

Modélisation des systèmes complexes. Effets de solvant sur les modes de vibration d'un solute au sein d'une solution

J.-L. Rivail^{1,*}, D. Rinaldi¹ et V. Dillet²

¹ *Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7565 du CNRS, Université Henri Poincaré, Nancy 1, Institut Nanceien de Chimie Moléculaire, Domaine Scientifique Victor Grignard, BP. 239, 54506 Vandœuvre-les-Nancy cedex, France*

² *LEDSS, UMR 5616 du CNRS, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, BP. 53, 38041 Saint-Martin-&Hères cedex 9, France*

* *Correspondance et tirés-à-part.*

RÉSUMÉ

Le modèle du milieu continu polarisable, dans le formalisme du champ de réaction self consistant, est étendu pour permettre le calcul des vibrations moléculaires au sein d'un liquide au moyen des méthodes de la chimie quantique. Appliqué aux vibrations $\nu_{C=O}$ d'une série de composés carbonyles en solution dans le cyclohexane et dans l'acétonitrile, le modèle se révèle tout-à-fait apte à permettre le calcul des fréquences de vibrations d'un solute. L'origine moléculaire de l'effet de solvant est discutée.

Mots-clés : Effets de solvants, vibrations moléculaires, SCRF, composés carbonylés.

ABSTRACT

The continuous polarizable model, in the self consistent reaction field formalism is extended to allow the computation of the vibrational frequencies within a liquid by means of the methods of quantum chemistry. Applied to a series of carbonyl compounds in cyclohexane and acetonitrile solutions, the model appears as being quite convenient to compute the vibrational frequencies of a solute. The molecular origin of the solvent effect is discussed.

Key words : solvent effects, molecular vibrations, SCRF, carbonyl compounds.

INTRODUCTION

Les **données** des spectroscopies moléculaires sont des informations précieuses **sur** la structure des molécules, surtout lorsqu'elles peuvent **être attribuées** à des molécules isolées, **c'est-à-dire** lorsqu'elles sont obtenues **sur** des composés à l'état gazeux. En **pratique** cependant, il n'est pas rare **que** les déterminations spectroscopiques courantes soient faites sur des liquides **purs** ou des solutions et les résultats **obtenus** peuvent **s'écarter** de **façon** significative de ceux relatifs aux molécules isolées. Ces effets de solvant [1] ont **fait l'objet** de nombreuses recherches, **tant** expérimentales que théoriques. Les perturbations apportées par les molécules avoisinantes **sur** la structure de la molécule **étudiée** peuvent **être** classées **sous** deux **rubriques**. On peut concevoir des interactions spécifiques **liées** à la nature chimique des molécules de soluté **et/ou** de solvant. C'est le **cas**, en **particulier**, des interactions par liaison hydrogène ou des complexes par **transfert** de charge. Dans ce **cas**, l'**espèce** chimique **étudiée** n'est plus la molécule de soluté **mais** un complexe doté de caractéristiques qui lui sont propres. Dans la **grande** majorité des **cas**, cependant, une explication de ce genre **paraît fortement irréaliste** et on lui substitue **une analyse** fondée **sur** les aspects **purement** physiques des interactions entre molécules de soluté et de solvant qui, à l'**inverse** de l'approche précédente, sont considérées comme **conservant** leur **individualité**. Dans cette approche, on **fait l'hypothèse** que les échanges **électroniques** entre molécules sont négligeables **et** que les perturbations subies par **celles-ci** sont avant tout de nature **électrostatique** : chaque molécule **créant** dans son entourage un champ électrique susceptible de modifier la structure électronique et la **géométrie** d'une **molécule** voisine, et réciproquement. La description moléculaire d'un liquide **devient alors** un problème à n corps double d'une indispensable étude statistique compte tenu du grand nombre de configurations **d'énergie** voisine que peut prendre un **échantillon même limité** à quelques **centaines** de molécules.

On peut cependant chercher à dégager les **caractéristiques** les plus marquantes du phénomène **étudié** en **adoptant** une représentation simplifiée de la réalité et en **substituant** à une image réaliste du liquide un modèle susceptible de **permettre** une évaluation acceptable de l'effet du solvant sur ce phénomène.

En considérant l'effet moyen de l'ensemble des molécules du liquide sur une molécule de solvant, on peut **admettre** que cette **dernière** subit une perturbation sous la **forme** d'un champ électrique probablement très **hétérogène** et fluctuant dans le temps **autour** d'une valeur **moyenne** en chaque point, qui **dépend** non seulement des **propriétés** des molécules de solvant, ainsi que de la **densité** de ce milieu, **mais** aussi des propriétés du soluté qui, comme nous l'avons vu, influence le solvant. Ce champ, appelé champ de réaction, peut **être** évalué au moyen de **différents** modèles dont le plus **connu** consiste à **considérer** que la molécule de soluté est placée dans **une** cavité ménagée au sein d'un milieu doté des **propriétés** macroscopiques du solvant. En utilisant une cavité sphérique et en développant la distribution de charges du soluté en multipôles, Kirkwood [2] a proposé un calcul de ce champ et, **partant**, de l'**énergie libre** d'interaction soluté-solvant. Une version simplifiée de ce modèle, où la molécule est représentée par un dipôle seul, conduit au modèle de Onsager [3]. Ce dernier a subi divers **raffinements**, comme le remplacement de la cavité sphérique par une cavité **sphéroïdale** [4] pouvant **être** mieux adaptée à la **géométrie** du soluté.

En **traitant** l'interaction du champ de réaction avec la molécule de soluté comme une perturbation dans l'**équation** de **Schrödinger** du **soluté**, il est possible de calculer la structure électronique de cette molécule, comme **cela** a été **montré** dès **1973** à l'**aide** du modèle de Onsager utilisant une cavité sphérique [5] ou **sphéroïdale** [6]. Par la suite, ce **traitement** a été étendu à un développement **multipolaire** à un **ordre** quelconque [7] **ainsi** qu'à **une** cavité **ellipsoïdale** [8] ou de **forme** quelconque [9]. **Simultanément**, une approche **traitant** la perturbation numériquement s'est révélée également très efficace dans le cas d'une cavité de **forme** quelconque [10]. De nos jours, plusieurs codes de calcul sont fondés **sur** ces modèles, et des articles de **revue** font le point **sur** cette approche des effets de solvant [11][12].

Dans une **première partie**, nous rappellerons ici les principes du **modèle** utilisé : cavité de **forme** quelconque et développement multipolaire de la distribution de charges, puis **nous analyserons** les conséquences de ce modèle sur les vibrations moléculaires du soluté [13].

Dans une seconde **partie**, nous rassemblerons les résultats de calculs **relatifs** à l'effet du solvant sur les fréquences de vibration $\nu_{C=O}$ d'une **série** de composés carbonyles.

L'**analyse** des résultats **visera** à mettre en **lumière** l'origine **moléculaire** des effets observés.

CONSTANTES DE FORCE HARMONIQUES D'UNE MOLECULE SOUMISE A UN CHAMP DE REACTION

Dans cet exposé, nous représenterons la distribution de charges du soluté sous la **forme** d'un développement multipolaire à un centre. Le **formalisme** s'étend sans difficulté au **cas** d'un développement à plusieurs centres [14] dont le principal défaut est d'alourdir l'écriture.

Nous adopterons pour les moments **multipolaires** le formalisme des **tenseurs sphériques** dans lequel la composante m du multipole d'ordre ℓ centre à l'**origine** s'écrit, pour une **distribution** de charges classiques Q_i

$$M_{\ell}^m = \sum_i Q_i r_i^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (1)$$

où r_i , θ_i , φ_i sont les coordonnées **polaires** du point où est **localisée** la charge Q_i . Dans le cas d'un **système** comportant des électrons, l'**opérateur** correspondant s'en déduit **immédiatement** en **donnant** aux Q_i la charge -1 unité atomique.

Dans ce formalisme, la composante M_{ℓ}^m n'est **couplée** qu'avec la composante R_{ℓ}^m du **tenseur** des **dérivées** d'ordre ℓ du potentiel électrostatique à l'origine, et

l'énergie d'interaction de la distribution de charge avec le potentiel qu'elle subit a pour expression :

$$E = - \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} R_{\ell}^m M_{\ell}^m \quad (2)$$

que l'on écrira en notation vectorielle

$$E = -\mathbf{R} \cdot \mathbf{M} \quad (3)$$

a. Molécule dans un champ statique inhomogène

Soit R_0 un champ extérieur inhomogène, independant du temps. L'énergie totale d'une molécule soumise a cette perturbation s'écrit

$$E = E_0 - \mathbf{R}_0 \cdot \mathbf{M} \quad (4)$$

ou E_0 représente l'énergie de la molécule non perturbée.

En se limitant a l'approximation harmonique la composante (st) du tenseur des constantes de forces s'écrit :

$$k_{st} = \frac{f^2 E}{f q_s f q_t} = \frac{f^2 E_0}{f q_s f q_t} - \mathbf{R}_0 \frac{f^2 \mathbf{M}}{f q_s f q_t} \quad (5)$$

ou q_s et q_t sont deux coordonnees intramoléculaires quelconques.

b. Molécule dans une cavité entourée d'un milieu polarisable

La polarisation du milieu continu par la molécule de solute crée au sein de la cavité un champ de réaction \mathbf{R}_i qui interagit avec cette dernière. Ce processus entraîne une variation de l'énergie libre du solvant qui vaut $\frac{1}{2} \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{M}$ [15] de telle sorte que la variation d'énergie libre du système due a l'interaction de la molécule avec son environnement vaut :

$$E'_i = -\frac{1}{2} \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{M} \quad (6)$$

Dans l'approximation de la réponse linéaire, le champ de réaction \mathbf{R}_i est relié aux propriétés de la molécule par la relation :

$$\mathbf{R}_{it}^m = \sum_{\ell} \sum_m f_{\ell\ell'}^{mm} \mathbf{M}_{\ell}^m \quad (7)$$

que nous écrivons

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{M} \quad (8)$$

Si l'on suppose que la réponse du milieu environnant aux variations de géométrie est immédiate, et que la cavité se déforme avec la molécule, les constantes de force harmoniques ont pour expression :

$$\begin{aligned} \frac{f^2 E}{f q_s f q_t} &= \frac{f^2 E_0}{f q_s f q_t} - \mathbf{M} \mathbf{f}_i \frac{f^2 \mathbf{M}}{f q_s f q_t} - \frac{f \mathbf{M}}{f q_s} \mathbf{f}_i \frac{f \mathbf{M}}{f q_t} \\ &\quad - \frac{1}{2} \mathbf{M} \frac{f^2 \mathbf{f}_i}{f q_s f q_t} \mathbf{M} - \frac{1}{2} \mathbf{M} \frac{f^2 \mathbf{f}_i}{f q_s} \frac{f \mathbf{M}}{f q_t} - \frac{1}{2} \mathbf{M} \frac{f^2 \mathbf{f}_i}{f q_t} \frac{f \mathbf{M}}{f q_s} \end{aligned} \quad (9)$$

MODELISATION DES EFFETS DE SOLVANT SUR LES VIBRATIONS D'UN SOLUTE

Intéressons-nous maintenant au cas où les changements de géométrie du solute interviennent à fréquence élevée, comme c'est le cas pour les vibrations moléculaires.

a) Vibrations moléculaires dans un solvant non polaire, polarisable

Lorsque les molécules de solvant sont dépourvues de moment dipolaire, la seule contribution à la polarisation macroscopique du milieu est la polarisabilité électronique qui est connue pour s'établir très rapidement avec une constante de temps bien inférieure aux temps caractéristiques des vibrations moléculaires. On

s'attend donc à ce que le champ de réaction **calculé** avec la constante **diélectrique statique** du solvant suive les variations des moments électriques du solute. En revanche, il semble **très irréaliste** d'imaginer que les **molécules** de solvant entourant le solute se déplacent à la **fréquence** des vibrations de ce dernier. Il est donc **légitime** de **supposer** la cavité invariable, ce qui **entraîne** que les coefficients du champ de réaction, **f**, sont constants. **Dans** ces conditions, les constantes de force **deviennent** :

$$\frac{f^2 E}{fq_s fq_t} = \frac{f^2 E_0}{fq_s fq_t} - \mathbf{Mf}_i \frac{f^2 \mathbf{M}}{fq_s fq_t} - \frac{f \mathbf{M}}{fq_s} \mathbf{f}_i \frac{f \mathbf{M}}{fq_t} \quad (10)$$

b) Vibrations moléculaires dans un solvant polaire polarisable

La polarisation des liquides polaires peut **être analysée comme** la résultante de deux effets. Comme dans le cas des liquides non dipolaires, une première contribution est due à la **polarisation induite**. Celle-ci se manifeste à toutes les **fréquences**, jusque dans l'**infra-rouge lointain** ou la **constante** diélectrique **mesurée**, **notée** ϵ_∞ , n'est plus imputable qu'à ce **phénomène**. La présence de dipôles donne lieu à la polarisation d'orientation. La constante **diélectrique** ϵ mesurée aux basses **fréquences** est le **résultat** de ces deux effets.

Les facteurs du champ de réaction peuvent, eux aussi, **être décomposés en une somme** de deux **termes** : une contribution d'orientation **f_o** et un terme d'induction **f_i**, avec

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_o + \mathbf{f}_i \quad (11)$$

Si l'on **considère maintenant** un solute en vibration, **il est clair** que la **partie** du champ de réaction due à la polarisation d'orientation **pourra être considérée comme constante** alors que l'induction aura **une** contribution qui **varie** avec les variations des moments électriques du solute. Les constantes de force **subiront donc une** double modification décrite par les équations (5) et (10) :

$$\frac{f^2 E}{f q_s f q_t} = \frac{f^2 E_0}{f q_s f q_t} - \mathbf{M} \mathbf{f}_o \frac{f^2 \mathbf{M}}{f q_s f q_t} - \mathbf{M} \mathbf{f}_i \frac{f^2 \mathbf{M}}{f q_s f q_t} - \frac{f \mathbf{M}}{f q_s} \mathbf{f}_i \frac{f \mathbf{M}}{f q_t} \quad (12)$$

que l'on peut écrire

$$\frac{f^2 E}{f q_s f q_t} = \frac{f^2 E_0}{f q_s f q_t} - \mathbf{M} \mathbf{f} \frac{f^2 \mathbf{M}}{f q_s f q_t} - \frac{f \mathbf{M}}{f q_s} \mathbf{f}_i \frac{f \mathbf{M}}{f q_t} \quad (13)$$

CALCUL DES FREQUENCES DE VIBRATION D'UNE MOLECULE EN SOLUTION

Le calcul des spectres de vibration d'une molécule isolée se fait couramment à l'aide des méthodes de la chimie quantique au niveau Hartree-Fock, post Hartree-Fock ou au moyen des méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans tous les cas, le calcul passe par le calcul d'orbitales moléculaires développées sur une base d'orbitales atomiques (usuellement gaussiennes) $|\mu\rangle, |\nu\rangle, \dots$. Il nécessite la recherche des fonctions propres d'un opérateur de Hartree-Fock ou de Kohn et Sham que nous noterons dans tous les cas F .

Dans le cas d'une molécule interagissant avec un solvant, l'élément de matrice (μ, ν) de cet opérateur se déduit de l'élément correspondant pour la molécule isolée, $F_{\mu\nu}^Y$ par la relation

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^o + \sum_t \sum_m \sum_r \sum_{m'} \mu \dot{\mathbf{M}}_t^m \dot{\nu} f_{tt}^{mm'} \sum_\lambda \sum_\eta P_{\lambda\eta} \lambda \dot{\mathbf{M}}_r^{m'} \dot{\eta} \quad (14)$$

ou $P_{\lambda\eta}$ est un élément de la matrice densité.

Sous réserve que l'on ait pu calculer les facteurs du champ de réaction, le calcul des orbitales moléculaires se déroule de façon identique au cas de la molécule isolée et conduit à l'énergie du système. Les dérivées premières et secondes de l'énergie s'obtiennent de la même façon mais on se souvient (équations 3) que les constantes de force nécessitent le recours à un deuxième jeu de facteurs du champ de réaction : les facteurs f_i calculés en utilisant la constante diélectrique à fréquence infinie ϵ_∞ (équation 13).

Ces facteurs du champ de réaction sont calculés en résolvant les équations de l'électrostatique classique à la surface de la cavité. Dans le **cas général**, elles sont **calculées numériquement** [9] mais elles prennent des **formes analytiques** simples dans le **cas** d'une cavité ellipsoïdale [8] ou sphérique [7]. Dans ce **dernier cas**, les facteurs correspondant à une **valeur** de 4 sont indépendants de m . Ils valent, pour une cavité de rayon a [2] :

$$f_{\ell} = \frac{1}{a^{2\ell+1}} \frac{(\ell+1)(\epsilon-1)}{(\ell+1)\epsilon + \ell} \quad (15)$$

APPLICATION: CALCUL DE L'EFFET DE SOLVANT SUR LA VIBRATION $\nu_{C=O}$ DE COMPOSES CARBONYLES

Nous illustrerons les propos précédents en **calculant** la **fréquence** $\nu_{C=O}$ du formaldéhyde, de l'**acétaldéhyde**, de l'acétone, de l'acroléine, du **chlorure d'acétyle** et du **formamide** dans le vide et dans deux solvants : le cyclohexane et l'acétonitrile à 25°C.

Les calculs sont effectués dans le **formalisme** de la fonctionnelle de la **densité**, en utilisant la fonctionnelle dite B3LYP [16] et la base standard 6-311G** et le logiciel GAUSSIAN 94 [17]. Le module de calcul de l'effet de solvant est une version **augmentée** du module SCRFAC [18] et les **cavités** de **forme moléculaire** sont **construites** en utilisant le logiciel GEPOL [19] dans lequel les rayons atomiques sont déduits des rayons de van der Waals par multiplication par **un facteur 1.3** [9].

Les constantes diélectriques **utilisées** sont, pour le cyclohexane $\epsilon = \epsilon_{\infty} = 2,0$ [1] et pour l'**acétonitrile** $\epsilon = 36,5$ [1] et $\epsilon_{\infty} = 1,782$ [20].

Les **résultats** sont **rassemblés** dans le tableau I. Ils **révèlent** que si l'on tient compte du **fait** que les **fréquences** de vibration sont systématiquement **surestimées** par

un facteur de $1,04 \pm 0,01$, le modèle rend compte correctement de l'effet de solvant sur la position des raie d'absorption infra-rouge.

Tableau I : Fréquences de vibration $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) de composés carbonylés dans le vide et dans deux solvants.

		vide	cyclohexane	acétonitrile
formaldehyde	$\nu_{\text{calc.}}$	1827	1800	1800
	$\nu_{\text{exp.}}$	1746	1735	1723
	rapport	1,04	1,04	1,04
acétaldehyde	$\nu_{\text{calc.}}$	1840	1811	1791
	$\nu_{\text{exp.}}$	1746	1733	1723
	rapport	1,05	1,04	1,04
acetone	$\nu_{\text{calc.}}$	1804	1792	1771
	$\nu_{\text{exp.}}$	1737	1723	1713
	rapport	1,04	1,04	1,03
acroléine	$\nu_{\text{calc.}}$	1785	1772	1749
	$\nu_{\text{exp.}}$	1723	1707	1698
	rapport	1,03	1,04	1,03
chlorure d'acétyle	$\nu_{\text{calc.}}$	1915	1910	1903
	$\nu_{\text{exp.}}$	1822	1811	1805
	rapport	1,05	1,05	1,05
formamide	$\nu_{\text{calc.}}$	1817	1795	1760
	$\nu_{\text{exp.}}$	1740	1716	1702
	rapport	1,04	1,05	1,03

DISCUSSION. ORIGINE MOLECULAIRE DE L'EFFET DE SOLVANT

Dans un article **historique**, Bauer et Magat [21] ont analyse les effets susceptibles de **modifier** la **fréquence** d'un vibreur diatomique lorsqu'il est place en solution. Ils ont **souligné l'importance** de deux effets qui sont respectivement, la perturbation apportee par le milieu sur le vibreur suppose non modifie et les modifications de geometrie du vibreur induites par l'interaction avec le solvant, qui provoquent **un** déplacement de **fréquence** dans le cas d'un **oscillateur anharmonique**. Ces effets ont ete formalises ulterieurement par Buckingham [22]. Dans une etude precedente [13], nous avons analyse le rôle respectif de **ces** deux causes de déplacement de frequences, en calculant les fiequenes de vibration de la molecule ayant conserve la geometrie de la phase **gazeuse mais** subissant le champ de reaction du solvant, d'une part, et en **répétant** le calcul pour une molecule placee **dans** le vide **mais** ayant la **géométrie** qu'elle **aurait** en solution. Cette etude qui a **porté** sur les trois vibrations de plus haute frequence du formaldéhyde montre que les deux effets sont, en premiere approximation **additifs**, et met en evidence de **façon nette** que le **deuxième** effet, qui est lie a l'anharmonicite, est nettement l'effet le plus important. On peut le verifier, de nouveau dans le **cas** present. Par exemple la vibration $\nu_{C=O}$ du formaldéhyde, que l'on trouve a 1800 cm^{-1} dans l'**acétonitrile serait** a 1799 cm^{-1} dans le vide avec la **géométrie** obtenue en solution. Une **conséquence** importante de ce **résultat est** qu'il suffit de pouvoir **prédire** avec **suffisamment** de precision les **modifications** geometriques que **subit** une molecule lorsqu'on la met en solution pour **être a même** de prevoir les **changements** que **subit** son spectre de vibration. Elle reduit l'**intérêt** des precautions **prises** dans cette etude pour représenter **correctement** l'interaction d'une molecule en vibration avec son entourage et explique le succes de certains **traitements beaucoup** mois **sophistiqués mais** qui utilisent un modele qui **permet d'estimer** les modifications de geometrie avec une precision acceptable, ce qui est possible sans **raffinements** excessifs. Neanmoins, les **écarts** entre **une première**

évaluation et un calcul plus raffiné peuvent justifier l'utilisation de notre modèle des lors qu'il ne nécessite pas des calculs prohibitifs.

CONCLUSION

Une analyse détaillée, dans le formalisme du champ de réaction, de l'effet de l'environnement d'un solute au sein d'une solution a conduit à la mise au point un code de calcul de chimie quantique qui permet le calcul des fréquences des modes de vibration d'un solute avec la précision de la méthode de calcul quantique utilisée. L'analyse du rôle du solvant révèle que l'essentiel de l'effet provient des modifications géométriques que subit le solute par rapport à sa structure en phase gazeuse. Cela rend particulièrement aisée une évaluation rapide de l'effet attendu, en utilisant un simple code permettant l'optimisation de la géométrie du solute. Dans cette étude nous nous sommes limités aux fréquences et n'avons pas abordé les variations d'intensité des raies, car leur calcul au moyen des méthodes usuelles de la chimie quantique est beaucoup plus délicat et les résultats obtenus beaucoup moins fiables. Par conséquent il est illusoire d'attendre une validation du modèle à partir de cet effet.

REFERENCES

- 1 Reichardt C. (1979) Solvent *effects* in organic chemistry (Weinheim : Verlag Chemie), p. 270
- 2 Kirkwood J.G. (1934) *J. Chem. Phys.*, 2, 351
- 3 Onsager L. (1936) *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486
- 4 Scholtke I.G. (1949) *Physica*, 15, 437 – Buckingham A.D. (1953) *Austral J. Chem.*, 6, 93, 323 (1953)
- 5 Yomosa S. (1973) *J. Phys. Soc. Japan*, 35, 1738; (1974) *J. Phys. Soc. Japan*, 36, 1655
- 6 Rinaldi D., Rivail J.L. (1973) *Theor. Chim. Acta* 32, 57
- 7 Rinaldi D., Rivail J.L. (1973) *Chem. Phys.* 18, 233

- Rivail J.L., Terryn B. (1982) *J. Chim. Phys.*, 79, 1 – Rinaldi D., Ruiz-Lopez M.F., Rivail J.L. (1983) *J. Chem. Phys.*, 78, 834 – Rinaldi D., Rivail J.L., Rguini N. (1992) *J. Comp. Chem.*, 13, 675
- Dillet V., Rinaldi D., Angyan J.G., Rivail J.L. (1993) *Chem. Phys. Lett.*, **202**, 18 – Dillet V., Rinaldi D., Rivail J.L. (1994), *J. Phys. Chem.*, 98, 5034
- 10 Miertus S., Sirocco E., Tomasi J. (1981) *Chem. Phys.*, 55, 117
- 11 Tomasi J., Persico M. (1994) *Chem. Rev.*, 94, 2027
- 12 Rivail J.L., Rinaldi D. (1995) *Comp. Chem. Review of Current Trends*, edited by J. Leszczynski (Singapore : World Scientific) p. 139
- 13 Rivail J.L., Rinaldi D., Dillet V. (1996) *Mol. Phys.*, 89, 1521
- 14 Dillet V., Rinaldi D., Bertran J., Rivail J.L. (1996) *J. Phys. Chem.*, 104, 9437
- 15 Rivail J.L., Terryn B., Rinaldi D., Ruiz-Lopez M.F. (1985) *J. Molec. Struct. THEOCHEM*, 120, 387
- Becke A.D (1993) *J. Chem. Phys.*, 98, 5648 – Lee C., Yang W., Parr R.G (1988) *Phys. Rev.* **B37**, 785
- Frisch M.J., Trucks G.W., Head-Gordon M., Gill P.M.W., Wong M.W., Foresman J.B., Johnson B.G., Schlegel H.B., Robb M.A., Replogle E.S., Gomperts R., Andres J.L., Raghavachari K., Binkley J.S., Gonzales C., Martin R.L., Fox D.J., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.J.P., Pople J.A. (1994) GAUSSIAN 94 (Pittsburgh PA : Gaussian Inc.)
- 18 Rinaldi D. Pappalardo R.R., SCRFPAC, **QCPE** 622
- 19 Pascual-Ahuir J.L., Silla E., Tunon I. (1992), *GEPOL, Q.C.P.E.*, 554
- 20 Merckx R., Verlost J., Bruylants P. (1993), *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 42, 177 (valeur extrapolée à partir des résultats expérimentaux)
- Bauer E. et Magat M. (1938), *J. Phys. Radium*, 9, 319
- Buckingham A.D. (1958), *Proc. Roy. Soc. A*, 248, 169 ; (1960), *Proc. Roy. Soc. A*, **252**, 32