

Longueurs de liaisons *ab initio*

J. Demaison*, A. Bouddou et L. Margules

*Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR du CNRS,
bâtiment P5, Université de Lille 1, 59655 Villeneuve-d'Ascq cedex, France*

* Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

Les calculs *ab initio* donnent la structure à l'équilibre avec une précision qui dépend de la sophistication du modèle, mais qui peut être égale à la meilleure précision expérimentale (environ 0.001 Å), du moins dans certains cas favorables. Nous discutons dans cet article à quelles conditions il est possible d'obtenir une telle structure *ab initio* précise.

Mots-clés : structure moléculaire, longueur de liaison, *ab initio*.

ABSTRACT

Ab initio calculations give the equilibrium structure with an accuracy which depends on the sophistication of the model, but which may be as good as the best experimental accuracy, at least in some favourable cases. We discuss in this paper under which conditions it is possible to obtain such an accurate *ab initio* structure.

Key words : molecular structure, bond length, *ab initio*.

INTRODUCTION

La détermination expérimentale de la structure géométrique d'une molécule polyatomique est en général un problème long, difficile et coûteux à résoudre [1, 2]. C'est pourquoi les méthodes théoriques ont toujours été considérées comme une alternative prometteuse [1]. L'apparition d'ordinateurs puissants et bon marché ainsi que des progrès théoriques notables ont permis aux calculs *ab initio* de rivaliser avec les méthodes expérimentales, voire de les surpasser [3-6]. En fait,

une approche plus fructueuse, du moins pour le moment, serait de les considérer comme complémentaires des méthodes expérimentales [2].

Il existe deux grandes méthodes *ab initio* pour accéder à la structure à l'équilibre. La première, purement théorique et très simple dans son principe, consiste à déterminer la géométrie qui correspond au minimum de l'énergie [7, 8]. Dans la deuxième méthode, beaucoup plus compliquée, on calcule d'abord le champ de force anharmonique, ce qui permet d'en déduire la correction vibrationnelle aux moments d'inertie expérimentaux, et donc d'obtenir les moments d'inertie à l'équilibre qui sont finalement utilisés pour calculer la structure [9-10]. Cette méthode donne en général de bons résultats [2] car les champs de force *ab initio* sont relativement fiables, de plus la correction vibrationnelle n'est qu'une petite fraction du moment d'inertie (de l'ordre du pour cent), il n'est donc pas nécessaire de la connaître avec une très grande précision. Cette méthode a été utilisée de manière intensive par Botschwina et col. [11]. Une liste de molécules étudiées avant 1997 est donnée dans le tableau 5 de la Ref. [2]. Parmi les études récentes, on peut citer la structure du silène, $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ [12] et du dioxirane, $c\text{-CH}_2\text{O}_2$ [13]. Toutefois, cette méthode demande beaucoup d'expérience, en particulier pour manipuler les constantes de force. De plus, ce n'est pas une méthode purement théorique puisqu'elle fait appel aux moments d'inertie expérimentaux. Seule la première méthode (minimisation de l'énergie) sera étudiée dans ce travail. Elle peut être utilisée de deux manières :

1) on fait une série de calculs en augmentant la qualité de la base (et de la méthode) jusqu'à l'obtention de la convergence. Les erreurs sont estimées en analysant la sensibilité des résultats à l'augmentation de la taille de la base. Cette méthode à priori très séduisante est très coûteuse et reste, pour le moment, limitée à de très petites molécules.

2) on utilise une base de taille raisonnable et l'on calibre les résultats en effectuant des calculs sur des molécules similaires. Cette méthode est beaucoup plus facile à utiliser, mais elle est semi-empirique car elle fait appel à des résultats expérimentaux.

Après avoir présenté les programmes utilisés pour les calculs, nous allons passer en revue ces deux méthodes et montrer comment il est possible de les utiliser pour déterminer la structure d'une molécule.

PROGRAMMES DE CALCUL

Le programme actuellement le plus **utilisé** est Gaussian dans sa version 94 [14]. Il est le plus complet **et**, probablement le plus facile à utiliser. **Mais** pour **certains calculs** de **haut** niveau (par exemple la **méthode** des clusters couplés), il est moins **performant** que d'autres programmes tels que MOLPRO [15, 16] ou ACES II [17]. Il existe un rapport, **régulièrement** mis à **jour** qui compare les performances des différents programmes sur les différents ordinateurs du **marché** [18].

MÉTHODE DE CONVERGENCE

Pour obtenir des **résultats précis**, il est **nécessaire** de prendre en compte trois problèmes :

1. la corrélation électronique

Négliger la corrélation **électronique** revient à **supposer** que les **électrons** se déplacent **indépendamment** les uns des autres dans le champ des **noyaux** et le champ moyen **dû aux** autres électrons, c'est l'**approximation** de Hartree-Fock [19]. Il est bien **connu** depuis longtemps qu'il est **nécessaire** de tenir compte de cette **corrélation électronique**, **mais** pour obtenir de bons **résultats**, il faut utiliser des **mécanismes** de **corrélation** qui font **participer** au moins trois **électrons**. Il existe actuellement un consensus pour dire que la **méthode** CCSD(T) (**théorie** des clusters couples **avec** les excitations simple et double **augmentée** par un traitement perturbatif des excitations triples [20]) donne les **meilleurs résultats** [3]. **Mais** cette méthode est **très coûteuse** en temps calcul **qui** est proportionnel à la puissance **septième** du nombre n d'orbitales **utilisées**. La méthode CCSD [21] est **un peu** plus **économique** (temps de calcul proportionnel à n^6) **mais** ne semble **pas** donner des **résultats** sensiblement meilleurs que la **méthode** MP2 (**théorie** des perturbations de Møller-Plesset au **deuxième ordre** [22]) pour laquelle le temps de calcul n'est proportionnel **qu'à** n^5 [5]. **Enfin**, pour les **molécules** complexes, les **méthodes** de fonctionnelle de **densité** peuvent fournir **une** alternative **économique** [8] **même** s'il est parfois **difficile** d'estimer leur **précision**. Il est important de **préciser** que **seule** la **méthode** CCSD(T) converge de **manière fiable** vers la **bonne** solution, les autres **méthodes** sont **affectées d'erreurs** plus ou moins **systématiques**. Ce **problème** a été étudié par de **nombreux** auteurs, en particulier Helgaker et col. [5] ont **montré récemment** que si la méthode CCSD(T) **n'était** pas utilisable, MP2 donnait de

meilleurs résultats que CCSD, mais bien entendu avec une précision moindre. Le tableau I donne une comparaison des résultats des méthodes CCSD(T) et MP2 pour la longueur de quelques liaisons X-H (X = C, O, N). On voit que l'erreur moyenne de la méthode CCSD(T) n'est que de 0.0012 Å alors que pour MP2, cette erreur est 0.0036 Å, c'est à dire trois fois plus grande. Une autre constatation importante est que ces erreurs sont, pour l'essentiel **systematiques**. Des résultats comparables peuvent être obtenus sur d'autres liaisons, mais avec des erreurs plus grandes.

Tableau I : comparaison des méthodes CCSD(T) et MP2 pour la longueur de liaison X-H (en Å). Les valeurs expérimentales sont tirées de la Réf. [23] et les valeurs calculées au niveau cc-pVQZ, tous les électrons étant corrélés, de la Réf. [5].

Molécule	Exp.	MP2	CCSD(T)
CH ₄	1.0862	1.0816	1.0853
H ₂ C=CH ₂	1.0809	1.0770	1.0798
HC≡CH	1.0625	1.0591	1.0613
H ₂ CO	1.1005	1.0967	1.09%
HC≡N	1.0655	1.0619	1.0645
H ₂ O	0.9584	0.9561	0.9562
NH ₃	1.0111	1.0075	1.0101

Enfin, il faut signaler que la compensation des erreurs est un phénomène fréquent. Il se peut donc qu'une méthode inadéquate avec une base beaucoup trop petite donne des résultats en apparence excellents, mais il s'agit d'un effet en grande partie aléatoire, donc difficile à prévoir et encore plus à utiliser avec profit.

2. la taille de la base

Les bases actuellement les plus utilisées pour un calcul de géométrie sont les cc-pVnZ ("correlation consistent polarized valence n zeta" avec n = D[ouble], T[riple], Q[ua]druple, 5, ...) de Dunning [24, 25]. Le problème est que la convergence est très lente et qu'il s'avère souvent nécessaire d'extrapoler. Différentes formules empiriques (exponentielle ou géométrique) sont utilisées [6, 26] :

$$r(n) = r(\infty) + BC^n \text{ avec } |C| < 1 \quad (1)$$

$$r(n) = r(\infty) + be^{-cn} \quad (2)$$

où $r(n)$ est la valeur obtenue avec la base cc-pVnZ et $r(\infty)$ la valeur correspondante pour la base de taille infinie. L'inconvénient de ces formules est qu'elles sont purement empiriques et qu'elles ne convergent pas toujours. Il faut donc les utiliser avec précaution et il est préférable, dans la mesure du possible, d'effectuer les calculs avec une base de taille suffisante de manière à minimiser l'influence de l'extrapolation, c'est à dire la valeur $r(n) - r(\infty)$. De nombreux exemples peuvent être trouvés par exemple dans les Refs. [3-6]. Le tableau II rassemble quelques exemples typiques. L'examen de ce tableau montre que la convergence n'est effectivement pas très rapide et qu'elle est d'autant plus lente que les atomes impliqués dans la liaison sont lourds. De plus, pour plusieurs liaisons, en particulier C-F dans CH_3F , la convergence n'est ni géométrique, ni exponentielle, donc les formules d'extrapolation (1) et (2) sont inutilisables. L'étude du fluoroacétylène, $\text{HC}\equiv\text{CF}$, a montré que ce problème pourrait être dû, du moins en partie, à la présence d'un atome très électro-négatif tel que le fluor [27]. Dans ce cas, le problème pourrait être résolu en utilisant des bases avec des fonctions diffuses (aug-cc-pVnZ) sur l'atome électro-négatif. L'influence des fonctions diffuses diminue lorsque la taille de la base augmente, voir tableau III. Il n'est donc pas possible de calculer cette influence avec une petite base pour corriger une grande base. De plus, comme l'indique également le tableau III, cette correction n'est pas constante pour une liaison donnée, mais dépend beaucoup de la molécule considérée.

Tableau II : influence de la taille de la base sur la structure. Valeurs CCSD(T)/cc-pVnZ en Å. Les valeurs expérimentales sont tirées de la Réf. [23].

molécule	liaison	expér.	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	C-C	1.2024	1.2287	1.2097	1.2064	1.2056
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	C-H	1.0625	1.0789	1.0637	1.0633	1.0634
H_2O	O-H	0.9584	0.9663	0.9594	0.9579	0.9579
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	C=C	1.3307	1.3515	1.3370	1.3341	1.3335
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	C-H	1.0809	1.0983	1.0831	1.0822	1.0824
PH_3	P-H	1.4114	1.4311	1.4185	1.4160	1.4145
$\text{HC}\equiv\text{P}$	C-H	1.0706	1.0886	1.0729	1.0722	1.0720
$\text{HC}\equiv\text{P}$	C≡P	1.5399	1.5717	1.5540	1.5473	1.5445
CH_3F	C-F	1.3817	1.3856	1.3813	1.3824	1.3835

Tableau III : influence des fonctions diffuses sur le résultat : longueur de liaison C-F. Valeurs CCSD(T)/cc-pVnZ en Å.

Molécule		<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4
CH ₃ F	cc-pVnZ	1.3856	1.3813	1.3824
	cc-pVnZ+aug(F)	1.4102	1.3892	1.3872
	différence	0.0246	0.0079	0.0048
HC≡CF	cc-pVnZ	1.2942	1.2818	1.2791
	cc-pVnZ+aug(F)	1.3039	1.2844	1.2801
	différence	0.0097	0.0026	0.0010

Tableau IV : influence de la taille des atomes sur la convergence. Valeurs CCSD(T)/cc-pVnZ en Å. Les valeurs expérimentales sont tirées de la Réf. [23].

Molécule	liaison	expér.	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4
HCN	CH	1.0655	1.0826	1.0668	1.0668
HCP	CH	1.0706	1.0886	1.0729	1.0722
FCN	CF	1.2640	1.2826	1.2701	1.2670
CICN	CCl	1.6290	1.6604	1.6437	1.6384
HCN	CN	1.1532	1.1753	1.1601	1.1564
FCN	CN	1.1570	1.1779	1.1632	1.1596
CICN	CN	1.1600	1.1800	1.1656	1.1619
HCP	CP	1.5399	1.5717	1.5540	1.5473

Le tableau IV montre que, plus les atomes sont lourds, plus la convergence est lente. Enfin, même lorsque la convergence est atteinte, la valeur calculée est significativement différente de la valeur expérimentale r_e , voir tableaux II et IV. Cela est dû, pour l'essentiel, à l'effet de la corrélation coeur-valence.

3. corrélation coeur-valence

Les calculs sont en général effectués en "gelant" les électrons des couches internes ("frozen core approximation"), c'est à dire que l'on néglige leur contribution à la corrélation électronique. Cette contribution n'est pas négligeable, mais elle semble être relativement constante pour un environnement moléculaire donné. En d'autres

termes, **dans** le cadre de cette approximation, **il suffit** de la calculer **une seule** fois pour chaque type de liaison. Il n'est pas possible d'estimer **avec précision** l'influence de cette **corrélation** en utilisant les bases **cc-pVnZ** (qui surestiment cette corrrklation). Il faut avoir **recours** à des bases **spécialement développées** à cet effet : **soit** les bases **cc-pCVnZ** ("correlation consistant polarized **core** + valence n zeta") de **Woon** et Dunning [28] ou les bases de Martin et Taylor [29]. L'**importance** de la **corrélation** coeur-valence a **été étudiée systématiquement** par Martin pour les atomes des deux **premières** lignes de la classification **périodique** [30, 31]. Quelques valeurs sont **rassemblées dans** le tableau V.

Tableau V : importance de la corrélation coeur-valence. Valeurs en Å.

Liaison	Martin	cc-pCVTZ	Molécule
C-H	0.0012	0.0010	HC≡CH
C-F	---	0.0018	CH ₃ F
C≡C	0.0026	0.0020	HC≡CH
C≡N	0.0025	0.0017	HC≡N
Si=O	0.0042		Si=O
P≡N	0.0039		P≡N
P≡P	0.0057		P₂
Cl-Cl	0.0038		Cl ₂

On voit que l'effet de la **corrélation** croît avec la **taille** des atomes. Une **deuxième remarque** s'impose : il semble que la base **cc-pVTZ** **sous-estime** cet effet. **Mais** on **peut** se poser la question de savoir s'il est correct d'utiliser **une** base triple zeta (n = 3) pour calculer l'influence de la **corrélation** alors que l'on **sait** qu'il faut **souvent** des bases au moins quadruple zeta pour approcher de la convergence.

4. conclusion

La **méthode d'extrapolation**, même si elle **séduisante**, est **trks coûteuse** en temps **calcul**. De plus, elle est **limitée** à de petites **molécules formées** d'atomes des deux **premières** lignes de la classification **périodique**. Enfin, sa **précision** est **parfois difficile** à estimer.

MÉTHODE DE CALIBRATION

C'est la méthode la plus communément utilisée. On recherche empiriquement le niveau de calcul (méthode/base) le plus économique qui semble donner des résultats fiables. Puis on compare les résultats en utilisant des corrections (offsets) déterminées à partir de molécules similaires dont la structure est bien connue. Cette méthode nécessite donc de faire des calculs sur de nombreuses molécules en utilisant des bases et des méthodes différentes. Depuis le travail de pionnier de Pulay et col. [32], il existe une littérature très abondante sur ce sujet [33-34]. Mais la plupart des auteurs se contentent de résultats peu précis : environ 0.01 Å, ce qui est un ordre de grandeur plus grand que ce qu'on peut espérer. Nous allons passer en revue quelques liaisons importantes pour lesquelles suffisamment de résultats sont disponibles ou ont pu être calculés pour ce travail.

La liaison C-H est l'une des liaisons les plus importantes en chimie organique et c'est l'une dont la longueur est la plus difficile à déterminer expérimentalement avec précision [36]. C'est pourquoi elle a été étudiée abondamment, voir par exemple les Rkfs. [3-5,3638]. La conclusion de ces études est que la méthode MP2 donne des résultats satisfaisants et qu'il n'est pas nécessaire d'avoir recours à une très grande base, la base 6-31G** donnant déjà d'excellents résultats.

Tableau VI : corrections $\Delta r_n = r(\text{exp}) - r[\text{CCSD(T)/cc-pVnZ}]$ en Å.

molécule	exp.	$n = 3$	$n = 4$	Δr_3	Δr_4
HCCH	1.0625	1.0637	1.0633	-0.0012	-0.0008
	1.0862	1.0890	1.0879	-0.0028	-0.0017
HCN	1.0655	1.0668	1.0668	-0.0013	-0.0013
H ₂ CO	1.1005	1.1033	1.1022	-0.0028	-0.0017
H ₂ C=CH ₂	1.0809	1.0831	1.0822	-0.0022	-0.0013
H ₂ C=SiH ₂	1.0819	1.0834	1.0828	-0.0015	-0.0009
H ₂ CS	1.0856	1.0875	1.0867	-0.0019	-0.0011
HCP	1.0706	1.0729	1.0722	-0.0023	-0.0016

Une autre conclusion extrêmement importante est que, même au niveau CCSD(T), la correction (offset) n'est pas rigoureusement constante. Elle tend à augmenter légèrement (en valeur absolue) avec la longueur de la liaison : avec la base cc-pVTZ, elle vaut 0.0028 Å dans CH₄ et 0.0012 Å dans HC≡CH. Avec la base

cc-pVQZ, ces corrections sont respectivement : 0.0017 et 0.0009 Å. Voir tableau VI. Cette variabilité limite la précision de la méthode qui ne peut être meilleure que 0.001 Å.

Les tableaux VII et VIII rassemblent des résultats obtenus avec trois méthodes différentes pour les liaisons C≡C, C-F et C-Cl. Les méthodes choisies sont CCSD(T), MP2 et la méthode de la fonctionnelle de densité avec la fonctionnelle B3LYP [39] qui semble souvent donner d'excellents résultats [8]. On voit qu'au niveau CCSD(T), il est possible d'obtenir une correction qui est pratiquement constante pour un type de liaison donné. La seule exception notable est pour CH₃F sans qu'il soit possible de fournir une explication tout à fait satisfaisante à cette déviation (mais voir ci-dessus la discussion sur l'influence des fonctions diffuses). Un autre résultat intéressant est que les méthodes MP2 et B3LYP, bien que beaucoup moins précises que CCSD(T), donnent des résultats qui sont en général d'une précision satisfaisante. En effet, bien que la correction soit beaucoup plus grande qu'avec CCSDQ, la longueur $r(\text{C}\equiv\text{C})$ peut aussi être calculée avec les méthodes MP2 et B3LYP. Mais ce bon résultat peut être dû au fait que le domaine de variation de cette longueur de liaison est très faible, ce qui donne l'impression trompeuse que la correction est constante. C'est probablement la raison pour laquelle des résultats aussi bons ont été obtenus pour la liaison C≡N [40].

Tableau VII : comparaison des longueurs expérimentales et ab initio des liaisons C≡C (en Å).

molécule	Exp.	B3LYP		MP2		CCSD(T)	
		6-311++G(3df, 2pd)		6-311++G(3df, 2pd)		cc-pVTZ	
		Calc.	e - c	Calc.	e - c	Calc.	e - c
FCCF	1.1860	1.1827	0.0033	1.1929	-0.0069	1.1928	-0.0068
HCCF	1.1961	1.1913	0.0048	1.2038	-0.0077	1.2027	-0.0066
ClCCCl	1.2025	1.1981	0.0044	1.2127	-0.0102	1.2087	-0.0062
HCCCl	1.2030	1.1976	0.0054	1.2121	-0.0091	1.2094	-0.0064
HCCH	1.2024	1.1962	0.0062	1.2107	-0.0083	1.2098	-0.0074
HCC	1.2076					1.2147	-0.0071
HCCBr	1.2036	1.1987	0.0049	1.2138	-0.0102		
HCCCN	1.2058	1.2007	0.0051	1.2163	-0.0105		
CH ₃ CCH	1.2053	1.1991	0.0062	1.2131	-0.0078		
HCCNC	1.2032	1.1988	0.0044	1.2115	-0.0083		
moyenne ^a			0.0050		-0.0088		-0.0067
médiane ^a			0.0050		-0.0087		-0.0066
kart type ^a			0.0010		0.0014		0.0005

^a pour les valeurs absolues des résidus e - c.

Par **contre**, pour les liaisons C-F et C-Cl, la correction n'est plus du tout constante avec les **méthodes** MP2 et B3LYP. Dans ce cas, la **méthode** CCSD(T) est un **ordre** de grandeur plus **précise** et la méthode B3LYP est sensiblement moins **bonne** que MP2.

Tableau VIII : comparaison des longueurs expérimentales et *ab initio* des liaisons C-F and C-Cl (en Å).

molécule	Exp.	B3LYP		MP2		CCSD(T)	
		6-311++G(3df, 2pd) Calc.	e - c	6-311++G(3df, 2pd) Calc.	e - c	cc-pVTZ Calc.	e - c
C-F							
FCO ⁺	1.2014	1.1989	0.0025	1.2001	0.0013	1.2058	-0.0044
FCN	1.2644	1.2635	0.0009	1.2635	0.0009	1.2701	-0.0057
HCCF	1.2765	1.2755	0.0010	1.2762	0.0003	1.2814	-0.0049
FCCF	1.2835	1.2827	0.0008	1.2832	0.0003	1.2886	-0.0051
CF ₂	1.2970	1.3009	-0.0039	1.2954	0.0016	1.3024	-0.0054
FCH	1.3050	1.3068	-0.0018	1.3030	0.0020	1.3107	-0.0057
CF ₄	1.3151	1.3238	-0.0087	1.3174	-0.0023	1.3192	-0.0041
CH ₃ F	1.3812	1.3883	-0.0071	1.3830	-0.0018	1.3816	-0.0004
CH ₂ F ₂	1.3508	1.3605	-0.0097	1.3544	-0.0036		
CHF ₃	1.3284	1.3383	-0.0099	1.3321	-0.0037		
F ₂ C=O	1.3110	1.3164	-0.0054	1.3123	-0.0013		
FCP	1.2760	1.2749	0.0011	1.2770	-0.0010		
moyenne ^a			0.0041		0.0020		-0.0045
médiane ^a			0.0025		0.0016		-0.0050
kart type ^a			0.0033		0.0013		0.0017
C-Cl							
ClCN	1.6300	1.6301	-0.0001	1.6251	0.0049	1.6437	-0.0137
ClCCCl	1.6350	1.6347	0.0003	1.6314	0.0036	1.6490	-0.0140
HCCCl	1.6353	1.6352	0.0001	1.6317	0.0036	1.6492	-0.0139
CH ₃ Cl	1.7768	1.7944	-0.0176	1.7715	0.0053	1.7905	-0.0137
SCFCl	1.7133	1.7257	-0.0124	1.7118	0.0015		
SCCl ₂	1.7220	1.7371	-0.0151	1.7236	-0.0016		
OCCL ₂	1.7380	1.7523	-0.0143	1.7354	0.0026		
OCHCl	1.7650	1.7833	-0.0183	1.7582	0.0068		
CH ₂ Cl ₂	1.7640	1.7798	-0.0158	1.7609	0.0031		
moyenne ^a			0.0104		0.0038		-0.0138
médiane ^a			0.0143		0.0036		-0.0138
kart type ^a			0.0079		0.0018		0.0001

^a pour les valeurs absolues des **résidus** e - c.

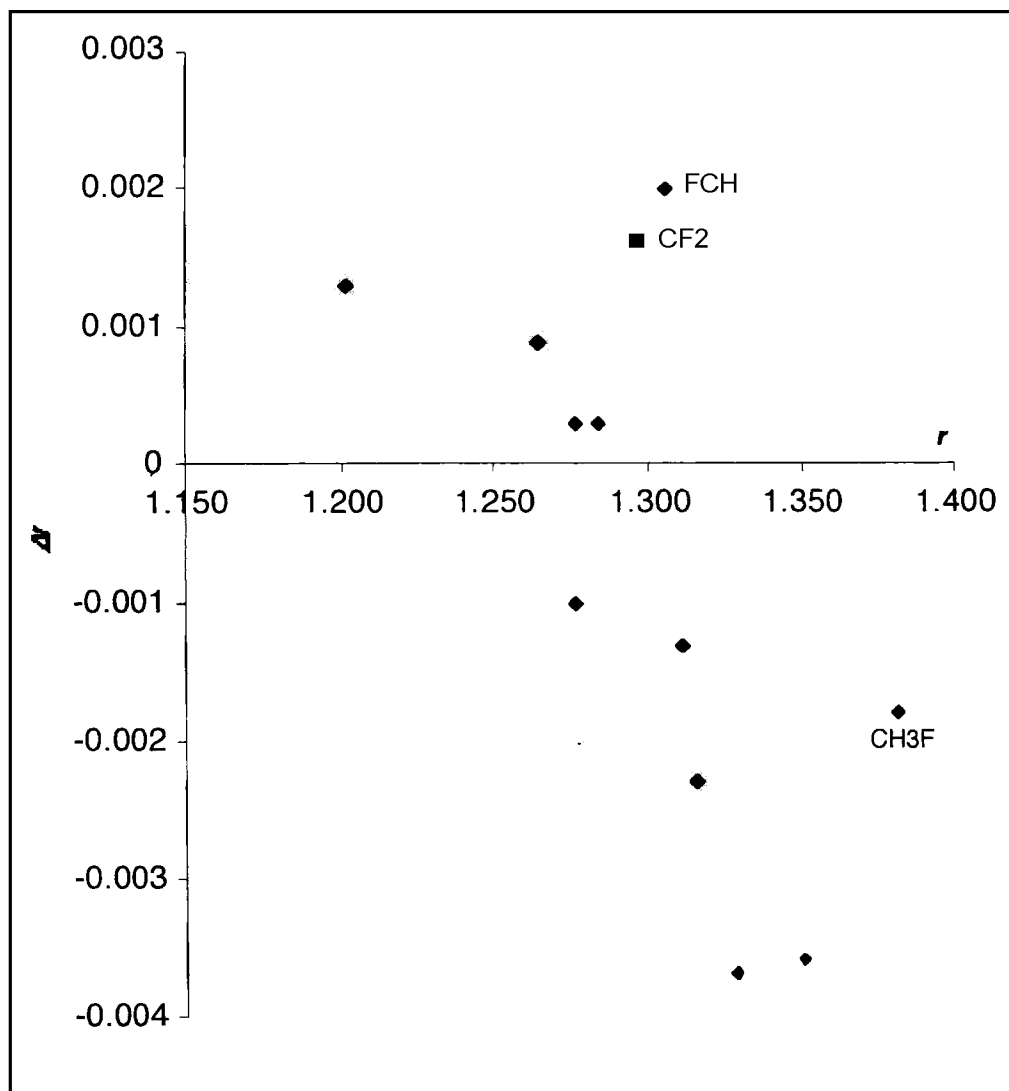


Figure 1 : variation de la correction $\Delta r = r(\text{exp}) - r(\text{MP2})$ en fonction de $r(\text{exp})$. Valeurs en Å.

Dans le cas de la liaison CF, il semble que la correction $r(\text{exp}) - r(\text{MP2})$ varie approximativement linéairement comme r , si l'on excepte la molécule "pathologique" CH_3F ainsi que les radicaux CF_2 et FCH dans lesquels le carbone

n'est pas sp^3 , voir figure 1. Le tableau VII ne comporte que des liaisons triples $C\equiv C$ dont le domaine de variation de la longueur est très faible. Il serait intéressant d'étudier la variation de la correction $r(\text{ab initio}) - r_e$ pour les différents types de liaisons CC. Très peu de résultats sont actuellement disponibles, toutefois les structures de l'éthylène, $H_2C=CH_2$ [26] et du benzène, $c-C_6H_6$ [41] ont été récemment calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ. Bien que la structure à l'équilibre de cette dernière molécule soit peu précise, il est possible de se faire une idée de la variation de la correction avec la longueur de liaison. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IX. Il apparaît très clairement que la correction décroît lorsque la longueur de liaison croît.

Tableau IX : variation de la correction $r(\text{CCSD(T)/cc-pVTZ}) - r_e$ pour la liaison CC

Molécule	ab initio	exp.	e. - c.
$HC\equiv CH$	1.2098	1.2024	-0.0074
$H_2C=CH_2$	1.3371	1.3307	-0.0064
$c-C_6H_6$	1.3975	1.392	-0.0055

RÉFÉRENCES

- 1 Domenico A., Hargittai I. (1992) *Accurate Molecular Structures*. Oxford University Press, Oxford.
- 2 Demaison J., Wlodarczak G., Rudolph H.-D. (1997) *Advances in Molecular Structure Research*, edité par M. Hargittai et I. Hargittai. JAI Press Inc. Greenwich, Connecticut, p. 1.
- 3 Lee T. J., Scuseria G. E. (1995) *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, édité par S. R. Langhoff. Kluwer, Dordrecht, p. 47.
- 4 Peterson K. A., Dunning T. H. (1997) *J. Chem. Phys.* **106**, 4119-4140.
- 5 Helgaker T., Gauss J., Jørgensen P., Olsen J. (1997) *J. Chem. Phys.* **106**, 6430-6440.
- 6 Feller D., Peterson K. A. (1998) *J. Chem. Phys.* **108**, 154-176.
- 7 Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. v.R., Pople J. A. (1986) *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, New York.
- 8 Foresman J. B., Frisch A. (1990) *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.

- 9 Clabo D. A., Allen W. D., Remington R. B., Yamaguchi Y., Schaefer H. F. (1988) *Chem. Phys.* **123** 187-239.
- 10 Allen W. D., Yamaguchi Y., Csaszar A. G., Clabo D. A., Remington R. B., Schaefer H. F. (1990) *Chem. Phys.* **145** 427-466.
- 11 Botschwina P., Flügge J. (1991) *Chem. Phys. Lett.* **180**, 589-593. Gottlieb C. A., Killian T. C., Thaddeus P., Botschwina P., Fliügge J., Oswald M. (1993) **98**, 4478-4485. Botschwina P., Fluegge J., Seeger S. (1993) *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 494-498 (1993). McCarthy M. C., Gottlieb C. A., Thaddeus P., Horn M., Botschwina P. (1995) *J. Chem. Phys.* **103**, 7820-7827.
- 12 Bailleux S., Bogey M., Demaison J., Bürger H., Senzlober M., Breidung J., Thiel W., Fajgar R., Pola J. (1997) *J. Chem. Phys.* **106**, 10016-10026.
- 13 Stanton J., Lopreore C. L., Gauss J. (1998) sous presse.
- 14 Gaussian 94, Revision E.2, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Gill P. M. W., Johnson B. G., Robb M. A., Cheeseman J. R., Keith T., Petersson G. A., Montgomery J. A., Raghavachari K., Al-Laham M. A., Zakrzewski V. G., Ortiz J. V., Foresman J. B., Cioslowski J., Stefanov B. B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C. Y., Ayala P. Y., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Replogle E. S., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Binkley J. S., Defrees D. J., Baker J., Stewart J. P., Head-Gordon M., Gonzalez C., et Pople J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- 15 MOLPRO94 est un ensemble de programmes ab initio écrits par Werner H.-J. et Knowles P.J., avec des contributions de Almløef J., Amos R.D., Deegan M.J.O., Elbert S.T., Hampel C., Meyer W., Peterson K.A., Pitzer R.M., Stone, A.J. et Taylor P.R..
- 16 Hampel C., Peterson K. A., Werner H.-J. (1992) *Chem. Phys. Lett.* **190**, 1-12.
- 17 Stanton J. F., Gauss J., Watts J. D., Lauderdale W. J., Bartlett R. J. (1992) *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **26**, 879-894.
- 18 Feller D. *The EMSL Ab Initio Methods Benchmark Report. A Measure of Hardware and Software Performance in the Area of Electronic Structure Methods.* <http://www.emsl.pnl.gov:2080/docs/tms/abinitio/cover.html>.
- 19 Rivail J.-L. (1989) *Éléments de Chimie Quantique à l'usage des chimistes*, InterEditions, Paris.
- 20 Raghavachari K., Trucks G. W., Pople, J. A., Head-Gordon M. (1989) *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479-483.
- 21 Purvis III G. D., Bartlett R. J. (1982) *J. Chem. Phys.* **76**, 1910-1918.
- 22 Møller C., Plesset M. S. (1934) *Phys. Rev.* **46**, 618-622.

- 23 Graner G., Hirota E., Iijima T., Kuchitsu K., Ramsay D. A., Vogt J., Vogt N. (1995) *Structure Data of Free Polyatomic Molecules*, Landolt-Bornstein Vol. 23, Springer, Berlin.
- 24 Woon D. E., Dunning T. H. (1993) *J. Chem. Phys.* **98**, 1358-1371.
- 25 Dunning T. H. (1989) *J. Chem. Phys.* **90**, 1007-1023.
- 26 Martin J. M. L., Taylor, P. R. (1996) **248**, 336-344.
- 27 Persson B. J., Taylor, P. R., Martin, J. M. L. (1998) *J. Phys. Chem. A* **102**, 2483-2492.
- 28 Woon D.E., Dunning T.H.(1995) *J. Chem. Phys.* **103**, 4572-4585.
- 29 Martin J. M. L. J., Taylor P. R. (1994) *Chem. Phys. Lett.* **225**,473-479.
- 30 Martin J. M. L. J. (1995) *Chem. Phys. Lett.* **242**, 343-350.
- 31 Martin J. M. L. J. (1998) *Chem. Phys. Lett.* **282**, 16-24.
- 32 Pulay P., Fogarasi G., Boggs J. E. (1979) *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2550-2560.
- 33 Schäfer L., Van Alsenoy C., Scarsdale J. N. (1982) *J. Mol. Struct.* **86**, 349-364.
- 34 De Smedt J., Vanhouteghem F., Van Alsenoy C., Geise H. J., Schäfer L. (1992) *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **259**, 289-305.
- 35 Geise H., Pickhout W. (1988) *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction*, édité par M. Hargittai et I. Hargittai. VCH, Weinheim, p. 321.
- 36 Demaison J., Wlodarczak G. (1994) *Struct. Chem.* **5**, 57-66.
- 37 Le Guennec M., Dernaïson J., Wlodarczak G., Marsden C. J. (1993) *J. Mol. Spectrosc.* **160**, 471-490.
- 38 Demaison J., Cosléou J., Bocquet R., Lesarri A. G. (1994) *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 400-418.
- 39 Becke A. D. (1993) *J. Chem. Phys.* **98**, 5648-5652.
- 40 Priem D , Cosléou J., Demaison J., Merke I., Stahl W., Jerzembeck W., Birger H.(1998) *J. Mol. Spectrosc.* sous presse.
- Martin, J. M. L., Taylor P. R., Lee, T. J. (1997) *Chem. Phys. Lett.* **275**, 414-422.