3)

d (Å)	$\Delta E_{SCF}$ (Kcal/mole)	$E_1$ (Kcal/mole)	$E_2$ (Kcal/mole)	$E_3$ (Kcal/mole)
15	-23.0164	-23.2663	-23.3865	-23.2945
10	-35.0983	-35.5169	-35.7745	-35.5156
8	-44.3626	-44.9269	-45.3208	-44.8724
7	-51.0708	-51.7462	-52.2536	-51.6388
5	-72.9497	-73.9586	-74.9033	-73.6313
4	-92.5647	-93.6145	-94.9994	-93.0824
3	-124.3021	-125.9198	-128.0227	-124.9653

**Tableau 37:** Voir notes du tableau 34 (configuration 4)

d (Å)	$\Delta E_{SCF}$ (Kcal/mole)	$E_1$ (Kcal/mole)	$E_2$ (Kcal/mole)	$E_3$ (Kcal/mole)
15	-21.5806	-21.3433	-21.3021	-21.1513
10	-31.2344	-31.2089	-31.0858	-30.8621
9	-33.7637	-34.3739	-34.2138	-33.9796
8	-38.1112	-38.2432	-38.0300	-37.7957
7	-42.8405	-43.0769	-42.7850	-42.5737
5	-56.4738	-57.5067	-56.8940	-56.9496
4	-67.9668	-68.9151	-67.9634	-68.4967
3	-85.1113	-85.7526	-84.2312	-86.1188

**Tableau 38:** Voir notes du tableau 34 (configuration 5)

d (Å)	$\Delta E_{SCF}$ (Kcal/mole)	$E_1$ (Kcal/mole)	$E_2$ (Kcal/mole)	$E_3$ (Kcal/mole)
30	-10.8972	-10.9846	-10.9939	-11.0234
25	-13.0330	-13.1331	-13.1435	-13.1871
22	-14.7686	-14.8782	-14.8896	-14.9465
21.037	-16.8937	-15.5409	-15.5525	-15.6150
18	-17.9560	-18.0791	-18.0919	-18.1780
15	-21.4185	-21.5526	-21.5666	-21.6914
10	-31.5234	-31.6594	-31.6768	-31.9526
7	-43.8591	-43.9201	-43.9446	-44.4625
5	-59.1220	-58.9037	-58.9493	-59.7593
4	-71.5700	-70.6932	-70.7730	-71.6481
3.5	-79.9953	-78.3564	-78.4710	-79.1788

**Tableau 39:** Voir notes du tableau 34 (configuration 6)

d (Å)	$\Delta E_{SCF}$ (Kcal/mole)	$E_1$ (Kcal/mole)	$E_2$ (Kcal/mole)	$E_3$ (Kcal/mole)
100	-3.3057	-3.3361	-3.3396	-3.3414
80	-4.1274	-4.1649	-4.1691	-4.1722
60	-5.4929	-5.5414	-5.5467	-5.5530
50	-6.5807	-6.6383	-6.6442	-6.6539
40	-8.2063	-8.2762	-8.2832	-8.2988
35	-9.3624	-9.4407	-9.4480	-9.4692
30	-10.8972	-10.9862	-10.9938	-11.0234
25	-10.0330	-13.1359	-13.1435	-13.1871
20	-16.2077	-16.3292	-16.3356	-16.4050
18	-17.9560	-18.0866	-18.0919	-18.1780
15	-21.4185	-21.5654	-21.5666	-21.6914
12	-26.5250	-26.6907	-26.6817	-26.8761
10	-31.5234	-31.7011	-31.6768	-31.9526
8	-38.8073	-38.9943	-38.9360	-39.3498
5	-59.1224	-59.1988	-58.9493	-59.7593
4.5	-64.7325	-64.6895	-64.3555	-65.2276
4	-71.5711	-71.2310	-70.7730	-71.6481
3.5	-79.9947	-79.1188	-78.4710	-79.1788
3	-89.5888	-88.7367	-87.7840	-87.8515

**Tableau 40:** Voir notes du tableau 34 (configuration 7)

d (Å)	$\Delta E_{SCF}$ (Kcal/mole)	$E_1$ (Kcal/mole)	$E_2$ (Kcal/mole)	$E_3$ (Kcal/mole)
130	-2.5608	-2.5849	-2.5889	-2.5890
90	-3.7033	-3.7376	-3.7440	-3.7449
70	-4.7666	-4.8102	-4.8192	-4.8210
60	-5.5655	-5.6174	-5.6271	-5.6298
50	-6.6863	-6.7464	-6.7605	-6.7647
40	-8.3722	-8.4465	-8.4658	-8.4724
35	-9.5800	-9.6644	-9.6876	-9.6963
30	-11.1952	-11.2929	-11.3216	-11.3332
25	-13.4656	-13.5821	-13.6191	-13.6346
18	-18.8067	-18.9682	-19.0251	-19.0482
15	-22.6043	-22.8565	-22.9272	-22.9518
12	-28.5076	-28.7597	-28.8479	-28.8638
10	-34.4404	-34.7564	-34.8558	-34.8440
8	-43.5229	-43.9505	-44.0484	-43.9484
5	-72.6614	-73.3894	-73.2716	-72.5526
4.5	-82.1902	-82.8031	-82.5393	-81.6203
4	-94.8765	-95.1406	-94.6298	-93.6142
3.5	-112.3144	-112.1096	-111.1640	-110.6333
3	-136.5904	-137.1493	-135.3947	-138.3196

**Tableau 41:** Voir notes du tableau 34 (configuration 8)

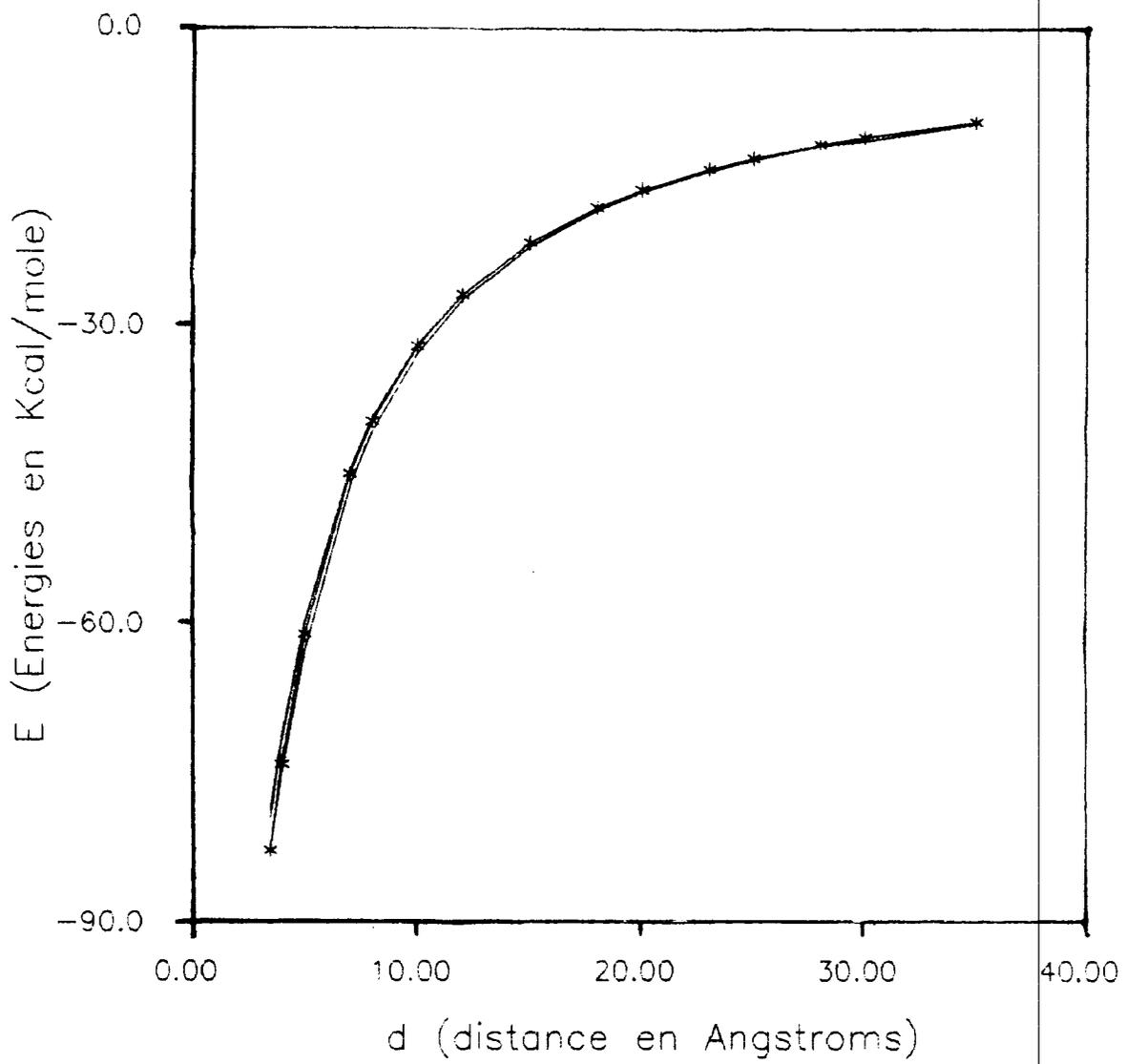
d (Å)	$\Delta E_{SCF}$ (Kcal/mole)	$E_1$ (Kcal/mole)	$E_2$ (Kcal/mole)	$E_3$ (Kcal/mole)
25	-13.4906	-13.5879	-13.6031	-13.6526
12	-28.5119	-28.5990	-28.6472	-28.9227
10	-34.3773	-34.4075	-34.4779	-34.9061
5	-70.1847	-68.3658	-68.6982	-70.8411
4.5	-78.3984	-75.3349	-75.7362	-78.2284
4	-88.1162	-83.4824	-83.9479	-86.4687
3.5	-96.7911	-92.7076	-93.1729	-94.1449
3	-92.3029	-101.9289	-102.1011	-94.4224

**Tableau 42:** Valeurs des énergies d'interaction en fonction de l'angle  $\beta$  pour la configuration 9.

$\beta$ (°)	$\Delta E_{SCF}$ (Kcal/mole)	$E_1$ (Kcal/mole)	$E_2$ (Kcal/mole)	$E_3$ (Kcal/mole)
30	-67.8308	-65.7510	-66.9789	-66.7490
45	-68.4165	-67.0864	-68.1669	-67.5077
100	-71.5730	-71.4123	-71.8081	-70.5445
120	-72.2896	-72.3564	-72.5722	-71.3793
140	-72.6112	-72.9792	-73.0553	-71.9958
145	-72.6449	-73.0890	-73.1354	-72.1148
150	-72.6656	-73.1815	-73.1999	-72.2196

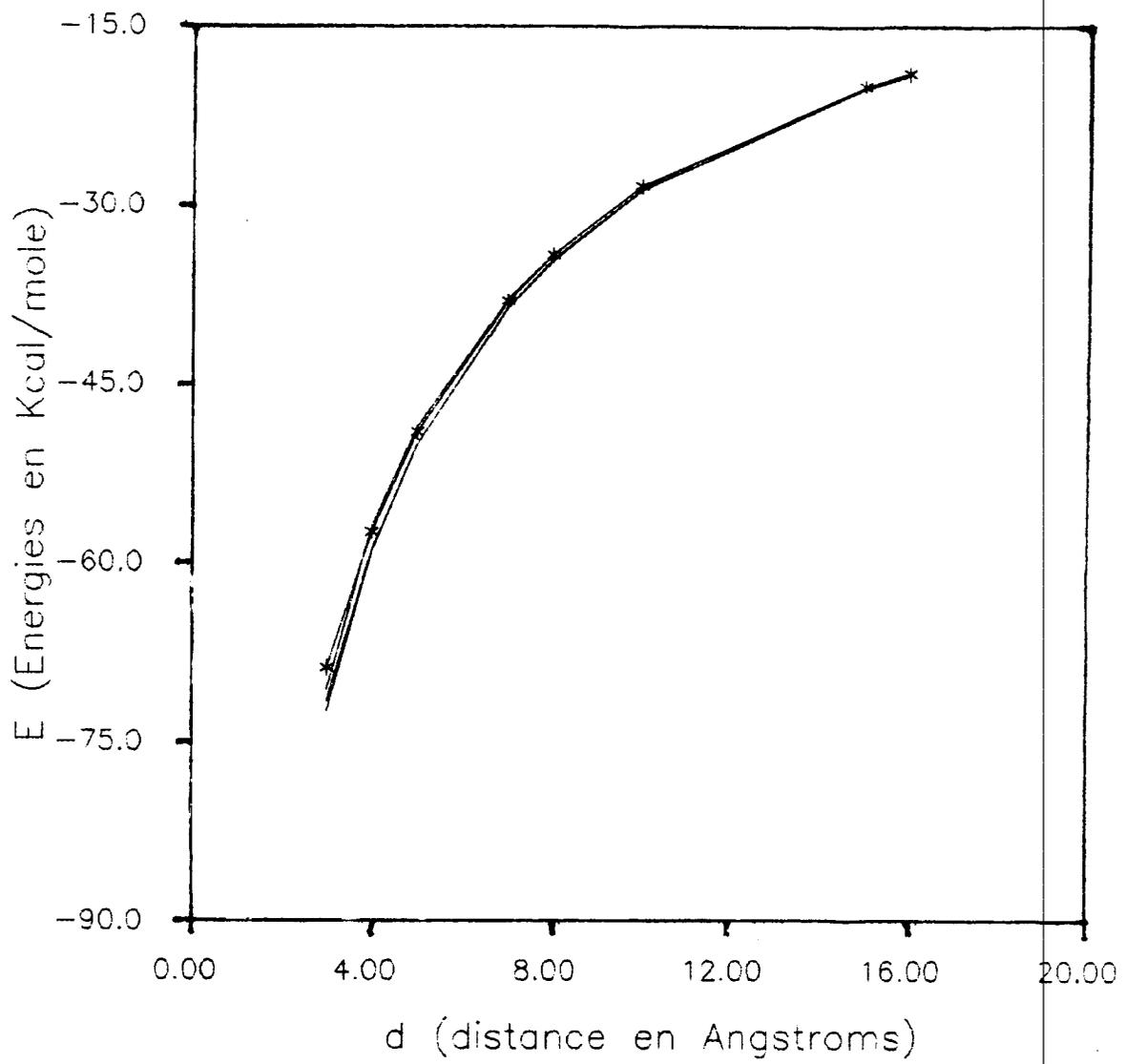
**Tableau 43:** Voir notes du tableau 42 (configuration 10)

$\beta$ (°)	$\Delta E_{SCF}$ (Kcal/mole)	$E_1$ (Kcal/mole)	$E_2$ (Kcal/mole)	$E_3$ (Kcal/mole)
30	-67.6622	-65.3444	-66.0118	-67.0352
45	-68.1562	-66.5713	-66.9417	-67.8916
100	-71.2627	-70.9757	-70.7697	-70.9367
120	-72.0666	-72.0257	-71.7855	-71.6886
135	-72.4082	-72.4085	-72.3708	-72.0991
140	-72.4795	-72.7596	-72.5330	-72.2067
145	-72.5337	-72.8972	-72.6792	-72.2999
150	-72.5736	-73.0174	-72.8095	-72.3787

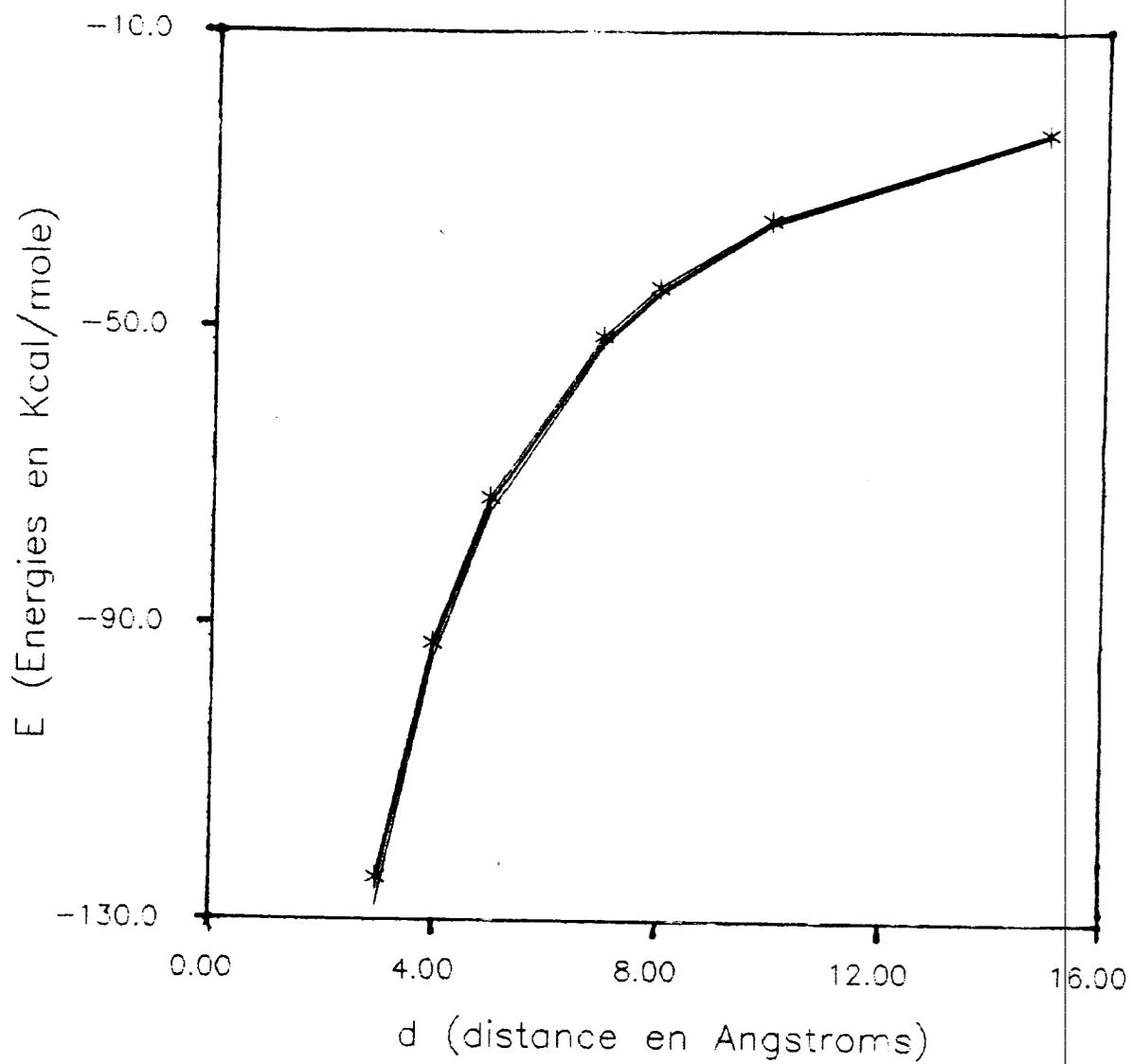


**Figure 3:** Energies ( $\Delta E_{SCF}$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ ) en fonction de la distance  $d$  pour la configuration 1.



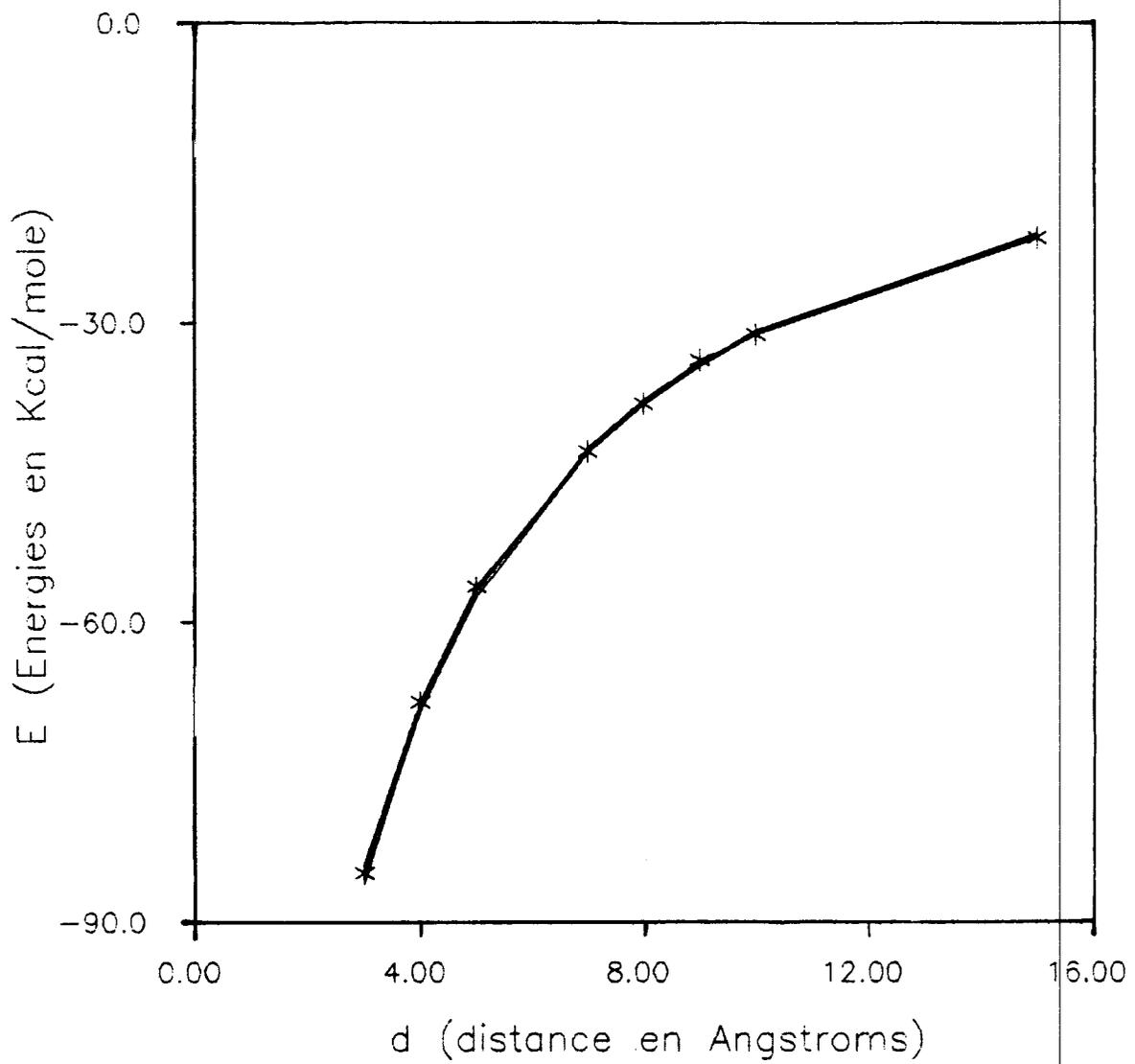


**Figure 4:** Energies ( $\Delta E_{SCF}$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ ) en fonction de la distance  $d$  pour la configuration 2.

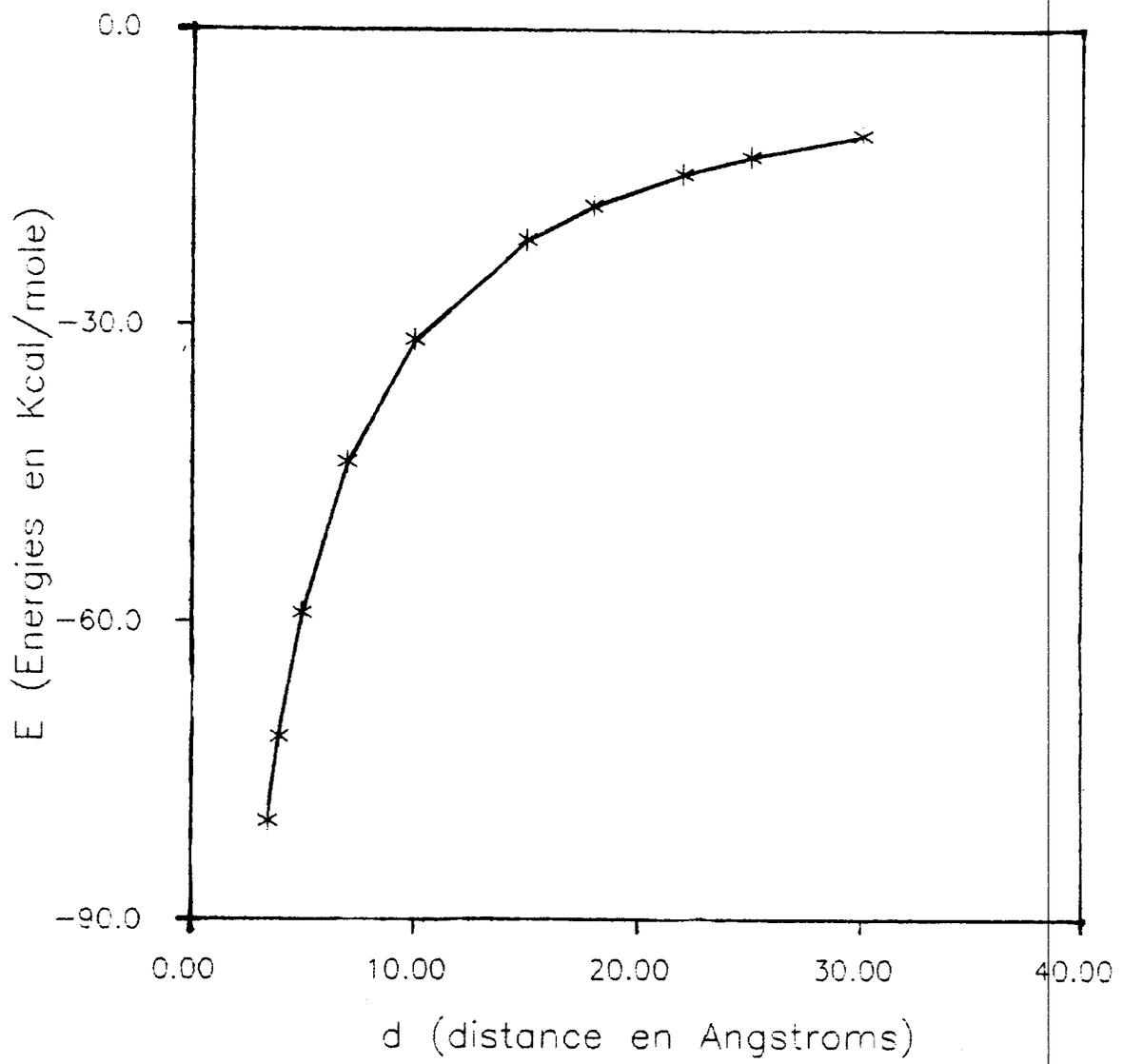


**Figure 5:** Energies ( $\Delta E_{SCF}$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ ) en fonction de la distance  $d$  pour la configuration 3.



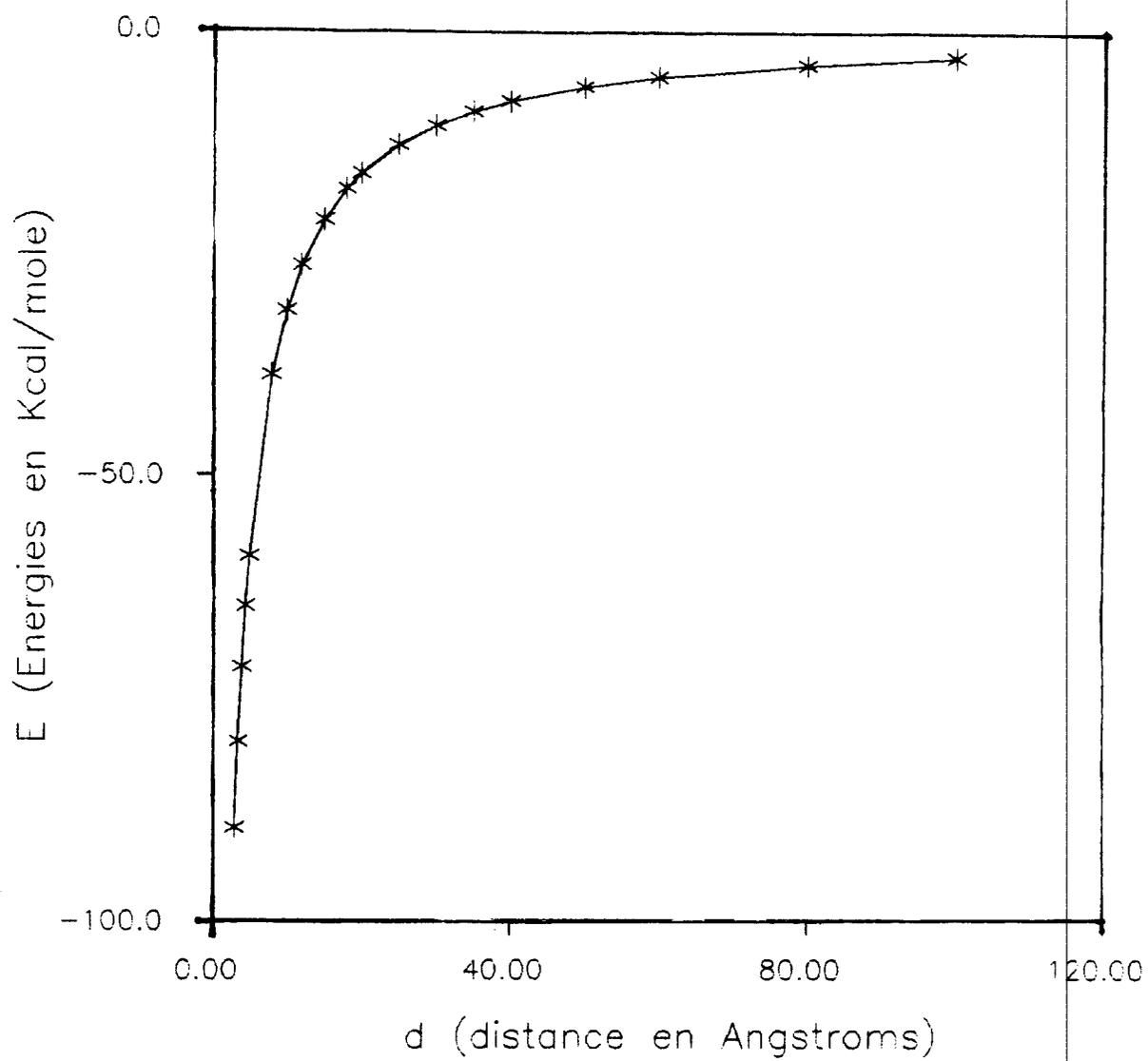


**Figure 6:** Energies ( $\Delta E_{SCF}$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ ) en fonction de la distance  $d$  pour la configuration 4.

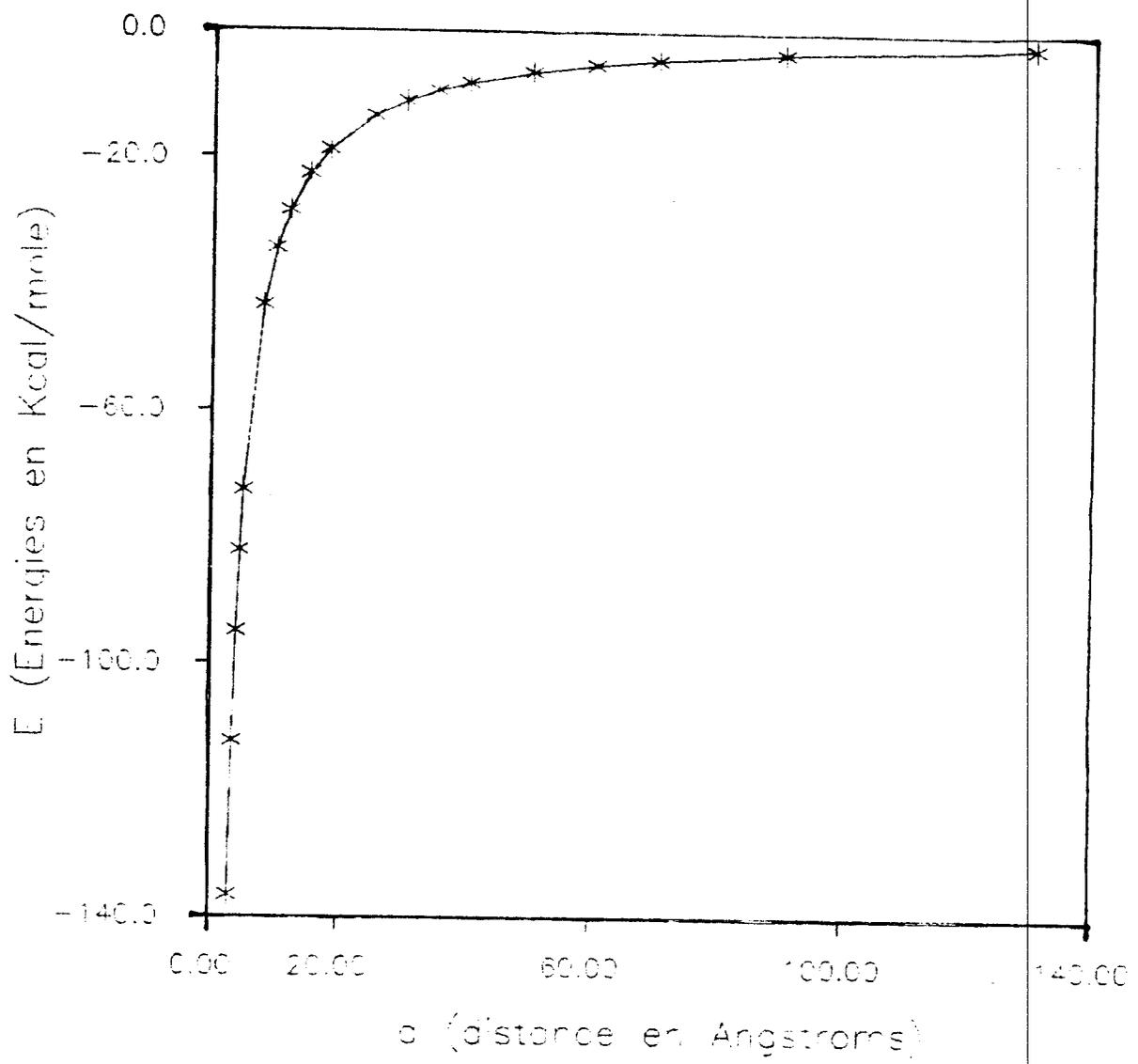


**Figure 7:** Energies ( $\Delta E_{SCF}$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ ) en fonction de la distance  $d$  pour la configuration 5.



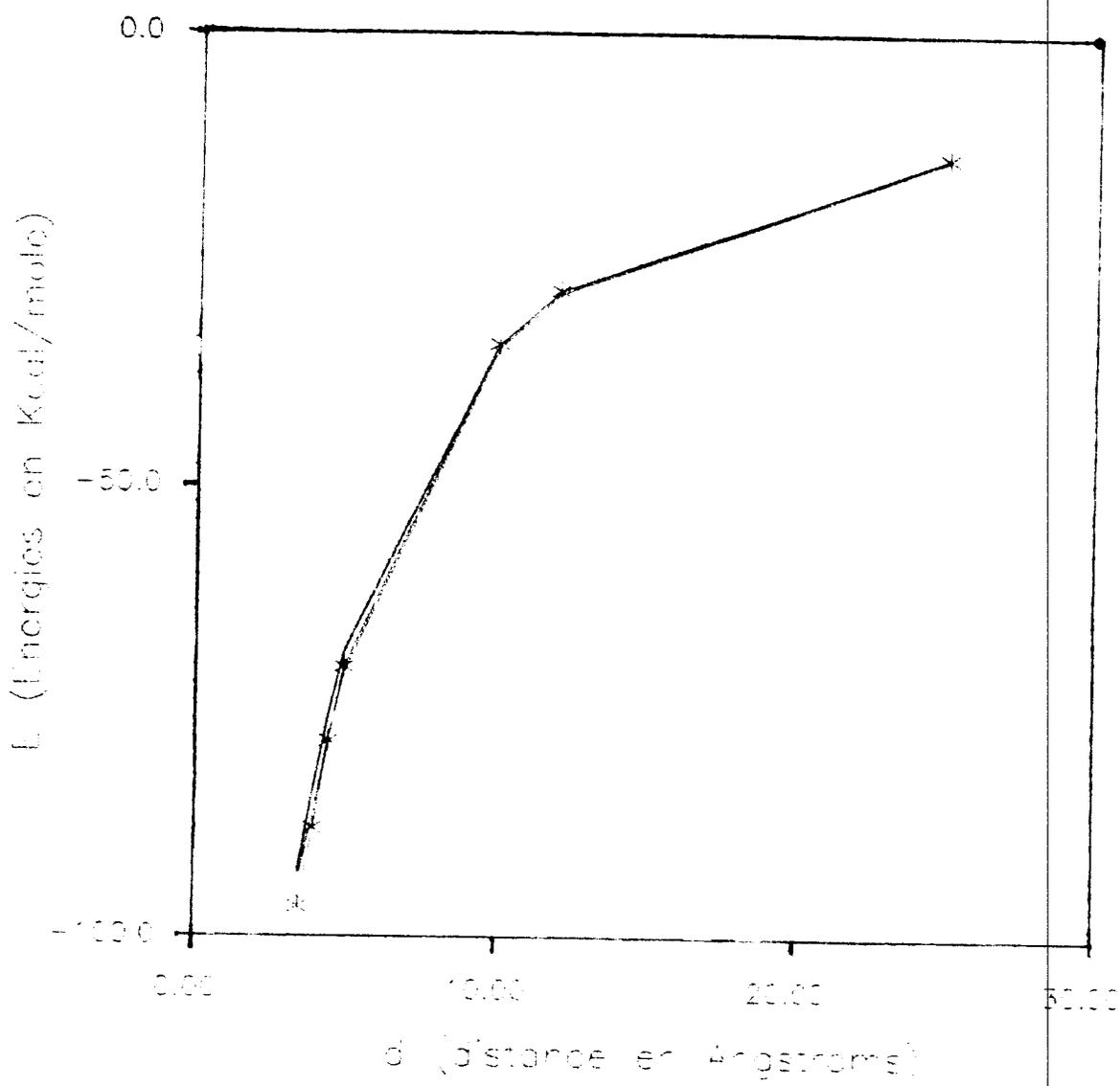


**Figure 8:** Energies ( $\Delta E_{SCF}$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ ) en fonction de la distance  $d$  pour la configuration 6.



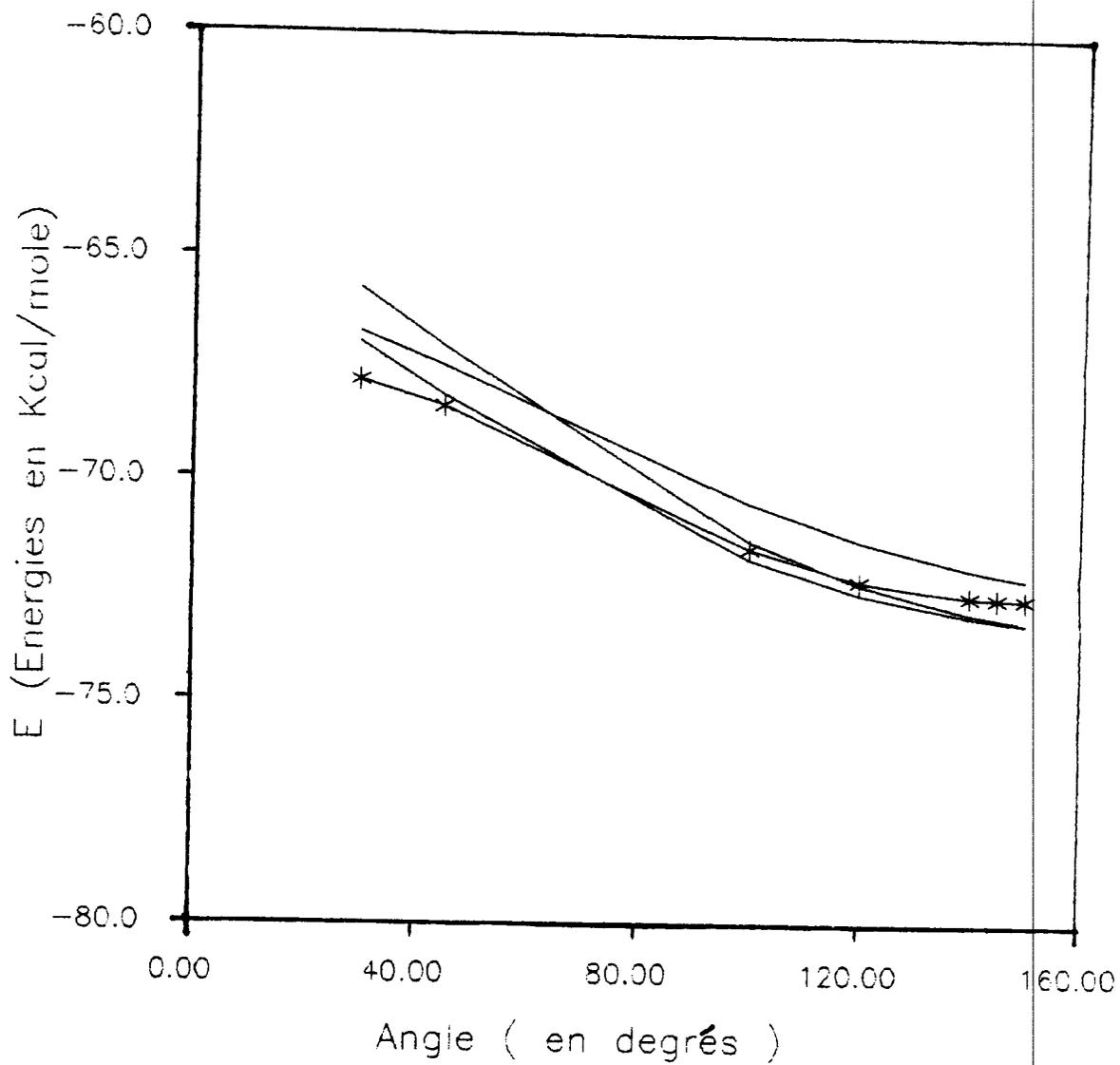
**Figure 9:** Energies ( $\Delta E_{SCF}$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ ) en fonction de la distance  $d$  pour la configuration 7.



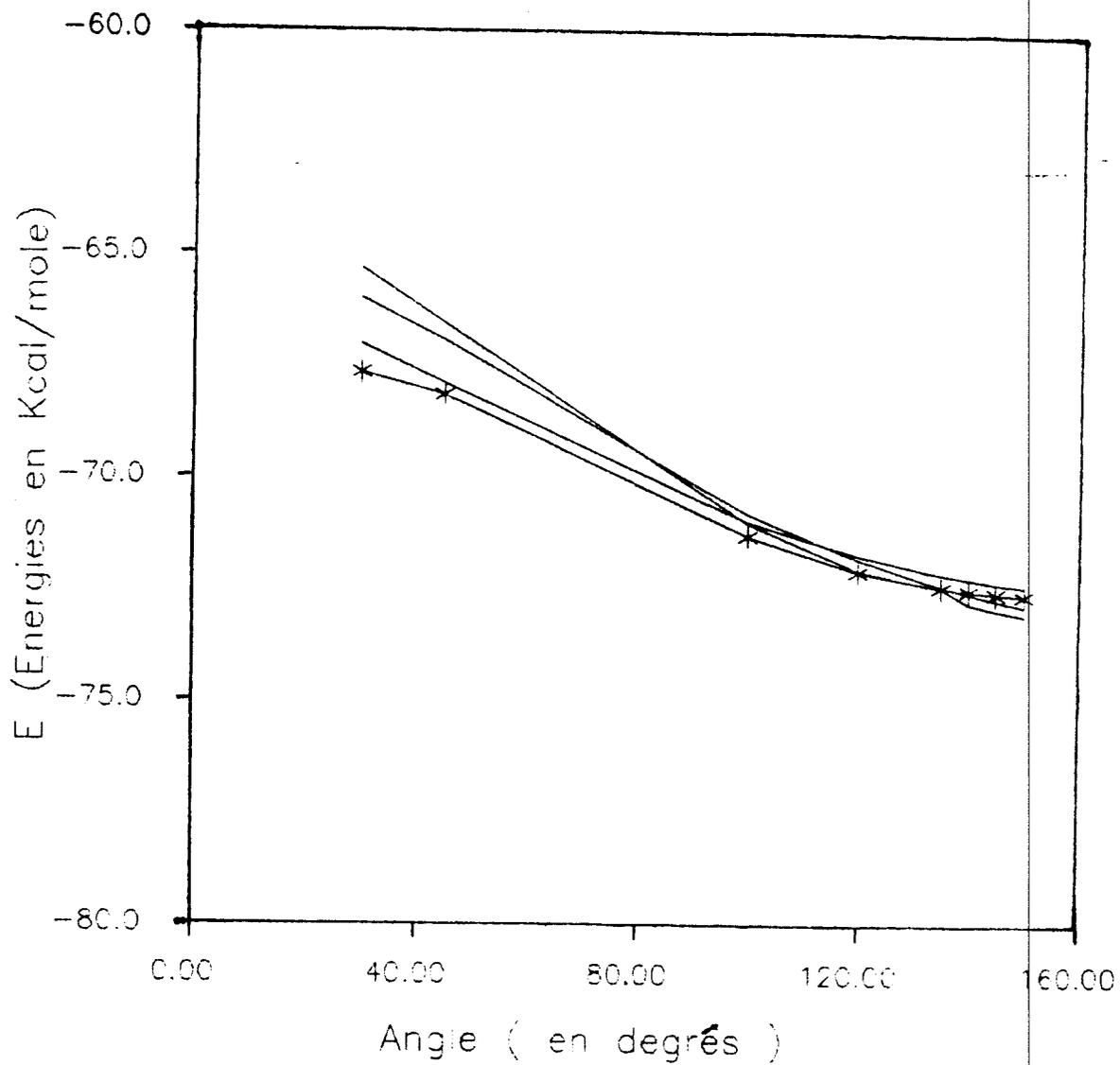


**Figure 10:** Energies ( $\Delta E_{SCF}$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ ) en fonction de la distance  $d$  pour la configuration 8.





**Figure 11:** Energies ( $\Delta E_{SCF}$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ ) en fonction de la distance  $d$  pour la configuration 9.



**Figure 12:** Energies ( $\Delta E_{SCF}$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ ) en fonction de la distance  $d$  pour la configuration 10.

## CONCLUSION



## BIBLIOGRAPHIE



## BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.R. Hartree: Proc. Camb. Phil. Soc., **24**, 89 et 111 (1928).  
V. Fock, Zeitz. Physik, **61**, 126(1930).
- (2) E.M. Purcell, in "Electricity and Magnetism", Mc Graw-Hill (1965).
- (3) J.C. Slater, Phys. Rev., **34**, 1299 (1929); *ibid*, **38**, 38 (1931).
- (4) C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., **23**, 69 (1951).
- (5) P.O. Lowdin, J. Chem. Phys, **18**, 365 (1950).
- (6) C.C.J. Roothaan, and P.S. Bagus, in "Methods in computational physics" B. Alder, S.Fernbach and M. Rotenberg ed., vol.2, Academic Press, New-York, 1963, p.47.
- (7) G.Boucekkine, Thèse d'état U.S.T.H.B (1988).
- (8) E. Clementi, J. Chem. Phys., **38**, 996 (1963); *ibid*, 40, 1944 (1964).
- (9) C. Roetti, E. Clementi, J. Chem, Phys, **60**, 4725 (1974).
- (10) S. Huzinaga, J. Chem. Phys, **67**, 5973 (1977).
- (11) A.D Mc Lean, M. Yoshimine, IBM Res. Develop, **12**, 206 (1968).
- (12) E. Clementi: IBM Journal, **1**, 2 (1965).
- (13) A.D. Mc Lean, J. Chem. Phys., **32**, 1595 (1960).
- (14) B. Joshi, J. Chem. Phys, **43**, 540 (1965).
- (15) D.M. Bishop, Advances in Quantum Chemistry, Ed. P.O. Lowden, Academic Press, New York, 1967.
- (16) S.F. Boys, Proc. Roy. Soc, **A200**, 542 (1950).
- (17) S.Huzinaga, J.Chem. Phys., **42**, 1293 (1965).
- (18) P.E. Cade, K.D. Sales, A.C. Wahl, J. Chem. Phys, **44**, 12973 (1966).
- (19) H. Lischka, V. Dyczmons, Chem. Phys. Lett., **23**, 167 (1973).
- (20) P.C. Hariharan, J.A. Pople, Mol. Phys., **27**, 209 (1974).
- (21) R. Gleiter, A. Veillard, Chem. Phys, Lett., **37**, 33 (1976).
- (22) F. Driessler, R. Ahlrichs, V.Staemmler, W. Kutzelnigg, Theoret. Chim. Acta, **30**, 315 (1973).
- (23) R. Ahlrichs, P.R. Taylor, J. Chim. Phys, **78**, 315 (1981).
- (24) R.S. Mulliken, J. Chem. Phys, **36**, 3428 (1962).
- (25) T.Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P. von R. Schleyer, J. Comp. Chem, **4**, 293 (1983).
- (26) T.J. Lee, H.F. Schaeffer III, J. Chem. Phys, **83**, 1784 (1985).
- (27) B. Roos, A.J. Sadlej, Chem, Phys., **94**, 43 (1985).
- (28) G.W. Spitznagel, T. Clark, P. von R. Schleyer, W.J. Hehre, J. Comp Chem., **8**, 1109 (1987).

- (29) T.H. Dunning, P.J. Hay, in "Modern Theoretical chemistry" vol.3, Ed. Schaeffer III, Plenum Press, New-York, 1977, vol 5. p 1.
- (30) P.A. Benioff, *theoret. Chim, Acta*, **48**, 337 (1978).
- (31) R.C Raffenetti, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4452 (1973).
- (32) F.B. van Duijneveldt, IBM Tech. Res. Rept. R.J 945, (1971).
- (33) A.D. Buckingham, in 'Intermolecular Interaction: from diatomics to biopolymers', Ed. B. Pullman, Wiley, New-York (1978).
- (35) J.A. Pople, *Faraday. Discuss. Chem. Soc.*, **73**, 7-17 (1982).
- (36) J.L. Rivail, "Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes". InterEditions / Editions du CNRS, (1989).
- (37) P. Carsky, and M. Urban, in "Lecture Notes in chemistry", Springer-verlag (1980).
- (38) F. London, *Z. Phys. Chem, Teil B*, **11**, 222 (1930).
- (39) R.Eisenschitz, and F. London, *Z. Phys*, **60**, 491 (1930).
- (40) a. J.O. Hirschfelder, *Chem. Phys. Lett*, **1**, 325 (1967).  
 b. A. van der Avoird, *J. Chem. Phys*, **47**, 3649 (1967 a).  
 c. A. Van der Avoird, *Chem. Phys. Lett.*, 411 (1967 b).
- (41) J.O. Hirschfelder, and R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2188 (1966).
- (42) J.N. Murrel, and G.Shaw, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1768 (1967).
- (43) *Ibid*, **49**, 4731 (1968).
- (44) J.N. Murrel, M. Randic, and D.R. Williams, *Proc. Roy. Soc. A*, **284**, 566 (1965).
- (45) J.I. Musher, and A.T. Amos, *Phys. Rev.*, **164**, 31 (1967).
- (46) A.T. Amos, and J.I. Musher, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 149 (1967); *Ibid*, **3**, 721 (1969).
- (47) a. M. Dreyfus, and A.Pullman, *Theor. Chem. Acta*, **19**, 20 (1970).  
 b. P.A. Kollman, and L.C. Allen, *Chem. Rev*, **72**, 283 (1972).  
 c. P.A. Kollman, and L.C. Allen, *J.Chem. Phys.*, **52**, 5085 (1970).
- (48) a. R.J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **32**, 359 (1981).  
 b. J.A. Pople, J.S. Binkley, and R. Seeger, *Int. J. Q. Chem. Sym.*, **10**, 1 (1976).
- (49) E.Kochanski, and J.F. Gouyet, *Theor. chim. Acta*, **39**, 329 (1975).
- (50) a. E. Kochanski, *Theor. Chim. Acta*, **39**, 339 (1975).  
 b. E. Kochanski, *J. Chem. Pys.*, **58**, 5823 (1973).
- (51) O. Hess, M. Caffarel, J. Langlet, J. Caillet, C. Huiszoon, P. Claverie, in "Modelling of molecular structures and properties". *Studies in physical and Theoretical Chemistry*, **71**, 323, Ed. J.L. Rivail, Elsevier, Amsterdam (1990).
- (52) a. E. Clementi, *J. Chem. phys.*, **46**, 3851 (1967).  
 b. N.R. Kestner, *J. Chem. Phys*, **48**, 252 (1968).  
 c. F.S. Boys, and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970).  
 d. A. Meunier, B. Levy, and G. Berthier, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **29**, 49 (1973).

- e. A. Johanson, P. Kollman, and S. Rothenberg, *Theor. Chim. Acta*, (Berl.), **29**, 167 (1973).
- f. N. Urban, and P. Hobza, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), **36**, 207 et 215 (1975).
- g. B. Jonsson, G. Karlstrom, and H. Wennerstrom, *Chem. Phys. Lett.*, **30**, 58 (1975).
- h. A. Pullman, and H. Berthod, and N. Gresh, *Inter. J Quantum Chem. Sym.*, **10**, 56 (1976).
- i. N.S. Ostlund, and D.L. Merrifield, *Chem. Phys. Lett.*, **39**, 612 (1976).
- j. P.E.S. Wormer, and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.*, **62**, 33 (1975).
- k. D. Kocjan, J. Koller, and A. Azman, *J. Mol. Struct*, **34**, 145 (1976).
- l. M. Bulski, and Chalasinski, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), **44**, 39 (1977).
- m. T.P. Goen, and F.B. van Duijneveldt, "Cit  dans G.H.F. Diercksen, A.J. Sadlej, *Mol. Phys.*, **59**, 889 (1986) et d'autres r fs.
- (53) W. Kolos, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), **51**, 218 (1979).
- (54) W. Kolos, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), **54**, 187 (1980).
- (55) a. L. Kurdi, Th se d' tat, Strasbourg (1987).
- b. L. Kurdi, E. Kochanski, and G.H.F. Diercksen, *Chem. Phys.*, **92**, 287 (1985).
- (56) S.K. Loushin, shi-yi Lui, and C.E. Dykstra, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2720 (1986).
- (57) L.M.J. Kroon- Batenburg, F.B. van Duijneveldt, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **121**, 185 (1985).
- (58) W.A. Sokalski, P.C. Hariharan, and J.E. Kafman, *J. Chem phys.*, **87**, 2803 (1983).
- (59) D.W. Schwenke, and D.G. Truhler, *J. Chem. Phys*, **82**, 2418 (1985).
- (60) G.H.F. Diercksen, and A.J. Sadlej, *Mol. Phys*, **59**, 889 (1986).
- (61) F.J. Olivares del Valle, J.J. Esperilla, E.A. Ojalvo, and A. Requena, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5077 (1986).
- (62) W.A. Sokalski, S. Roszak, P.C. Hariharan, and J.E. Kaufman, *Int. J. Quant. Chem.*, **23**, 847 (1983).
- (63) a. M. Gutowski, F.B. van Duijneveldt, G. Chalasinski, and L. Piela, *Chem. Phys. Lett.*, **129**, 325 (1986).
- b. M. Gutowski, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J.H. van Lenthe, and F.B. van Duijneveldt, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4728 (1993).
- (64) M. Gutowski, F.B. van Duijneveldt, G. Chalasinski, and L. Piela, *Mol. Phys*, **61**, 233 (1987).
- (65) a. I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.*, **23**, 341 (1983).
- b. J. Noga, and A. Vib k, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 114 (1991).
- (66) I. Mayer, in "Modelling of Structure and Properties of Molecules", Z.B. Maksic, ed., Ellis Horwood, Chichester, U.K., 1987, p. 145.
- (67) a. P. Valiron, A. Vib k, and I. Mayer, *J. Comp. Chem.*, **14**, 401 (1993).
- b. J.M. Cullen, *Int. J. Quant. Chem. Sym.*, **25**, 193 (1991).

- c. A.J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, **95**, 6707 (1991).
- d. S. Saebø, W. Tong, and P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, **98**, 2170 (1993).
- e. M. Gutowski, G. Chalasinski, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5540 (1993).
- (68) J.S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 974 (1949); **47**, 120 (1951).
- (69) A. Ben-Naim, and F.H. Stillinger in "Structure, and transport processes in water, and aqueous solutions", R.A. Horne (Wiley-Interscience, New-York, 1972).
- (70) F.M. Stillinger and A. Rahman, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1545 (1974).
- (71) L.L. Shipman, and H.A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **78**, 909 (1974).
- (72) O. Matsuoka, E. Clementi, and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1351 (1976), G.C. Lie, E. Clementi, and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **64**, 2314 (1976).
- (73) H. Popkie, H. Kistenmacher, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **59**, 1325 (1973); H. Kistenmacher, G.C. Lie, H. Popkie, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **61**, 546 (1974).
- (74) G.C. Lie, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **64**, 5308 (1978).
- (75) E. Kochanski, A. Rahmouni, and R. Wiest, in "Modelling of Molecular Structures and Properties", *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, **71**, 303, Ed. J.L. Rivail. Elsevier, Amsterdam (1990).
- (76) R.O. Watts, *Chem. Phys.*, **26**, 367 (1977); D.J. Evans, and R.O. Watts, *Mol. Phys.*, **28**, 1233 (1974).
- (77) C.H.J. Johnson, and T.H. Spurling, *Aust. J. Chem.*, **24**, 1567 (1971); C.H.J. Johnson, A. Pompe, and T.H. Spurling, *Aust. J. Chem.*, **25**, 2021 (1972).
- (78) J.R. Reimers, R.O. Watts, and M.L. Klein, *Chem. Phys.*, **64**, 95 (1982).
- (79) W.L. Jorgenson, J. Chandraseckhar, J.D. Madura, R. W. Impey and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **79**, 926 (1983).
- (80) H.C. Anderson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 145 (1975); H.C. Anderson, and D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1930 (1972); B.M. Ladanyi, and D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **62**, 4308 (1975); L.J. Lowden, and J.P. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **59**, 6587 (1973); (Erratum and addenda: *J. Chem. Phys.*, **62**, 4246 (1975); *ibid*, **61**, 5228 (1974), D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2742 (1973)).
- (81) J. Caillet, P. Claverie, *Acta Cryst.*, **A31**, 448 (1975).
- (82) P. Claverie, and R. Rein, *Intern. J. Quantum Chem.*, **3**, 537 (1967).
- (83) R. Rein, P. Claverie, and M. Pollak, *Inter. J. Quantum Chem.*, **2**, 129 (1968).
- (84) M.J. Mantione, and J.P. Daudey, *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 93 (1970).
- (85) T.P. Lybrand, and P.A. Kollman, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2923 (1985).
- (86) Y. Guissani, B. Guillot, and S. Bratos, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5850 (1988).
- (87) W.L. Jorgensen, and J. Gao, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2174 (1986).
- (88) J.E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A106**, 463 (1924).
- (89) R.A. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A168**, 264 (1938).

- (90) W.Rijks, P.E.S. Wormer, *J. Chem. Phys.*, **90**, 6507 (1989); Erratum, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5754 (1990).
- (91) J. Caillet, P. Claverie, B. Pullman, *Acta Cryst.*, **B32**, 2740 (1976).
- (92) a. A. Geiger, A. Rahman, and F.M. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **70**, 263 (1979).  
b. A. Geiger, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **85**, 52 (1981).  
c. C. Pangali, M. Rao and B.J. Berne, *J. Chem. Phys.*, **71**, 2982 (1979).
- (93) M. Mezei, and D. Beveridge, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6902 (1981).
- (94) J. Chandrasekhar, D.C. Spellmeyer, and W.L. Jorgensen, *J. Ame. Chem. Soc.*, **106**, 903 (1984).
- (95) R.W. Impey, P.A. Madden, and I.R. McDonald, *J. Phys. Chem.*, **87**, 5071 (1983).
- (96) D.G. Bounds, *Mol. Phys.*, **54**, 1335 (1985).
- (97) K. Heinzinger, *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 1031 (1985) et les références qu'il contient.
- (98) E. Clementi, and R. Barsotti, *Chem. Phys. Lett.*, **59**, 21 (1978) et les références qu'il contient.
- (99) a. L. Pratt, and D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **67**, 3683 (1977).  
b. D. Ronis, E. Martina, and J. Deutch, *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 53 (1977).
- (100) a. D. Levesque, J.J. Weis, and G.N. Patey, *Phys. Lett.*, **A66**, 115 (1978).  
b. D. Levesque, J.J. Weis, and G.N. Patey, *J. Chem. Phys.*, **72**, 1887 (1980).  
c. P.G. Kusalik, and G.N. Patey, *ibid.*, **79**, 4468 (1983).
- (101) F. Hirata, P.J. Rossky, and B.M. Pettitt, *J. Chem. Phys.*, **78**, 4133 (1983).
- (102) a. G.N. Patey, and J.P. Valleau, *J. Chem. Phys.*, **63**, 2334 (1975).  
b. G.N. Patey, and S.L. Carnie, *ibid.*, **78**, 5183 (1983).
- (103) M. Berkowitz, O.A. Karim, J.A. Mc Cammon, and P.J. Rossky, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 577 (1984).
- (104) G. Stell, G.N. Patey, and J.S. Hoye, *Adv. Chem. Phys.*, **48**, 183 (1981).
- (105) F. Hirata, B.M. Pettitt, and P.J. Rossky, *J. Chem. Phys.*, **77**, 509 (1981).
- (106) B.M. Pettitt, and P.J. Rossky, *J. Chem. Phys.*, **77**, 1451 (1981).
- (107) L.J. Lowden, and D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **59**, 6587 (1973).
- (108) F. Hirata, and P.J. Rossky, *Chem. Phys. Lett.*, **83**, 329 (1981).
- (109) B.M. Pettitt, and P.J. Rossky, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5836 (1986).
- (110) M.L. Huggins, and J.E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 643 (1933)
- (111) a. M.P. Tosi, and F.G. Fumi, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 45 (1964).  
b. F.G. Fumi, and M.P. Tosi, *ibid.*, **25**, 31 (1964).
- (112) P.S. Ramanathan, and H.L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1086 (1971).
- (113) W. Dietz, W.O. Riede, and K. Heinzinger, *Z. Naturforsch.*, **37a**, 1038 (1982).
- (114) P. Bopp, W. Dietz, and K. Heinzinger, *Z. Naturforsch.*, **34a**, 1424 (1979).
- (115) G. Palinkas, W.O. Riede, and K. Heinzinger, *Z. Naturforsch.*, **32a**, 1137 (1977).
- (116) H. Kistenmacher, H. Popkie, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5842 (1973).

- (117) E. Spohr, G. Palinkas, K. Heinzinger, P. Bopp, and M.L. Probst, *J. phys. Chem.*, **92**, 6754 (1988).
- (118) T.A. Weber., and F.H. Stillinger, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1314 (1982).
- (119) F.H. Stillinger, and C.W. David, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1473 (1978).
- (120) M. Eigen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3**, 1 (1964) et les références qu'il contient.
- (121) P. Kebarle, S.K. Searles, A. Zolta, J. Scarborough, and M. Asshadi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 6393 (1967).
- (122) a. M. de Paz, J.J. Leventhal, and L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3748 (1969).  
b. M. de Paz, A.G. Guidoni, and L. Friedman, *ibid.*, **52**, 687 (1970).
- (123) a. A. Good, D.A. Durden, and P. Kebarle, *J. Chem. Phys.*, **52**, 222 (1970).  
b. E.E. Ferguson, and F.C. Fehsenfeld, *J. Geophys. Res, Space. Phys.*, **74**, 5743 (1969).
- (124) H. Goldschmidt, and O. Udby, *Z. Phys. Chem.*, **60**, 728 (1907).
- (125) W.R. Rodwell, and L. Radom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 2865 (1981).
- (126) a. G. D. Mateescu, and G. M. Benedikt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 3959 (1979).  
b. M.C.R. Symons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 3982 (1980).
- (127) J.P. Behr, Ph. Dumas, and D. Moras, *J. Amer. Chem Soc.*, **104**, 4540 (1982).
- (128) a. R.E. Richards, and J.A.S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1261 (1951); **48**, 675 (1952).  
b. Y. Kakiuchi, H. Shono, and H. Komatsu, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1069 (1951).  
c. D.E. Bethell, and N.J. Sheppard, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1421 (1953).  
d. C.C. Ferriso, and D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1464 (1955).  
e. J.T. Mullhaupt, D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, **24**, 169 (1956).  
f. R.C. Taylor, and G.L. Vidale, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5999 (1956).  
g. R. Savoie, and P.A. Guigère, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2698 (1964).  
h. Y.K. Yoon, and G.B. Carpenter, *Acta Cryst.*, **12**, 17 (1959).  
i. I. Taesler, and I. Olovson, *J. Chem. Phys.*, **51**, 4213 (1969).  
j. J.O. Lundgren, and J.M. Williams, *J. Chem. Phys.*, **58**, 788 (1973).
- (129) E.R. Thorton, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2474 (1962).
- (130) a. E. Kochanski, A. Rahmouni, *J. Chim. Phys.*, **86**, 995 (1989).  
b. E. Kochanski, A. Rahmouni, and R. Wiest, *J. Chim. Phys.*, **87**, 917 (1990).  
c. A. Rahmouni, E. Kochanski, R. Wiest, P.E.S. Wormer, and J. Langlet, *J. Chem. Phys.*, **93**, 66 (1990).
- (131) E. Hückel, *Z. Elektrochem.*, **34**, 546 (1928).
- (132) B.E. Conway, J. O'm. Bockris, and H. Linton, *J. Chem. Phys.*, **24**, 834 (1956).
- (133) M. Eigen, L. de Maeyer, *Proc. Roy. Soc. London, Sec: A*, 247 (1958).
- (134) a. D.F. Hornig, *ibid.*, **23**, 1464 (1955).  
b. P.A. Giguère, *Rev. Chim.*, **3**, 627 (1966) et les références qu'il contient.

- c. M. Fournier, J.C. Rozière, Acad. Scie., Sec. C. **270**, 729 (1970).
- (135) P.A. Giguère, C. Madee, Chem. Phys. Lett., **37**, 569 (1976) et les références qu'il contient.
- (136) a. R.E. Richards, J.A.S. Smith, Trans. Faraday Soc., **47**, 1261 (1951).  
 b. M. Brookhart, G.C. Levy, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1735 (1967).  
 c. A. Commeyras, G.A. Olah, *ibid.*, **91**, 2929 (1969)  
 d. V. gold, J.L. Grant, K.P. Morris, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 397 (1976) et les références qu'il contient.
- (137) a. M. Volmer, Justus Liebigs, Ann. Chem., **440**, 200 (1924).  
 b. V. Luzatti, Acta Cryst., **6**, 157 (1953).  
 c. Yoon, Young Ku, G.B. Carpenter, *ibid.*, **12**, 17 (1959).
- (138) a. P. Kebarle, R.M. Haynes, J.G. Collins, J. Amer. Chem Soc., **89**, 5753 (1967).  
 b. A.W. Castelman Jr, N.I. Tang, H.P. Munkelwitz, Science, **173**, 1025 (1971).
- (139) D.M. Bishop, J. Chem. Phys., **43**, 4453 (1965).
- (140) P.A. Kollman, and C.F. Bender, Chem. Phys. Lett., **21**, 271 (1973).
- (141) J.A. Almkf, and U. Wahlgren, Theor. Chim. Acta, **28**, 161 (1973).
- (142) G.H.F. Diercksen, W.P. Kraemer, and B.O. Roos, Theoret. Chim. Acta, **36**, 249 (1975).
- (143) P. Schuster, Theoret. Chim. Acta, **19**, 212 (1970), in the Hydrogen Bond, Ed.P. Schuster, G. Zundel, and C. Sandorfy. North Holland, **1**, 25 (1976).
- (144) M. Fournier, M. Allavema, and A. Potier, J. Chem. Phys., **69**, 1520 (1972).
- (145) M.C. Flanigan, and J.R. de Lavega, Chem. Phys. Lett., **21**, 521 (1973).
- (146) M. de Paz, S. Ehrenson, and L. Friedman, J. Chem. Phys, **52**, 3362 (1970).
- (147) R. Grahn, Arkiv, Fysik, **19**, 147 (1961); **21**, 1 (1962).
- (148) J.W. Moskowitz, and M.C. Harrison, J. Chem. Phys., **43**, 3550 (1965).
- (149) B.D. Joshi, J. Chem. Phys., **47**, 2793 (1967).
- (150) A.C. Hopkinson, N.K. Holbrook, K. Yates, and I.G. Czimadia, J. Chem. Phys, **49**, 3596 (1968).
- (151) P.A. Kollman, and L.C. Allen, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6101 (1970).
- (152) W.A. Lathan, W.J. Hehre, L.A. Curtiss, and J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6377 (1971).
- (153) M.D. Newton, and S. Ehrenson, J. Am. Chem. Soc., **93**, 4971 (1971).
- (154) G.H.F. Diercksen, and W.P. Kraemer, Theor. Chim. Acta, **23**, 387 (1972).
- (155) H. Lischka, Theor. Chim. Acta, **31**, 39 (1973).
- (156) R. Ahlrichs, F. Driessler, H. Lischka, V. Staemmler, and w. Kutzlignig, J. Chem. Phys., **62**, 1235 (1975).
- (157) W.I. Ferguson, and N.C. Handy, Chem. Phys. Lett., **71**, 95 (1980).
- (158) J.J. Delpuech, G. Serratrice, A. Strich, and A. Veillard, Mol. Phys., **29**, 849 (1975).

- (159) W.P. Kraemer, and G.H.F. Diercksen, *Chem. Phys. Lett.*, **5**, 463 (1970).
- (160) G. Alagona, R. Cimiraglia, and U. Lamanna, *Theor., Chim. Acta*, **29**, 93 (1973).
- (161) W. Meyer, W. Jakubetz, and P. Schuster, *Chem. Phys. Lett.*, **21**, 97 (1973).
- (162) R. Janoschek, E.G. Weiddmann, H. Pfeiffer, and, G. Zundel, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2387 (1972); R. Janoschek, in the *Hydrogen Bond*. Ed. P. Schuster, G. Zundel, and C. Sandorfy, North Holland, **1**, 165 (1976).
- (163) E. Kochanski, *Nouveau Journal de chimie*, **8**, 605 (1984).
- (164) A. Geenberg, R. Winkler, B.L. Smith, and J.F. Liebmann, *J. Chem. Education*, **59**, 367 (1982).
- (165) A. Rahmouni, Thèse d'état, Strasbourg (1990).
- (166) R.R. Coderman, and W.C. Lineberger, *Annual Review of Physical Chemistry*, edited by B.S. Rabinovitch, J.M. Schurr, and H.L. Strauss (Annual Reviews, Palo Alto, 1979).
- (167) L. Radom, *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H.F. Schaefer (Plenum, New - York, 1977), Vol. 4, pp. 333 - 352.
- (168) a. J. Chandrasekhar, J.G. Andrade, and P.V.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5609.
- b. G.W. Spitznagel, T. Clark, J. Chandrasekhar, and P.V.R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, **3**, 363 (1982).
- (169) R. Breslow, in *Biochemistry*, ed. G. Zubay. (Addison - Wesley, Reading, (1983) p. 158).
- (170) P.A. Giguère, M. Pigeon-Gosselin, *J. Raman Spectra*, **17**, 341 (1986).
- (171) S. Golub, and B. Steiner, *J. Chem. Phys.*, **49**, 519 (1968).
- (172) M. Asshadi, and P. Kebarle, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1483 (1970).
- (173) S. Ikuta, *J. Comp. Chem.*, **5**, 374 (1984).
- (174) T. Ackermann, *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 180 (1957).
- (175) T. Erdey - Gruz, *Transport Phenomena in aqueous solutions* (Hilger, London, 1974).
- (176) R.W. Gurney, *Ionic Processes in solutions* (Mc Graw - Hill, New-York, 1953).
- (177) *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (The Chemical Society, London, 1965).
- (178) P.C. Hariharan, and J.A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, **28**, 213 (1973).
- (179) R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **74**, 650 (1980).
- (180) B.O. Roos, W.P. Kraemer, and G.H.F. Diercksen, *Theor. Chim. Acta*, **42**, 77 (1976)
- (181) C. Salez, and A. Veillard, *Theor. Chim. Acta*, **11**, 441 (1968).
- (182) H-J. Werner, P. Rosmus, and E.A. Reinsh, *J. Chem. Phys.*, **79**, 905 (1983).
- (183) G. Andalaro, M. A. Palazzo, M. Migliore, and S.L. Fornili, **149**, 201 (1988).
- (184) G. Bolis, E. Clementi, D.H. Wertz, H.A. Sheraga, and C. Tosi, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 355 (1983).

- (185) H.L. Friedman, and C.V. Krishnan, in *Water, a comprehensive treatise*, vol. 3, ed. F. Franks (Plenum Press, New York, 1972) p. 58.
- (186) Z. Peng, and K.M. Merz, Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9640 (1993).
- (187) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand: New-York, 1939.
- (188) B. Jansson, G. Karlstrom, H. Wennerstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1658 (1978).
- (189) R. Janoschek, H. Preuss, and G. Diercksen, *Int. J. Quantum Chem.*, **1**, 649 (1967).
- (190) T.H. Dunning, Jr, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2830 (1970).
- (191) M. Dupuis, J.D. Watts, H.O. Villar, G.J.B. Hurst, IBM Computations Dept. 48 B/MS 428, Neighborhood Road, Kingston, N.Y. 12401 (1987).
- (192) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1236 (1971).

