



*Chapitre I:
méthode de calculs
Et logiciels utilisés*

Chapitre I : Méthodes de calculs *et logiciels utilisés*

1. Historique

2. Introduction

- ❖ Modélisation moléculaire : Pour qui ? Pour quoi ?
- ❖ Approximation de Born-Oppenheimer

3. Méthodes de calculs

3.1. Les méthodes semi-empiriques:

- ❖ Méthode PM3 (Parameter Method number 3)

3.2. Méthodes Hartree-Fock

3.3. Méthode DFT

3.4. Choix de la méthode

4. Logiciels utilisés.

- ❖ Gaussian
- ❖ ChemBio3D

5. Bases et fonctionnelle utilisées

- ❖ Les bases 6-31G et 6-311G
- ❖ La fonctionnelle B3LYP

6. Energie d'ionisation et affinité électronique

1. Historique

La chimie théorique est l'étude de la chimie à travers un raisonnement théorique fondamental (habituellement à l'aide des mathématiques et de la physique). En particulier, l'application de la mécanique quantique à la chimie a donné naissance à la chimie théorique. Depuis la fin de la seconde guerre mondiale, le progrès des ordinateurs a permis le développement de la chimie numérique (ou computationnelle) Application de codes informatique la chimie[1].

Comme les études sur la mécanique quantique sont considérées comme étant à la frontière entre la chimie et la physique, elles ne font donc généralement pas partie de la chimie quantique, mais ce que l'on considère comme le premier calcul de chimie quantique fut fait par les scientifiques allemands Walter Heitler et Fritz London sur la molécule de dihydrogène en 1927. La méthode de Heitler et London fut étendue aux États-Unis par les chimistes John C. Slater et Linus Pauling pour devenir la méthode « Valence-Bond (VB) » (ou Heitler-London-Slater-Pauling (HLSP)). Dans cette méthode, l'attention est surtout portée sur l'interaction des paires électroniques, et elle corrèle assez bien avec la représentation classique des liaisons chimiques par les chimistes.

Dans une autre approche développée par Friedrich Hund et Robert S. Mulliken, les électrons sont décrits comme des fonctions mathématiques délocalisées sur l'intégralité de la molécule. L'approche de Hund-Mulliken, plus communément appelée méthode des orbitales moléculaires est celle qui permet le mieux de prédire les propriétés des molécules et est donc la méthode la plus utilisée de nos jours.

Les équations de la chimie quantique devenant très rapidement trop complexes pour être résolues exactement, il est courant d'en faire une résolution numérique approchée à l'aide de supercalculateurs[2].

2. Introduction

La chimie quantique est une branche de la chimie théorique qui applique la mécanique quantique aux systèmes moléculaires pour étudier les processus et les propriétés chimiques. Le comportement électronique et nucléaire des molécules étant responsable des propriétés chimiques ne peut être décrit adéquatement qu'à partir de l'équation du mouvement quantique (équation de Schrödinger) et des autres postulats fondamentaux de la mécanique quantique. Cette nécessité a motivé le développement de concepts et de méthodes de calculs numériques

qui ont permis à la chimie moderne de faire des progrès considérables tant en ce qui concerne la compréhension des phénomènes que des applications [2].

La chimie théorique propose deux grandes méthodes pour le calcul de l'énergie potentielle : mécanique classique, mécanique quantique. Dans cette dernière catégorie, la méthode Hartree-Fock (HF)[11,12]. figure parmi les moins « précises ». Une autre méthodologie appelée « théorie de la fonctionnelle de la densité » (DFT)[11,12] a pris une ampleur considérable ces dernières années grâce aux bons résultats qu'elle procure. La littérature regorge de résultats obtenus grâce à cette méthode.

❖ **La modélisation moléculaire : Pour qui ? Pour quoi ?**

La modélisation moléculaire est un outil destiné aux chercheurs préoccupés par la structure et la réactivité des molécules. La connaissance de la structure des édifices moléculaires permet de comprendre ce qui est réalisé dans une transformation physique, chimique ou biologique. Elle peut permettre aussi de prévoir de telles transformations. La compréhension comme la prévision sont considérablement facilitées lorsque l'on peut visualiser les structures.[3]

Une molécule est correctement décrite par sa géométrie et ses propriétés thermodynamiques. La visualisation doit rendre compte de l'ensemble de ces caractéristiques. La question essentielle est de représenter une molécule sur l'écran de la façon la plus proche possible de la "réalité" ; on peut dire donc que l'utilisation de l'informatique a permis de mettre au point un outil performant c'est "la modélisation moléculaire." [3]

Les méthodes de calculs utilisées répondent plus ou moins bien à ces deux types de préoccupation :

-La Mécanique Moléculaire (MM) basée sur les calculs de mécanique classique qui permet de calculer l'énergie stérique du système. Elle utilise comme outil le "champ de force"

-La Mécanique Quantique (MQ) basée sur la résolution d'une équation différentielle, fonction des coordonnées électroniques du système (équation de Schrödinger). Le principe de ces calculs est d'exprimer les orbitales moléculaires comme combinaisons d'orbitales atomiques ou "bases". La méthode de Hückel et la méthode de Hartree-Fock (calculs semi-empiriques et *ab initio*) mettent en jeu différentes approximations correspondant à différentes "méthodes". La méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) calcule l'énergie du système à partir de la densité et non plus des orbitales moléculaires. Cette dernière méthode demande moins de calculs pour des résultats similaires.[3]

A partir d'une structure quelconque du système étudié, le calcul de l'énergie est réalisé par la mécanique moléculaire ou par la mécanique quantique, les deux types de calcul pouvant être couplés. La minimisation de l'énergie permet une représentation probable.[3]

✓ A partir des calculs en Mécanique Moléculaire :

* Mesures de géométrie : angles de valence, longueurs de liaison, angles dièdres, conformation,...etc.

* Caractérisation des centres asymétriques.

* Analyse des différentes composantes de l'énergie stérique (énergie d'élongation, de torsion, ...etc.).[3]

✓ A partir des calculs en Mécanique Quantique :

* Paramètres géométriques (angles de valence, angles dièdres, longueurs de liaison,...etc.).

* Propriétés électroniques (orbitales moléculaires, moment dipolaire, densité de spin, potentiel électrostatique,...etc.).

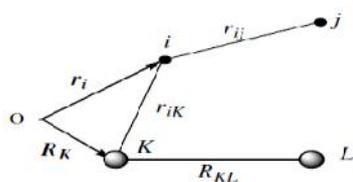
* Caractéristiques spectrales (IR, UV, Vis) [3].

❖ Approximation de Born-Oppenheimer

En chimie quantique, le calcul des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde d'une molécule (même de taille modeste) est une tâche extrêmement lourde. L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) permet de la soulager grandement. Cette méthode a été publiée en 1927 par Born et Oppenheimer et est toujours utilisée en chimie quantique.

L'hypothèse de Born et Oppenheimer peut s'exprimer ainsi :

"On considère que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons : on les considère comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule. On traite alors les distances internucléaires comme des paramètres"[4].



● noyaux
● électrons

Tel que :

K : est l'atome de numéro atomique Z_K , de masse M_K et de n électrons.

R_K et r_i : les vecteurs de positions.

Schéma3 :Distances inter-particules dans un système de noyaux et d'électrons.

3. Méthodes de calculs

3.1. Les méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques sont des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger à systèmes plusieurs électrons. Contrairement aux méthodes *ab initio*, les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux, de manière à réduire le nombre d'intégrales et ainsi alléger le temps de calcul, la durée des calculs étant corrélée au nombre d'intégrales bi électroniques impliquées dans le processus de résolution. Ces intégrales évoluent en $N^4/8$. N étant le nombre de fonctions de base [5].

Dans les méthodes *semi-empiriques*, en revanche, on simplifie le calcul par diverses approximations :

- * On néglige les électrons internes, en ne considérant que les électrons de valence, pour les quels on utilise une base minimale de type Slater.
- * On pourra négliger des intégrales faisant intervenir des atomes « éloignés ».
- * Certaines intégrales sont évaluées à l'aide de paramètres ou de formules empiriques.

Parmi ces méthodes, nous citons, la méthode CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), INDO (*Intermediate Neglect Differential Overlap*) et MNDO (*Modified Neglect Differential Overlap*). Deux méthodes ont de très bon rapport qualité/prix et sont largement utilisées dans le calcul des molécules organiques, les méthodes AM1 et PM3, disponibles dans le programme GAUSSIAN [6].

❖ Méthode PM3 (Parameter Method number 3)

Le modèle PM3 est aussi basé sur la méthode MNDO [7]. L'hamiltonien de PM3 reprend les mêmes éléments que ceux de AM1, mais contrairement à cette méthode, les paramètres de PM3 ne sont pas uniquement déterminés par les connaissances en chimie et par « l'intuition ». Dans cette méthode l'optimisation de ces paramètres se base sur un plus large échantillon de molécules et l'échantillonnage est de ce fait automatisé.

Les méthodes AM1 et PM3 ont donc des paramètres très différents, même si ces deux modèles utilisent les mêmes approximations. De même, ces deux méthodes donnent des résultats différents pour les propriétés thermodynamiques et structurales, mais toutes deux ont un niveau de pertinence proche [8,9].

Cependant la méthode PM3 rencontre encore des problèmes, notamment au niveau de l'évaluation de la barrière de rotation des liaisons amides qui est sous-estimée voir inexistante dans certains cas. Ce problème a fait l'objet de corrections, notamment dans des méthodes plus récentes telles que PM6 [10].

3.2.MéthodeHartree-Fock (ab initio)

Avec un système à couches électroniques complètes (*closed-shell*), chaque électron est soumis à la répulsion d'un ensemble de paires électroniques, plus l'électron de spin opposé occupant la même orbital moléculaire (OM). Les OM des électrons a et b sont donc deux à deux dans un environnement identique et on leur attribue a priori les mêmes coefficients : c'est la méthode *RHF (Restricted Hartree-Fock)* [6].

Les méthodes ab initio désignent les méthodes Hartree-Fock (HF), post-HF et la DFT. La méthode HF [11,12] est la plus simple des méthodes ab initio, mais elle souffre d'un manque de précision lié en particulier à l'absence de prise en compte de la corrélation dynamique et à l'utilisation d'un champ électronique moyen pour exprimer la fonction d'onde poly-électronique d'un système à N électrons.

Les méthodes dites non empiriques ou ab initio, admettent en général les approximations suivantes :

- * L'approximation de Born Oppenheimer[4], dans laquelle les électrons évoluent dans le champ de noyaux fixes.
- * L'approximation non relativiste consistant à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.
- * L'approximation orbitalaire (ou modèles à particules indépendantes), qui selon la méthode de Hartree-Fock, associe aux électrons des fonctions mono-électroniques appelées orbitales moléculaires (O.M.) notées.

L'application des méthodes ab initio reste réservée au traitement des systèmes de petite taille, car parmi les difficultés qui se posent au niveau du calcul ab initio, notons :

- * Les calculs complexes d'intégrales qui demandent un temps de calcul et une capacité mémoire importante.
- * Le choix de la base, qui est lié à la nature de la propriété physicochimique que l'on veut étudier. L'obstacle rencontré dans les calculs ab initio est le nombre d'intégrales biélectroniques multicentriques du type (rs/tu).

La méthode de Hartree-Fock est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à N fermions utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater.

La répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte. Seul son effet moyen est inclus dans le calcul. Pour l'état de base du système avec couche fermée, les orbitales sont doublement occupées.

Malgré tout, la méthode Hartree-Fock (HF) figure parmi les moins «précises». Une autre méthodologie appelée « théorie de la fonctionnelle de la densité » (DFT) a pris une ampleur considérable ces dernières années grâce aux bons résultats qu'elle procure. La littérature regorge de résultats obtenus grâce à cette méthode.

Nous citons ci-dessous les principaux avantages et inconvénients [13] des méthodes ab initio:

Inconvénients

Les calculs peuvent être très longs.

Méthode compliquée.

Avantages

Donne des informations sur toutes les propriétés liées à la structure électronique.

Estimation des données thermodynamiques de toutes les espèces (neutres, radicaux, ions et espèces excitées).

Les méthodes peuvent donner des informations très fiables.

On travaille à 0 K mais on peut également prendre en compte la température.

3.3.Méthode DFT

La DFT (Density Functional Theory) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps avec pour paramètre la densité électronique. Elle a été développée par Hohenberg, Kohn et Sham pour le calcul de la structure électronique de la matière dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste [11,12]. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme l'énergie, par exemple [14,15]. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique en chimie quantique et en physique de la matière condensée. La DFT

a été étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps et au domaine relativiste [16]. Elle est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. Notons que le temps du calcul est principalement déterminé par le niveau de la théorie utilisée (Hartree- Fock ou DFT).

3.4. Choix de la méthode

Le choix du type de calcul dépendra donc du problème étudié (degré de liberté du système et précision souhaitée du calcul) et évidemment des ressources de calculs (puissance de l'ordinateur) :

* Limitation du nombre d'atomes par le potentiel de calcul de la machine.

* Coût en temps (et donc en argent) : pour n orbitales, il y a n^4 calculs *ab initio* et n^2 ou n^3 calculs *semi-empiriques* suivant les approximations admises; le nombre de calcul varie linéairement avec le nombre d'atomes en mécanique moléculaire[17].

Pour les grosses molécules (>1000 atomes) : protéines ou polymères, les capacités informatiques actuelles ne permettent pas de faire de la Chimie Quantique sur toute la molécule, on fait donc la Mécanique Moléculaire (MM).

Pour les plus petites molécules on peut utiliser la chimie quantique (QM) :

Jusqu'à 1000 atomes : méthodes semi-empiriques.

Jusqu'à 200 atomes : méthodes DFT ou *ab initio*.

4. Logiciels utilisés

Un logiciel de modélisation moléculaire comprend de manière générale les modules suivants :

Construction, visualisation et manipulation des molécules.

Calculs

Sauvegarde des structures et gestion des fichiers

Etude des propriétés moléculaires [17].

❖ Gaussian

GAUSSIAN est un logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70) [18]. Il a été depuis sans cesse mis à jour[19,20]. Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en

particulier les méthodes ab initio comme Hartree-Fock. Les droits de Gaussian étaient initialement détenus par l'université Carnegie-Mellon, et plus tard Gaussian, Inc.

Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.[21] Les Sorties majeures de Gaussian sont : Gaussian70, Gaussian76, Gaussian77, Gaussian78, Gaussian80, Gaussian82, Gaussian83, Gaussian85, Gaussian86, Gaussian88, Gaussian90, Gaussian92, Gaussian93, Gaussian94, Gaussian95, Gaussian96, Gaussian98, Gaussian03, Gaussian09

Gaussian est un logiciel de modélisation moléculaire. Il se base sur les lois basiques de la mécanique quantique, Gaussian prédit de nombreuses propriétés électroniques et moléculaires d'atomes, de molécules et aussi de réactions chimiques. Ces propriétés sont principalement : les énergies, la structure et les différents paramètres géométriques, les fréquences, les charges atomiques et les symétries des vibrations des systèmes moléculaires.

Ce logiciel est utilisé pour étudier les molécules et les réactions dans une large gamme de conditions. Incluant à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement (intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition), ainsi l'étude de la réactivité et l'effet du solvant (constante d'équilibre,...), la prédiction des spectres IR et Raman. Gaussian peut utiliser plusieurs méthodes de calculs tels que les méthodes semi-empiriques (AM1, PM3, ...), les méthodes ab initio (Hartree-Fock) et celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec différentes bases et fonctionnelles [21].

Notons que nous avons utilisé dans ce mémoire la version gratuite 2003 et la dernière version utilisée actuellement par les laboratoires et les centres de recherche est celle de l'année 2009.

❖ ChemBio3D

ChemBio3D permet aux chimistes et biochimistes d'utiliser des graphiques de surface moléculaire de qualité et des méthodes de calcul rigoureuses. Grâce à l'intégration à l'analyse moléculaire, ChemBio3D regroupe plusieurs logiciels à la fois comme Gaussian 03, Mopac, MM2, GAMESS et la méthode de Hückel. Le programme ChemDraw intégré dans ChemBio3D permet de dessiner les molécules et les visualiser en 3D pour faire la modélisation sans introduire les coordonnées cartésiennes ou internes. Ce logiciel permet comme tous logiciel de chimie quantique de donner toutes les propriétés électroniques et

moléculaires d'une molécule ou composé quelconque (énergie, enthalpie de formation, moment dipolaire, distances, angle, charges,...etc.).

5. Bases et fonctionnelles utilisés:

Il existe un grand nombre de bases de fonctions gaussiennes disponibles et mises au point par plusieurs auteurs tels que Huzinaga, Dunning, Pople,...etc.

La base est dite minimale si chaque OA est représentée par une seule fonction mathématique, étendue si chacune d'elles est représentée par plusieurs fonctions.

❖ Les bases 6-31G et 6-311G

Dans la base 6-31G, chaque orbitale de cœur est représentée par six gaussiennes, mais celles des orbitales de valence sont réparties en deux groupes : trois gaussiennes « internes » pour décrire la région proche du noyau et une « externe » pour les régions plus éloignées. La raison est que les coefficients des orbitales de valence sont optimisés séparément, ce qui donne plus de souplesse à la description du nuage électronique. Dans la base 6-311G, chaque orbitale de cœur est représentée par six gaussiennes et chaque orbitale de valence par trois gaussiennes « interne » et une gaussienne « externe ». Dans la base 6-311G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes [22].

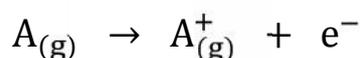
❖ La fonctionnelle B3LYP

La fonctionnelle de corrélation B3LYP la plus utilisée est celle proposée par Lee, Yang et Parr (LYP) [23]. En 1994, Stephens et collaborateurs ont abouti à une autre fonctionnelle qui est très utilisée, c'est la fonctionnelle hybride B3LYP. Celle-ci n'est pas basée sur le modèle de gaz d'électrons uniforme et elle est dérivée d'une expression d'énergie de corrélation pour l'atome d'hélium donnée par Colle et Salvetti.

6. Grandeurs électroniques :

❖ Energie d'ionisation :

On appelle énergie d'ionisation, l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome à l'état gazeux, et former ainsi un ion positif aussi appelé cation. On peut représenter ce processus par l'équation suivante :



Le potentiel d'ionisation ou énergie d'ionisation d'un atome ou d'une molécule est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron (le moins lié) à l'état gazeux et former un ion positif. Plus généralement, la $n^{\text{ième}}$ énergie d'ionisation est l'énergie requise pour arracher le $n^{\text{ième}}$ électron après que les $n-1$ premiers électrons ont été arrachés. D'une façon générale, les énergies d'ionisation décroissent le long d'une colonne du Tableau périodique des éléments et croissent de gauche à droite le long d'une période de la table[24].

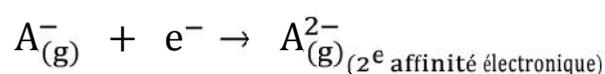
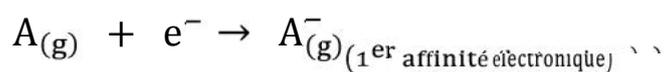
❖ Affinité électronique

L'affinité électronique, parfois notée AE ou A, est la quantité d'énergie dégagée suite à la capture d'un électron par un atome en phase gazeuse[25,26]. Plus l'affinité électronique est grande, plus la capture d'un électron par l'atome dégage de l'énergie et plus cette capture est stable. Une affinité électronique négative signifie au contraire qu'il faut fournir de l'énergie à l'atome pour lui attacher un électron.

L'affinité électronique d'un élément est la quantité de chaleur reçue par une mole d'atomes séparés de cet élément pour leur fournir à chacun un électron.

Les éléments de plus forte A.E. se trouvent en haut à droite du tableau périodique, A.E. a tendance à valeurs plus élevée de gauche à droite (mais on observe de nombreuses irrégularités).

De façon générale pour un élément X la réaction associée à l'affinité électronique est :



Donc l'affinité électronique est l'énergie nécessaire pour capter un électron[27].

En chimie physique, le concept d'énergie d'ionisation est l'opposé de celui d'affinité électronique, c'est-à-dire l'énergie dégagée lorsqu'un atome neutre capte un électron et forme un ion négatif.

Références:

- [1] Patrick Chaquin, *Manuel de chimie théorique : Application à la structure et à la réactivité en chimie moléculaire*, Ellipses Marketing, 25-53, **2000**.
- [2] T. T. Nguyen-Dang, *Chimie quantique*, 99, **2005**.
- [3] Renée Paugam, Master de Chimie, ORSAY, p. 1-14, **2008**.
- [4] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84, 457, **1927**.
- [5] C. Kapota, Thèse de l'École Polytechnique, Palaiseau, **2005**.
- [6] P. Chaquin, *Manuel de Chimie théorique*, Ellipses, Paris, **2000**.
- [7] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, 10, 209-220, **1989**.
- [8] J. J. P. Stewart, Optimisation of parameters for semiempirical methods II Applications., *J. Comput. Chem*, 10, 221-264, **1989**.
- [9] J. J. P. Stewart, Optimisation of parameters for semiempirical methods I. Method., *J. Comput. Chem.*, 10, 209-220, **1989**.
- [10] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.*, 13, 1173, **2007**.
- [11] D. Hartree, *R. Proc., Cambridge Philos.*, 24, 89, **1928**; V.Z. Fock, *Phys.*, 61, 126, **1930**.
- [12] J. Slater, *C. Phys. Rev.*, 48, 35, **1930**; C. Roothaan, *C. J. Rev. Mod. Phys*, 23, 69, **1951**.
- [13] G.J. Kearley et B. Nicola, *J. Phys. IV*, 10, 237, **2000**.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, B864, **1964**; W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133, **1965**.
- [15] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, UK, **1989**; R. M. Dreizler, E. K. V. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Manybody Problem*, Springer, Berlin Heidelberg, New York **1990**; W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [16] Cyril Colas, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique-Chimie, Paris, p. 130, **2006**.
- [17] Reims, Atelier thématique "Modélisation des propriétés de molécules : pratique du logiciel Gaussian" URCA-ROMEO, **2008**.
- [18] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton and J. A. Pople, *Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange*, Program N° 237, **1970**.
- [19] David Young, *Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, Appendix A.2.4, p 336, *Gaussian*, **2001**.
- [20] Sir John A. Pople, *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Interscience, vol. 25 n° 9, **2004**.

- [21] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004, <http://www.gaussian.com>
- [22] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785, **1988**.
- [23] S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [24] David R. Lide, Boca Raton, « Ionization energy », *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 90^e éd., **2009**; S. Rothe et al., Nature Commun. 4, 1835, **2013**; Richard P. Feynman, *cours de physique de Feynman*, InterÉditions Dunod, vol.5, p. 24-25, **2007**.
- [25] G. Chabot, J.-L. Riendeau et coll., *Chimie Générale 3^e édition* (Chemistry 7th édition), Éditions CEC Quebecor Media, Houghton Mifflin Company, **2007**.
- [26] A. Pousse, P. Atkins, L. Jones, *Chimie : molécules, matière, métamorphoses*, 3^{ème} édition, DeBoeck Université, Paris, Bruxelles, p. 255-257, **1998**.
- [27] P. Archipel, G. Chambaud, S. Gaillard et P. Atkins, *Chimie Générale "General Chemistry"*, Montréal, Canada, Éditions Décarie Inc, Scientific American Books, p. 210-212, **1992**; F. Brescia, J. Arents, H. Meislich et A. Turk, *Fundamentals of Chemistry (4th Edition)*, New York, États-Unis, Academic Press Inc., chap. 8.6, **1998**.