

Quelques défis de la chimie théorique

Peter Reinhardt

Laboratoire de Chimie Théorique, Université Paris VI, UPMC, 75252 Paris CEDEX 05,
France

`Peter.Reinhardt@upmc.fr`

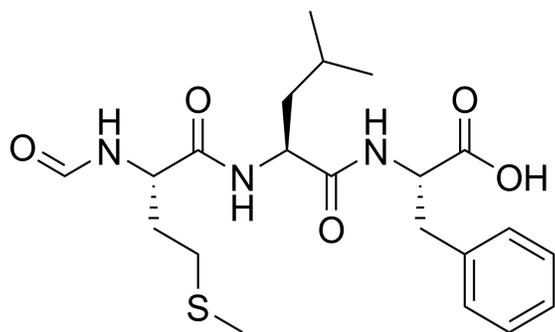
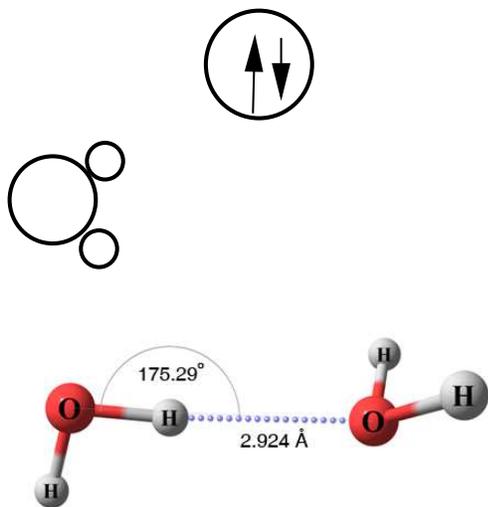
Chimie : modélisation de systèmes chimiques

Marcellin Berthelot (19^e siècle) : “La chimie crée son objet”

Plusieurs possibilités :

- Développement de méthodes de calcul
 - Réduction de la nature à des fragments tractables : systèmes isolés, entourages, symétrie, périodicité
 - Calcul sur structures connues, structures nouvelles, interactions basées sur structure électronique ou modélisation, paramétrisation
-
- Energies, géométries
 - Densité électronique
 - Surface énergétique → réactions
 - Excitations

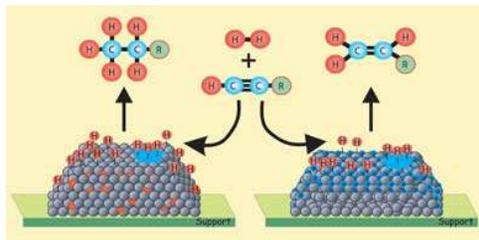
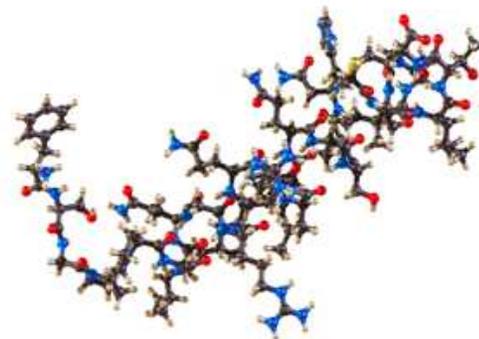
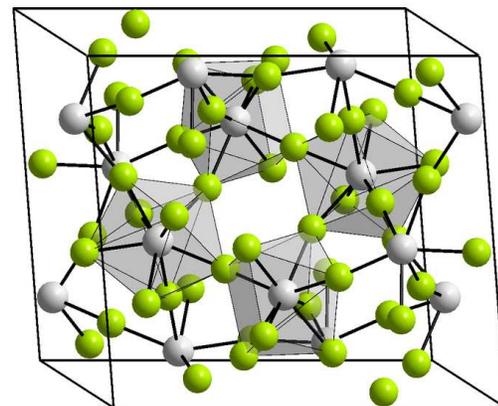
Chimie : modélisation de systèmes chimiques



aug-cc-pvtz
6-31+G*(2s,2p)
Lan1DZ

MP2
B3LYP
HF
F12-CCSD(T)
M06
PM7

Gaussian
VASP
CRYSTAL
DALTON
ORCA
GAMESS
NWChem
Mopac
Avogadro



Chimie : modélisation de systèmes chimiques

Nomenclature :

- Liaisons fixes : champ de forces (énergie par ressorts, torsions)
- Distribution d'électrons, paramétrisation : méthodes semi-empiriques (moments multipolaires, densité)
- Equation de Schrödinger sans paramétrisation : méthodes ab-initio (excitations)
 - Hartree-Fock : 1 électron = 1 orbitale, “champ moyen”
 - Corrélation : tenir compte de $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ explicitement
 - Energie de corrélation : $E_{total} - E_{HF} < 0$
 - DFT (fonctionnelle de la densité) : champ moyen qui produit la densité exacte $\rho(\vec{r})$, puis $E[\rho]$

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$E = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$$

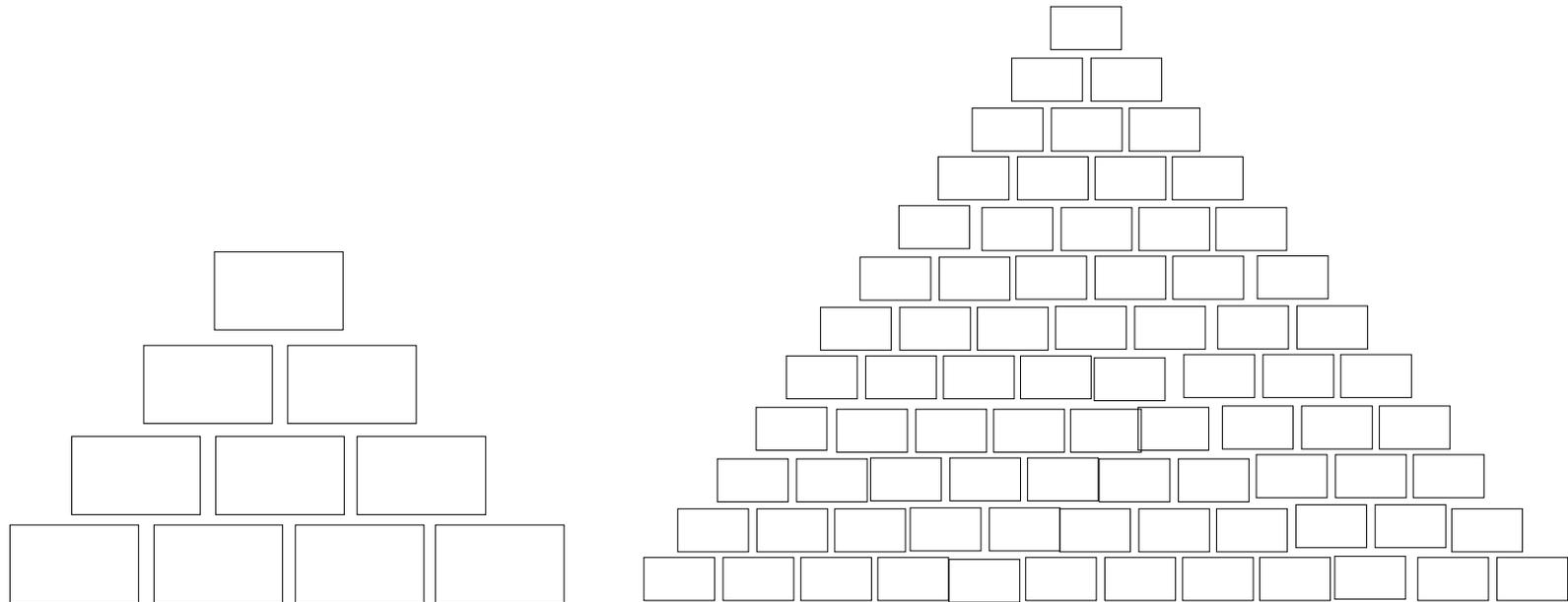
Les défis actuels

- La taille de systèmes
- Solvations
- Interactions non-covalentes
- Molécules para-magnétiques
- Etats excités
- Conclusions and perspectives

La taille des systèmes

Calculs dans une base donnée : N comme dimension du problème

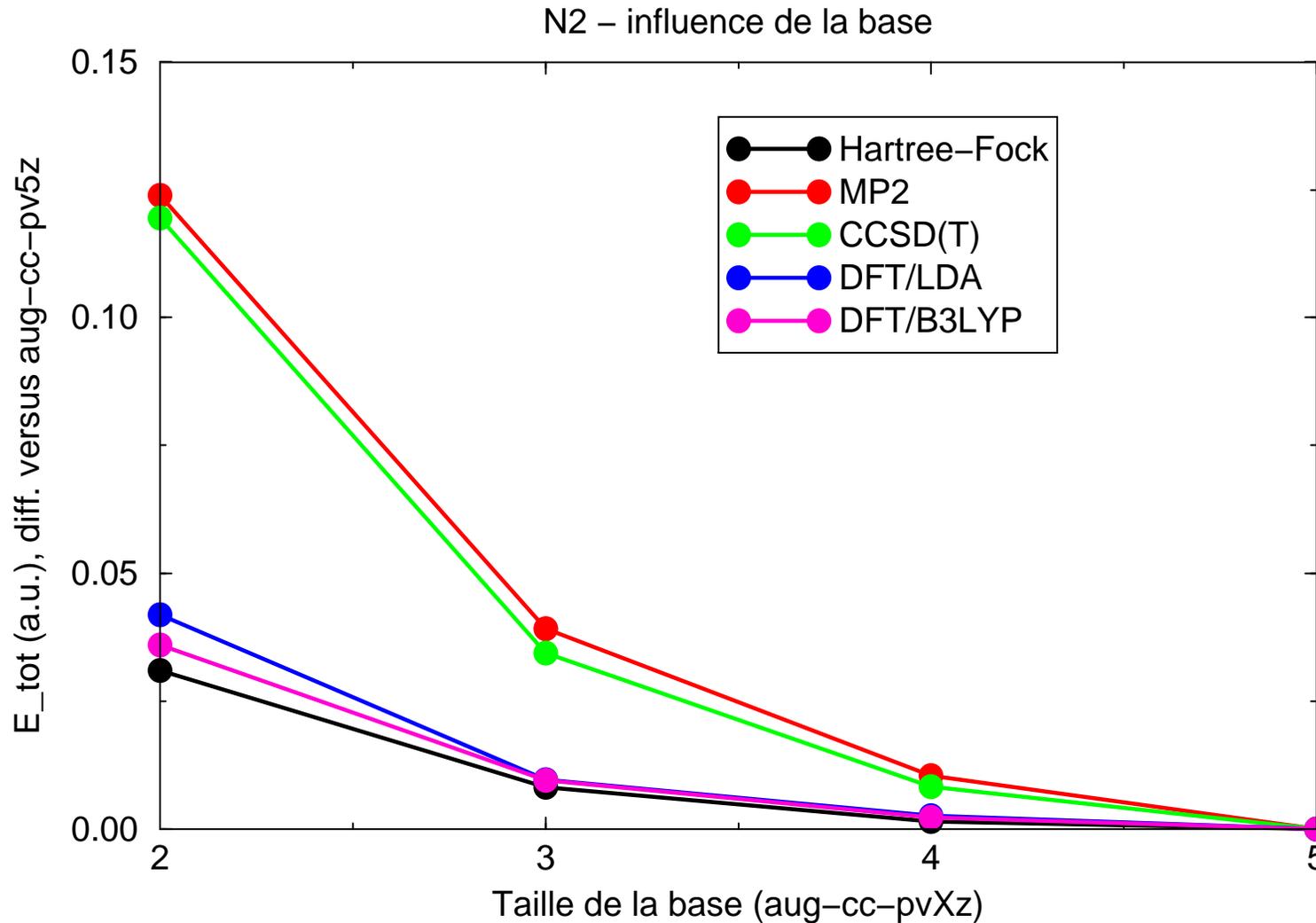
- Hartree-Fock et DFT : $\sim N^3$ (2 molécules = $2^3 \times 1$ molécule)
- Corrélation électronique : N^5 , N^6 , N^7 etc.



- La limite : IC complet, croissance exponentielle e^N
- DFT, paramétrisation, couplages DFT/autres méthodes

La taille des systèmes

- Convergence avec la taille de la base ?



La taille des systèmes

Systemes couches fermées

Fonction d'onde: 1 seul Déterminant de Slater

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle &= \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n-1}, \vec{r}_n) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\sigma_\uparrow & \cdots & \phi_{n/2}(\vec{r}_1)\sigma_\downarrow \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n)\sigma_\uparrow & \cdots & \phi_{n/2}(\vec{r}_n)\sigma_\downarrow \end{vmatrix} \\ &= |\phi_1, \bar{\phi}_1, \dots, \phi_{n/2}, \bar{\phi}_{n/2}\rangle \quad \text{with } |\phi_i\rangle = \phi_i(\vec{r})\sigma_\uparrow \quad \text{and } |\bar{\phi}_i\rangle = \phi_i(\vec{r})\sigma_\downarrow \end{aligned}$$

Orbitales moléculaires

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha i} \chi_\alpha(\vec{r})$$

Fonction d'onde normée : $\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$

La taille des systèmes

- Hamiltonien :

$$\hat{H} = E_{NN} - \frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i - \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

- Orbitales sont solution (auto-cohérente) de $\hat{F} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$ avec l'opérateur de Fock

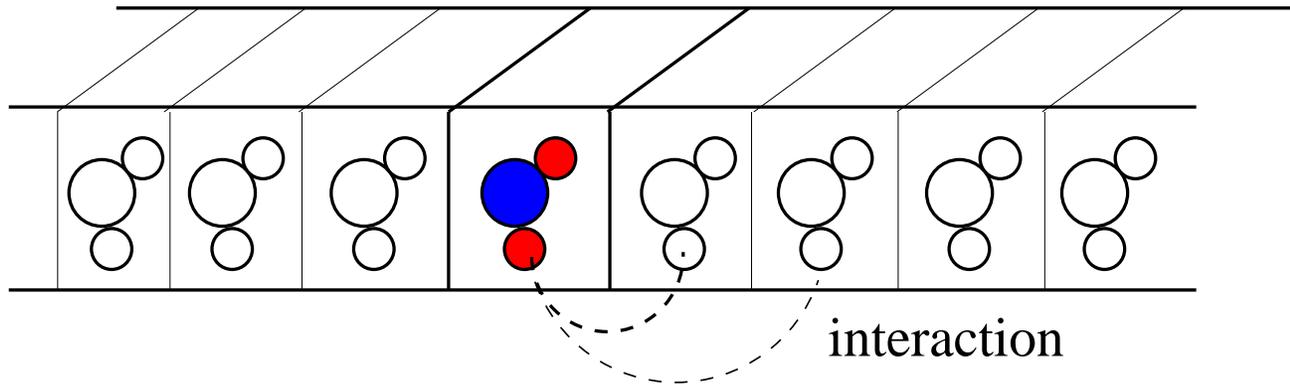
$$\begin{aligned} \hat{F} \phi_i(\vec{r}) = & \left[-\frac{1}{2} \Delta - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} \right] \phi_i(\vec{r}) + \\ & + \sum_{j \in occ} \left[2 \int \frac{\phi_j(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \phi_i(\vec{r}) - \int \frac{\phi_j(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \phi_j(\vec{r}) \right] \end{aligned}$$

- Energie totale :

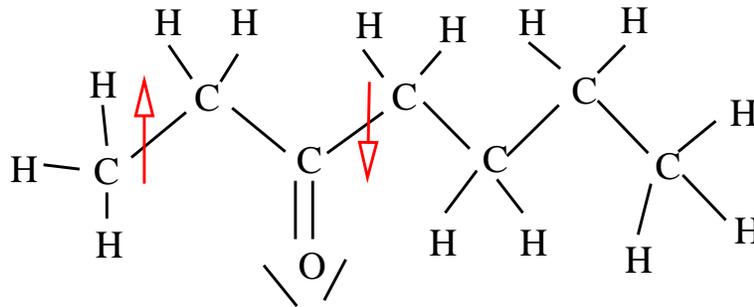
$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = \sum_{i \in occ} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{i, j \in occ} [2 (ii|jj) - (ij|ij)]$$

La taille des systèmes

- Périodicité et symétrie : solides, nanotubes, graphène



- Croissance linéaire par orbitales localisées



- DFT: si pas de terme d'échange, tout est local $\rho(\vec{r}_1) \cdot \rho(\vec{r}_2)$

La taille des systèmes

Hartree-Fock :

$$\begin{aligned} E_{HF} &= 2 \sum_i \int \phi_i(\vec{r}) \hat{h} \phi_i(\vec{r}) d^3 r \\ &+ \sum_{ij} \left(2 \int \frac{\phi_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 \right. \\ &\quad \left. - \int \frac{\phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 \right) \\ &= 2 \sum_i h_{ii} + \sum_{ij} (2(ii|jj) - (ij|ji)) \\ &= 2 \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 - \sum_{ij} (ij|ji) \end{aligned} \quad (1)$$

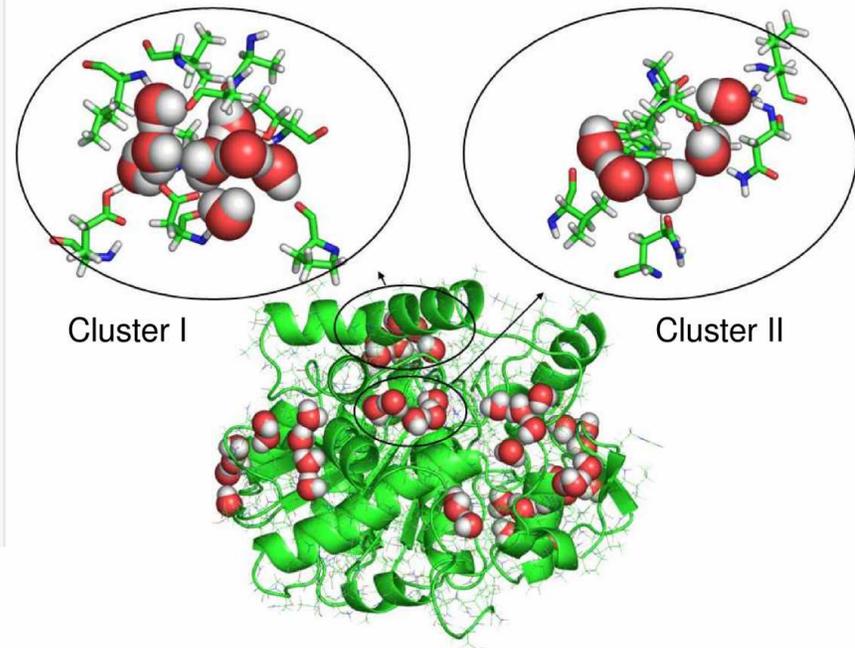
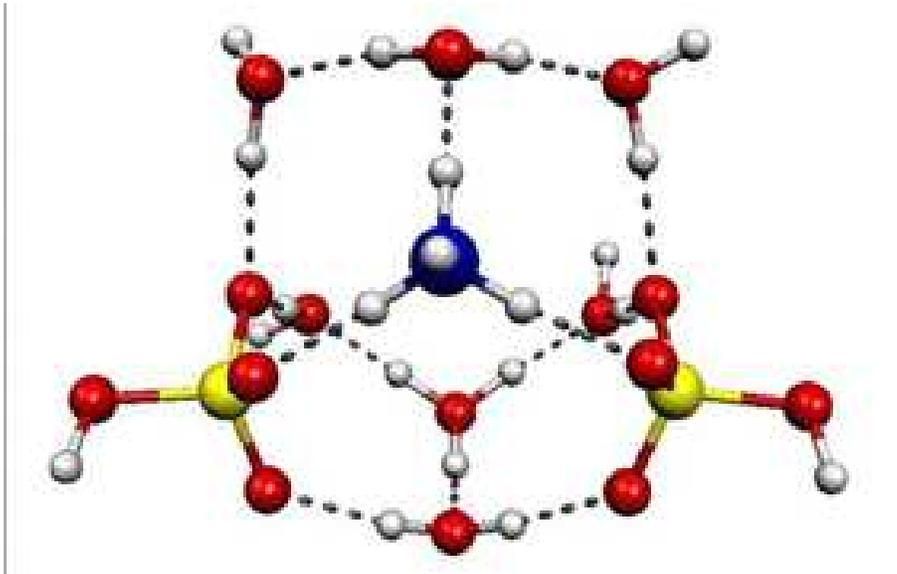
DFT :

$$E_{DFT} = 2 \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

avec $E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d^3 r$ qui peut être un potentiel local $V(\vec{r})$ (e.g. LDA)

Solvatations

Molécules explicites : combien et où ?

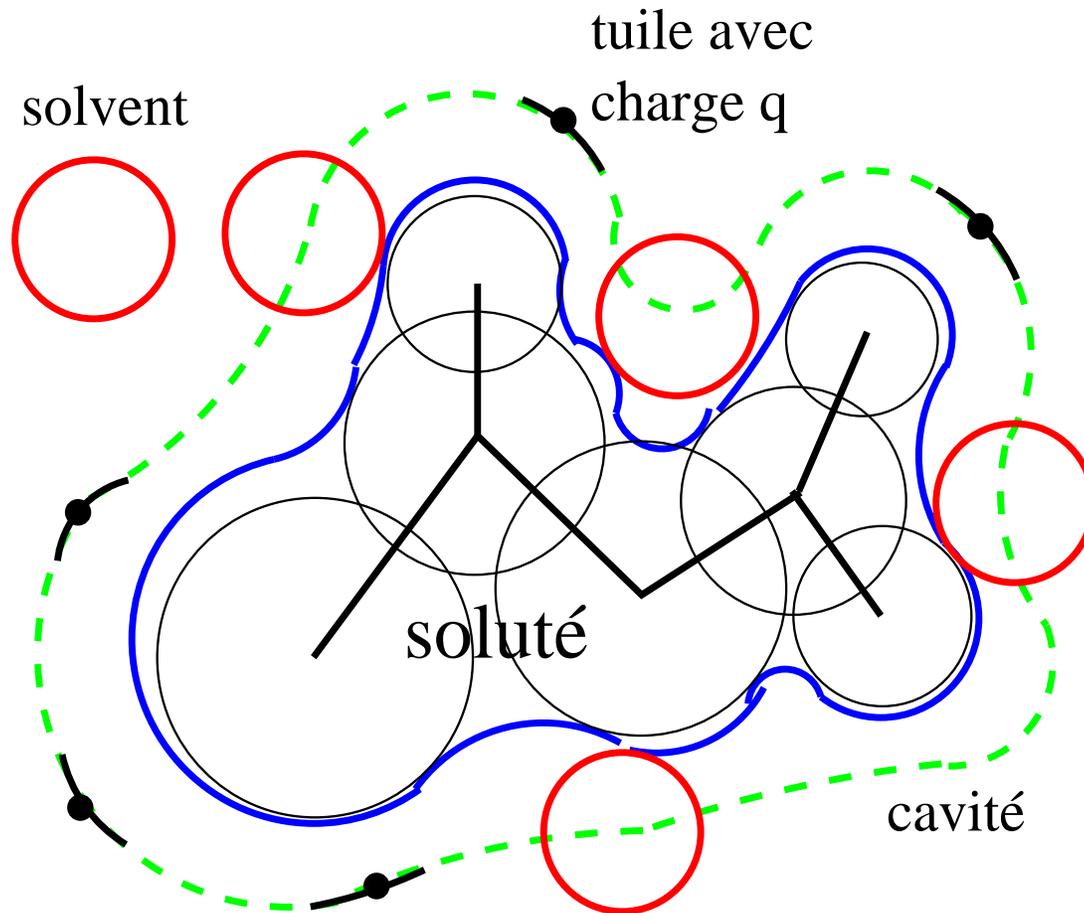


Aerosol : <http://www.csc.fi/csc/julkaisut>

Proteine : <http://www.biomedcentral.com/content>

Variation de l'énergie du solvant plus grandes que celle de configurations

Solvatations



Solvant caractérisé par constante dielectrique ϵ : $\vec{P} = -\frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{\nabla} V$

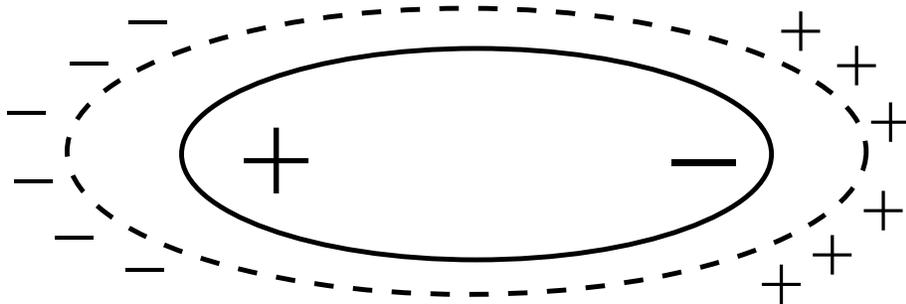
Solvatations

- Cavité couverte de tuiles de surface A_k , représentant une charge q_k
- Potentiel local, mono-électronique supplémentaire dans l'Hamiltonien :

$$V(\vec{r}) = \int_{\Gamma} \frac{\sigma(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} d^3s \approx \sum_k \frac{q_k A_k}{|\vec{r} - \vec{s}_k|}$$

- Approximation de surface conductrice : COSMO
- PCM (Polarizable Continuum Model) : $q_k \sim \frac{\epsilon - 1}{4\pi\epsilon} \frac{\partial}{\partial \vec{n}} (V_M + V_R)$
- Hamiltonien dépend de la densité ρ : autocoherence supplémentaire

Dipôle crée un champ opposé: shift d'énergie d'orbitales et énergie totale



Solvatations

- Cavité couverte de tuiles de surface A_k , représentant une charge q_k
- Hamiltonien dépend de la densité ρ : autocoherence supplémentaire

Calcul Hartree-Fock, base aug-cc-pvtz

	H ₂ O		CH ₄	
	$\epsilon = 1$	$\epsilon = 80$	$\epsilon = 1$	$\epsilon = 80$
énergie totale (a.u.)	-76.0484	-76.0614	-40.2093	-40.2094

Conséquence : CH₄ peu soluble dans l'eau, eau stable comme liquide

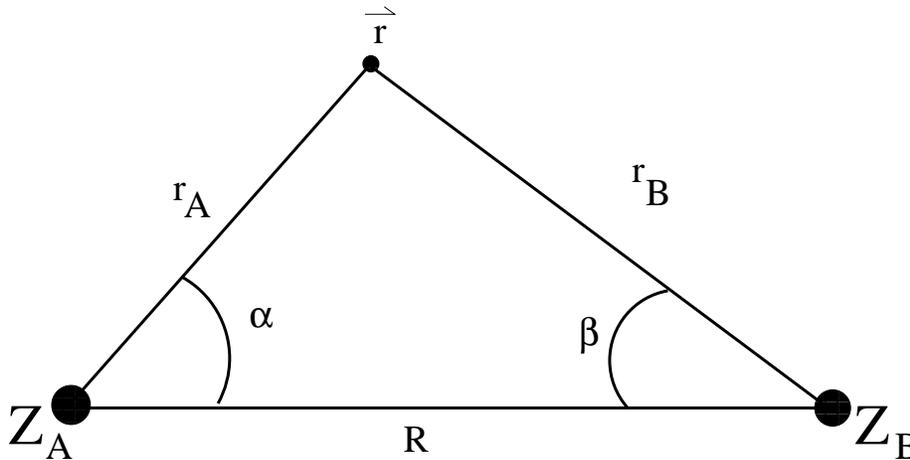
Interactions électrostatiques et forces

Théorème de Hellmann-Feynman

$$\vec{F}_J = -Z_J \left(\sum_I \frac{Z_I (\vec{R}_I - \vec{R}_J)}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|^3} - \int \frac{\rho(\vec{r}) (\vec{r} - \vec{R}_J)}{|\vec{r} - \vec{R}_J|^3} d^3r \right) \quad (3)$$

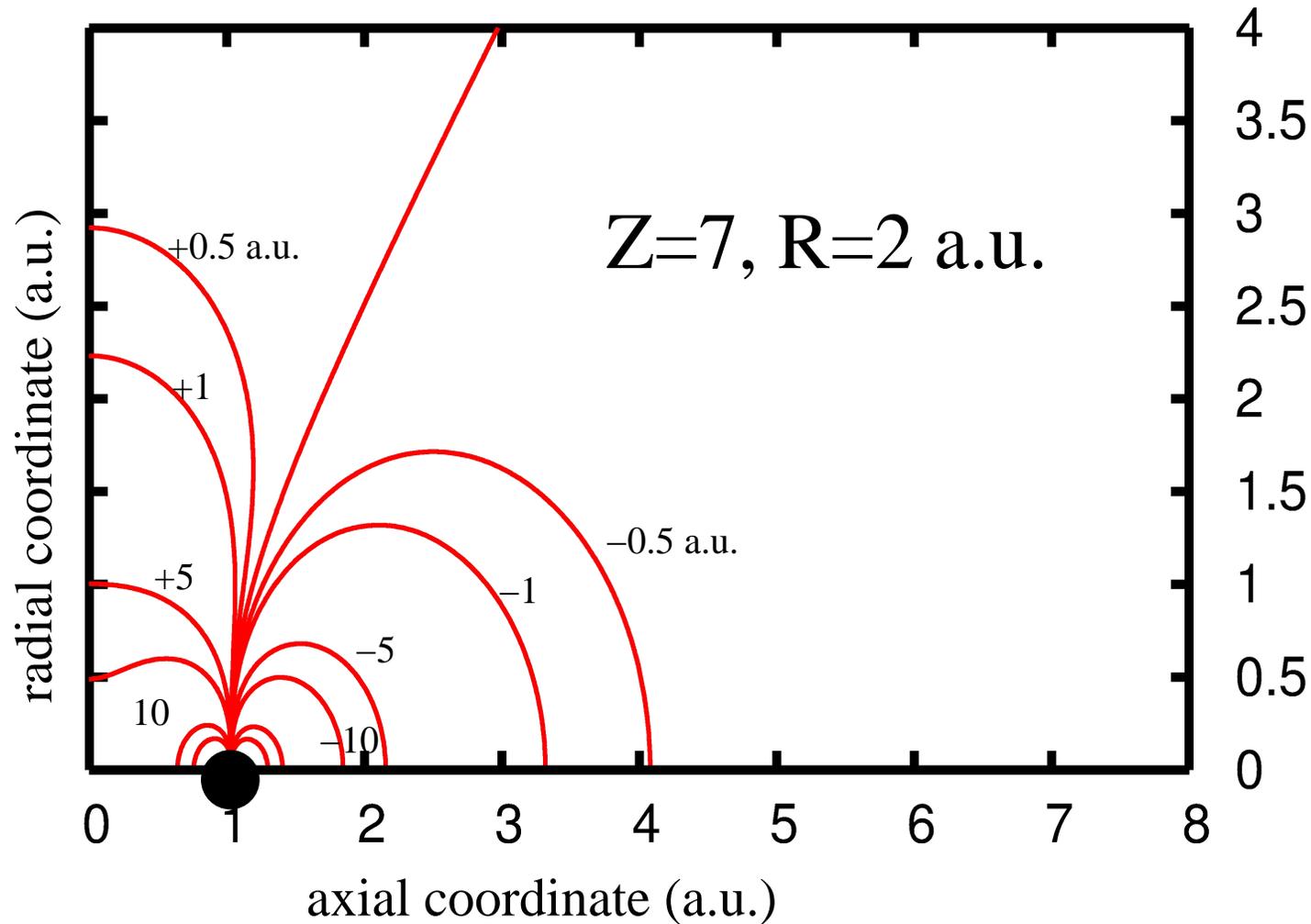
Symétrie :

$$F_R = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) \left(\frac{Z_A}{r_A^2} \cos\alpha + \frac{Z_B}{r_B^2} \cos\beta \right) d^3r \quad (4)$$



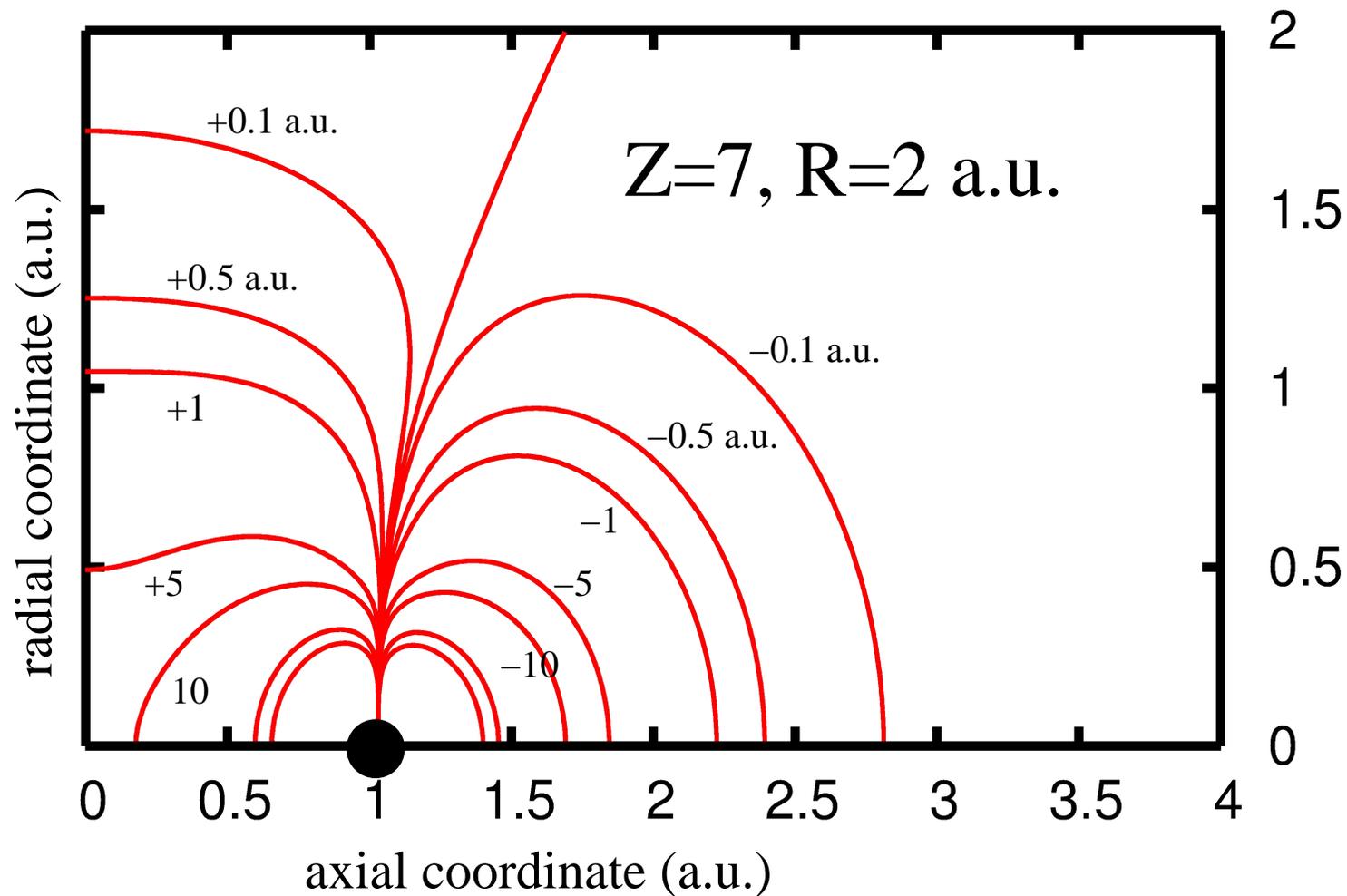
Interactions électrostatiques et forces

La fonction purement géométrique pour N_2 : $Z_N \left(\frac{\cos \alpha}{r_A^2} + \frac{\cos \beta}{r_B^2} \right)$



Interactions électrostatiques et forces

Multiplié par la densité $\rho(\vec{r})$:



Interactions électrostatiques et forces

Exemple H_2

liante

anti-liante

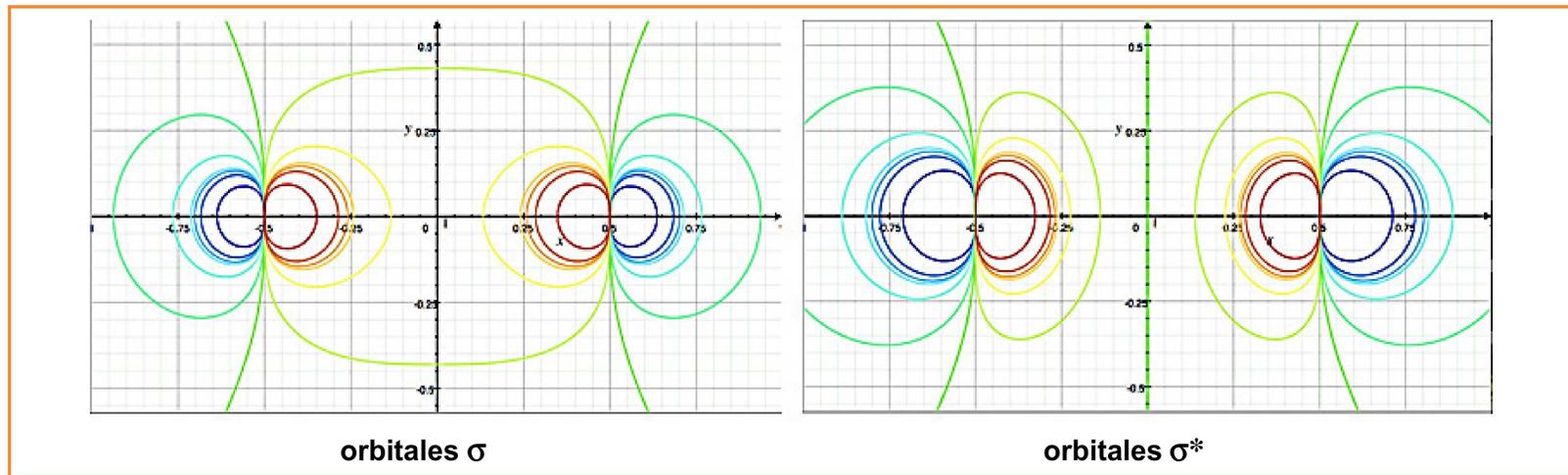


Figure 6 - Lignes de forces égales correspondant à la densité électronique des orbitales σ et σ^* de H_2 . De rouge foncé à jaune-vert : forces attractives ; de bleu foncé à bleu-vert : forces répulsives ; en vert : force nulle. On note que pour σ^* , le plan médiateur est aussi un plan de force nulle dû à la nullité de ρ .

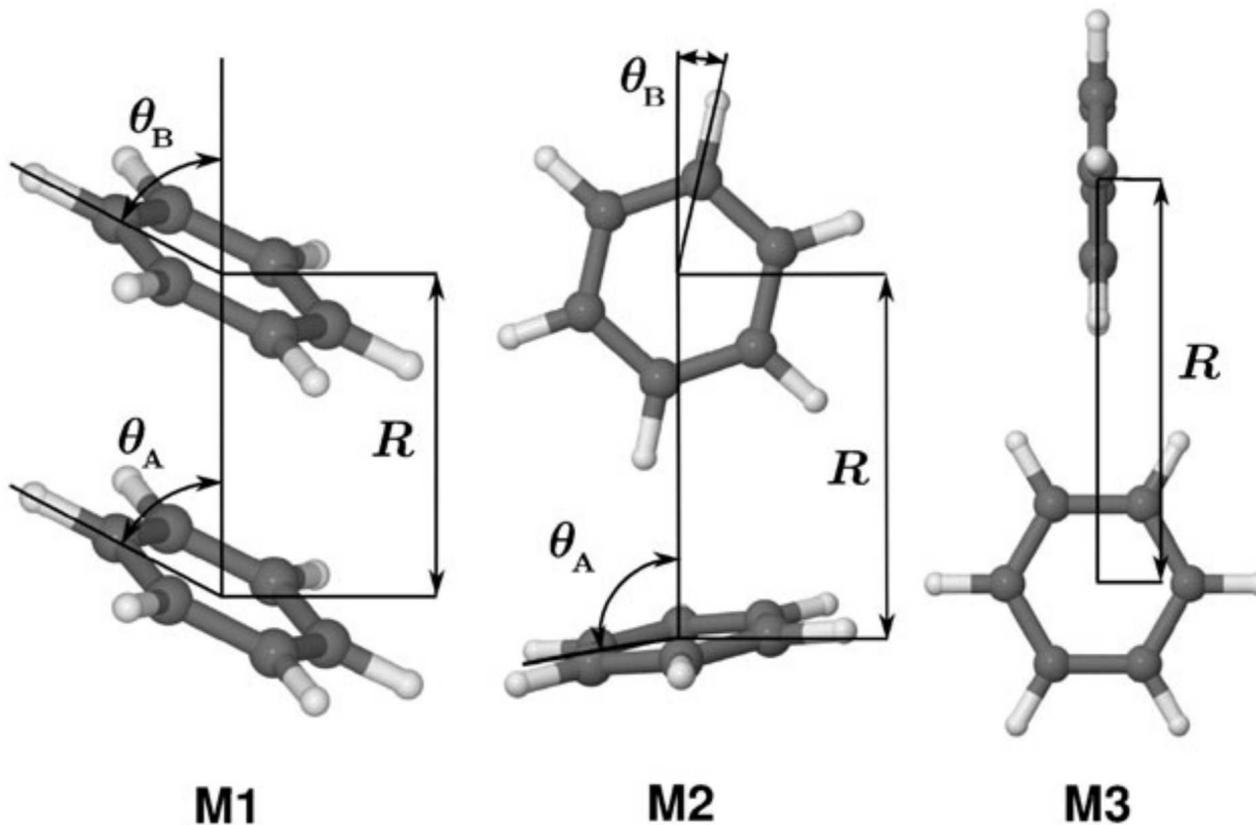
P. Chaquin, C. Gutlé, P. Reinhardt, Actu.Chim., No 384 (2014) 29

- Intégration numérique sur la partie positive et partie négative
- Compensation de la répulsion des noyaux

Interactions non-covalentes

Liaisons à distance, sans partage d'électrons

- Dimère de benzène (CCSD(T) ou SAPT)



-2.62

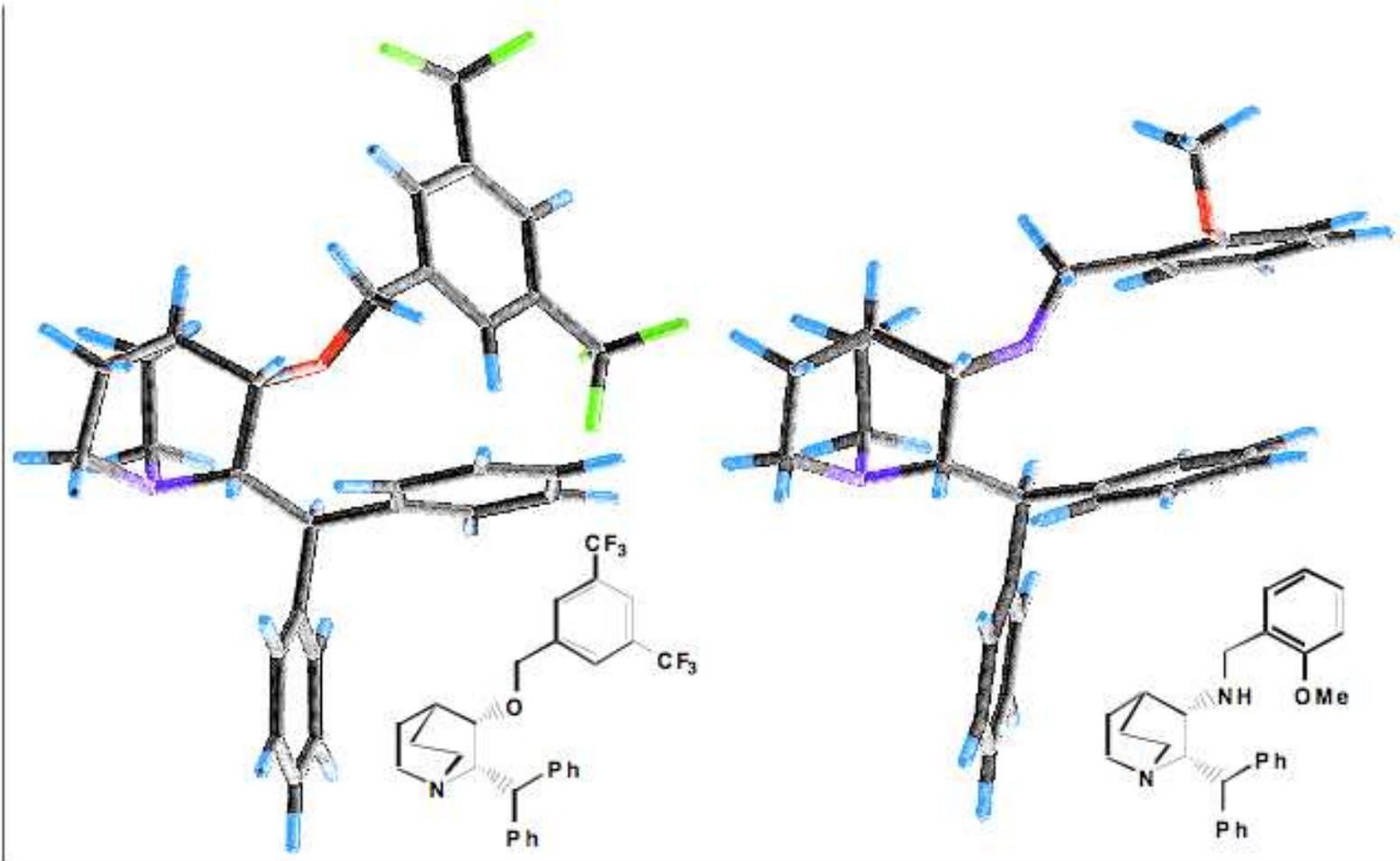
-2.75

-1.79 kcal/mol

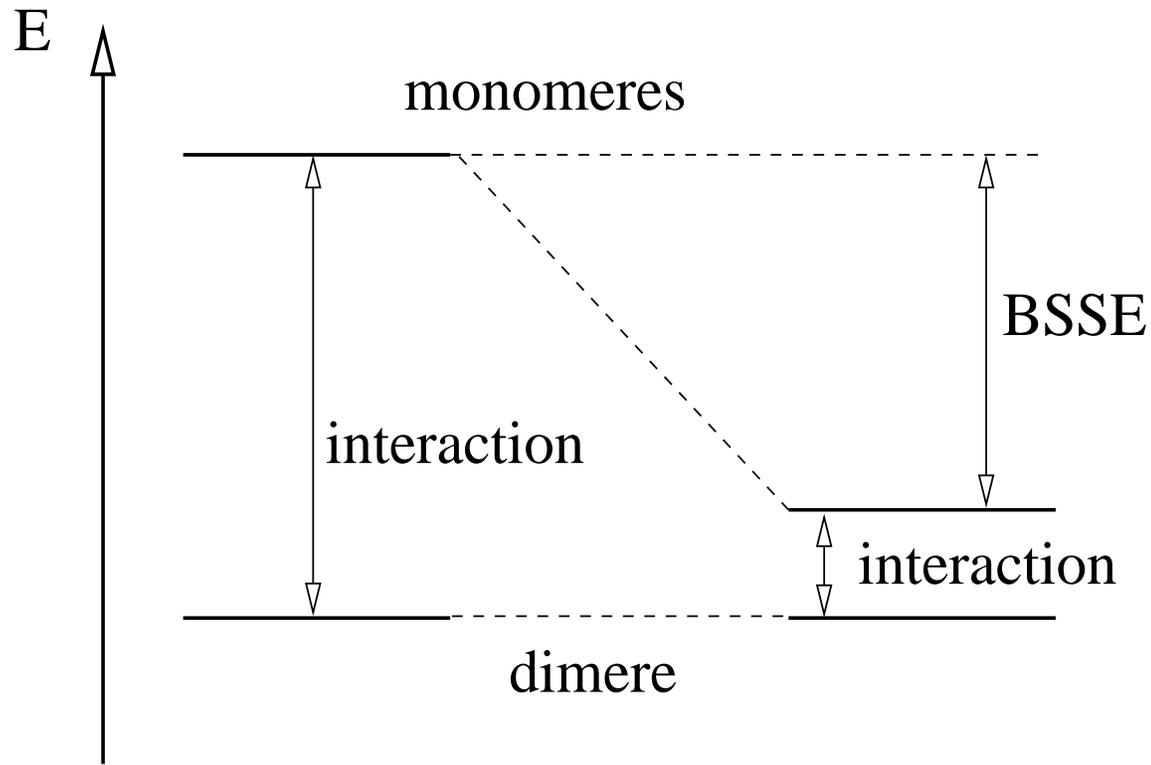
Interactions non-covalentes

Liaisons à distance, sans partage d'électrons

- π stacking entre groupes phényles

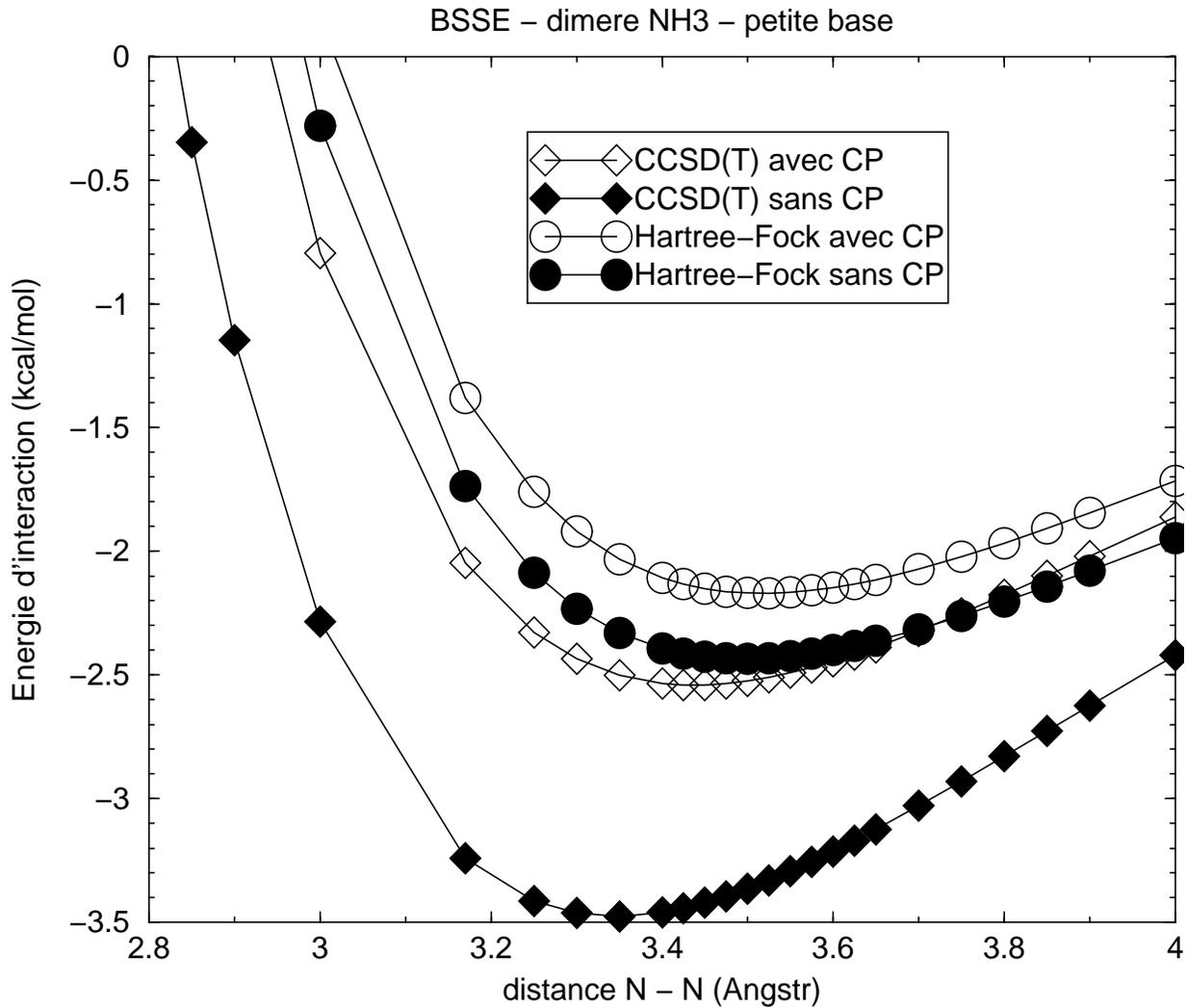


Erreur de superposition de bases — BSSE

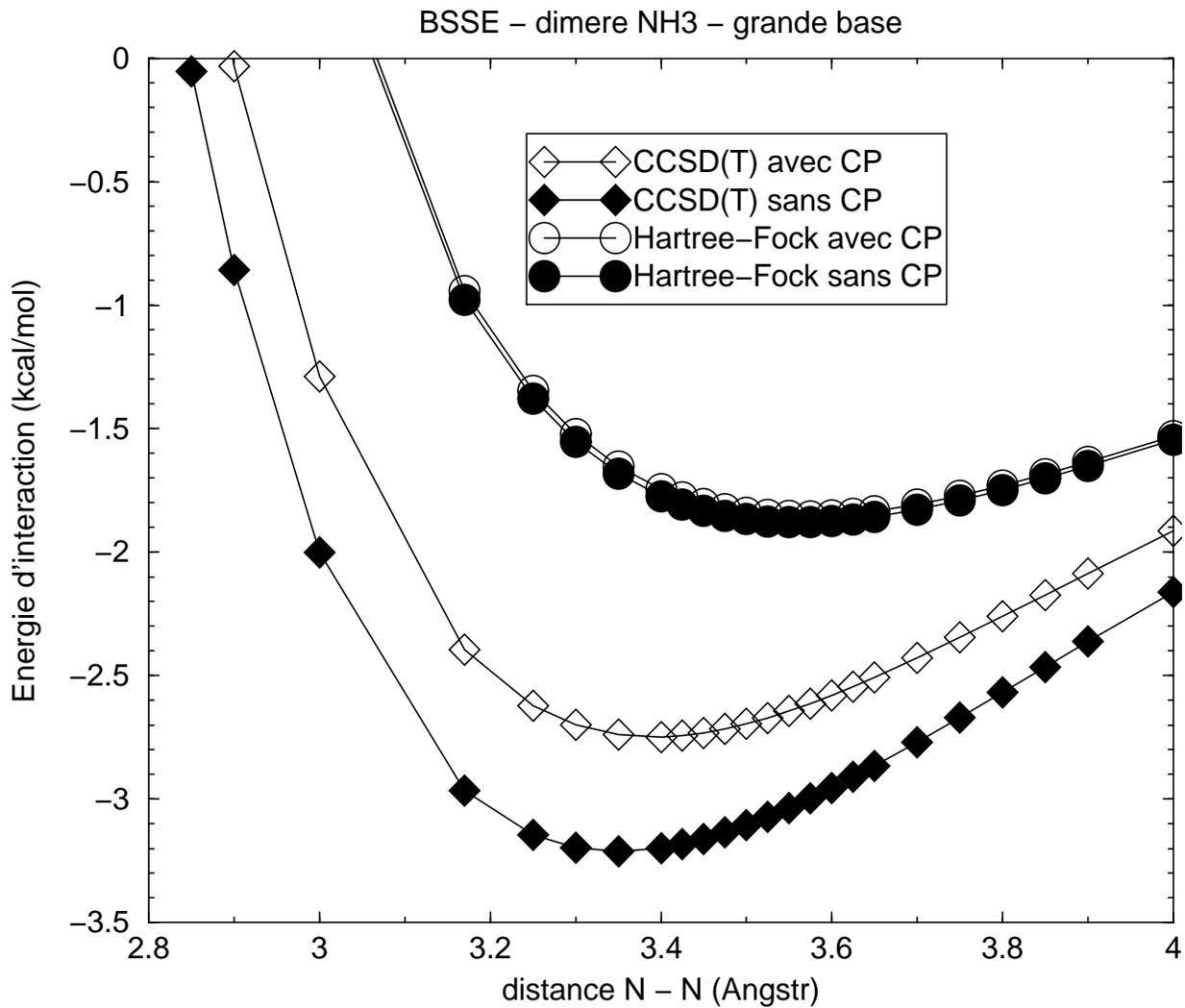


- Basis Set Superposition Error
- Dépend de ma base utilisée
- Correction : calcul des monomères dans la base du dimère

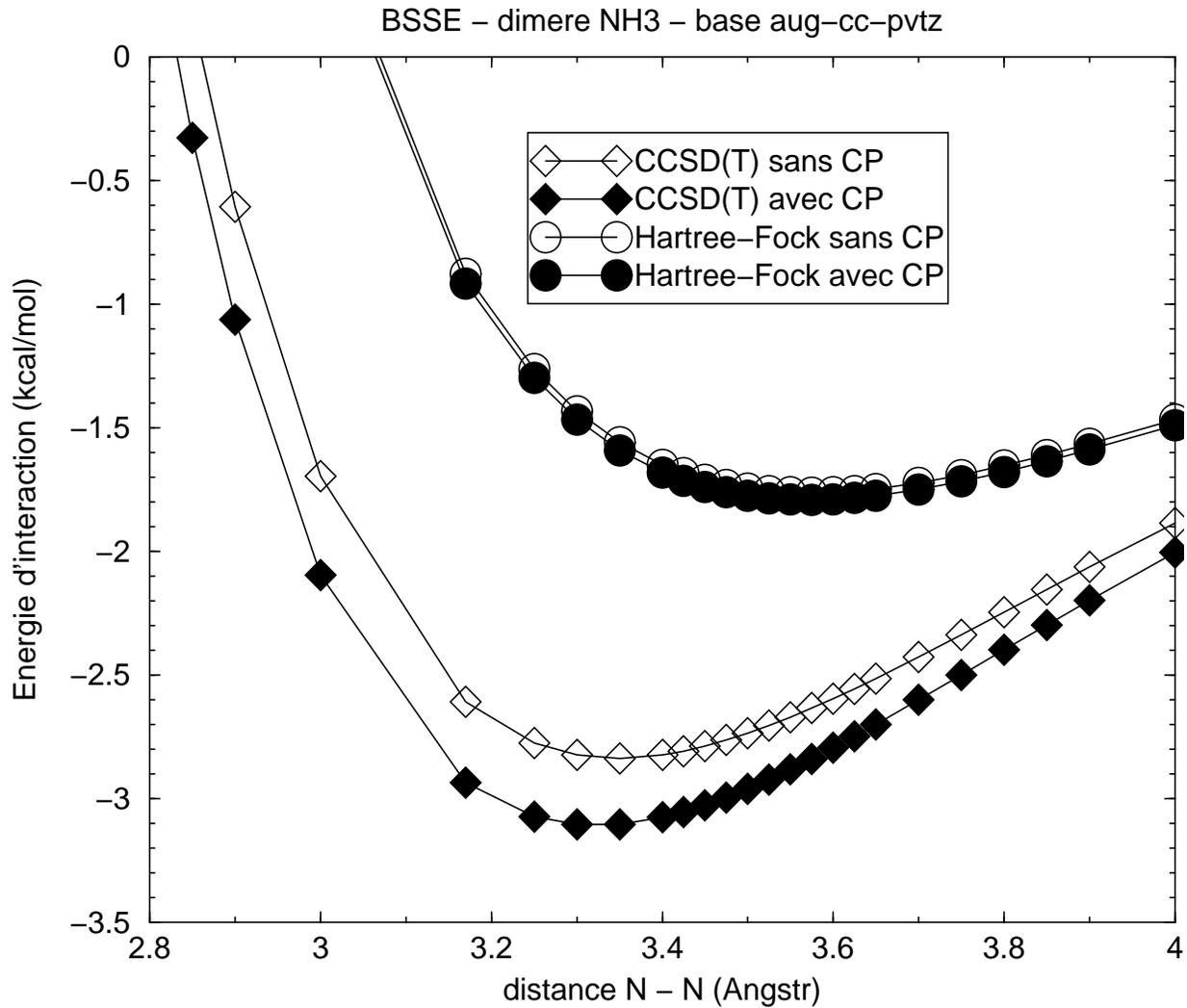
Erreur de superposition de bases — BSSE



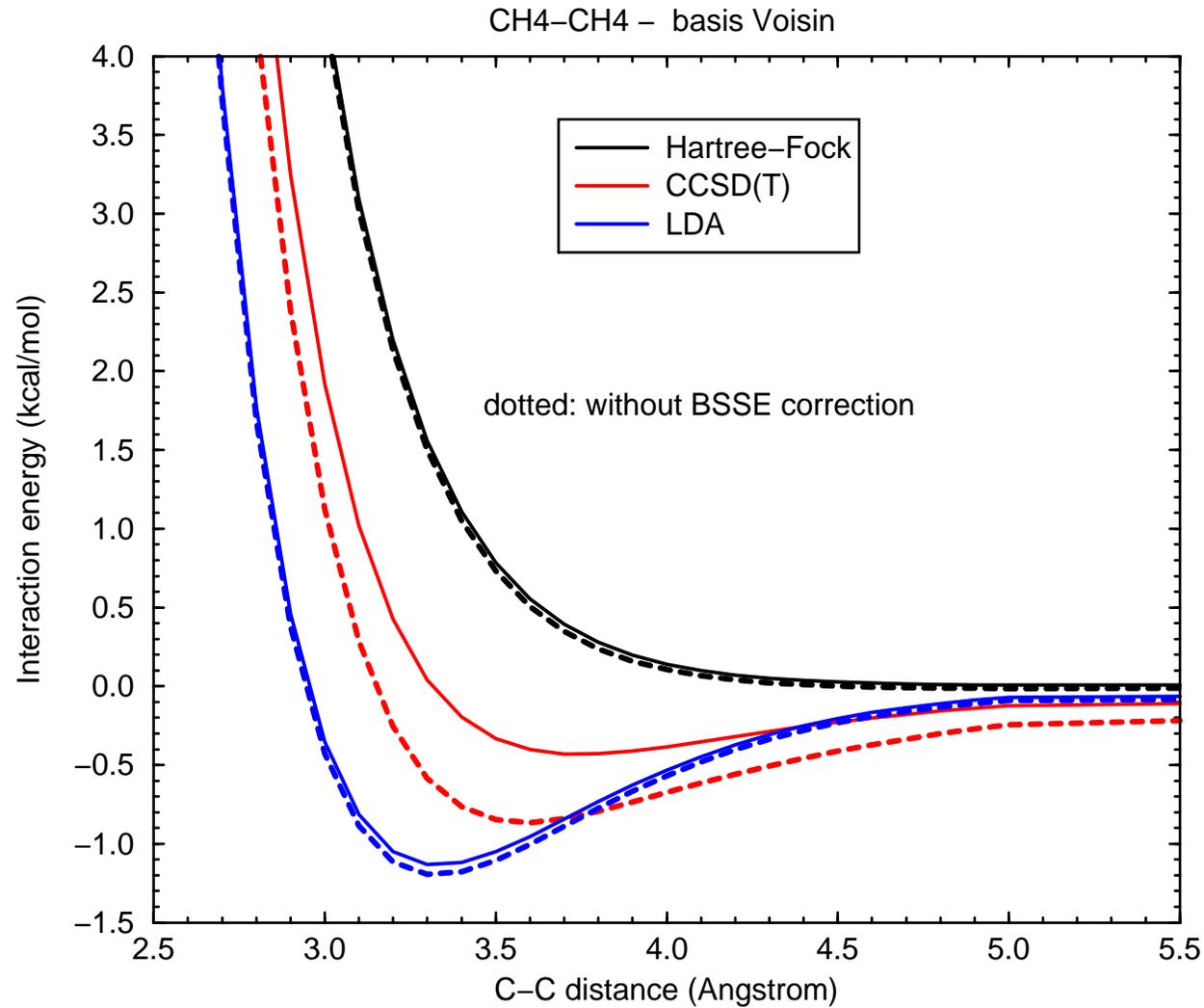
Erreur de superposition de bases — BSSE



Erreur de superposition de bases — BSSE



Erreur de superposition de bases — BSSE



Interactions non-covalentes

$$s(\vec{r}) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})}$$

quelques situations types :

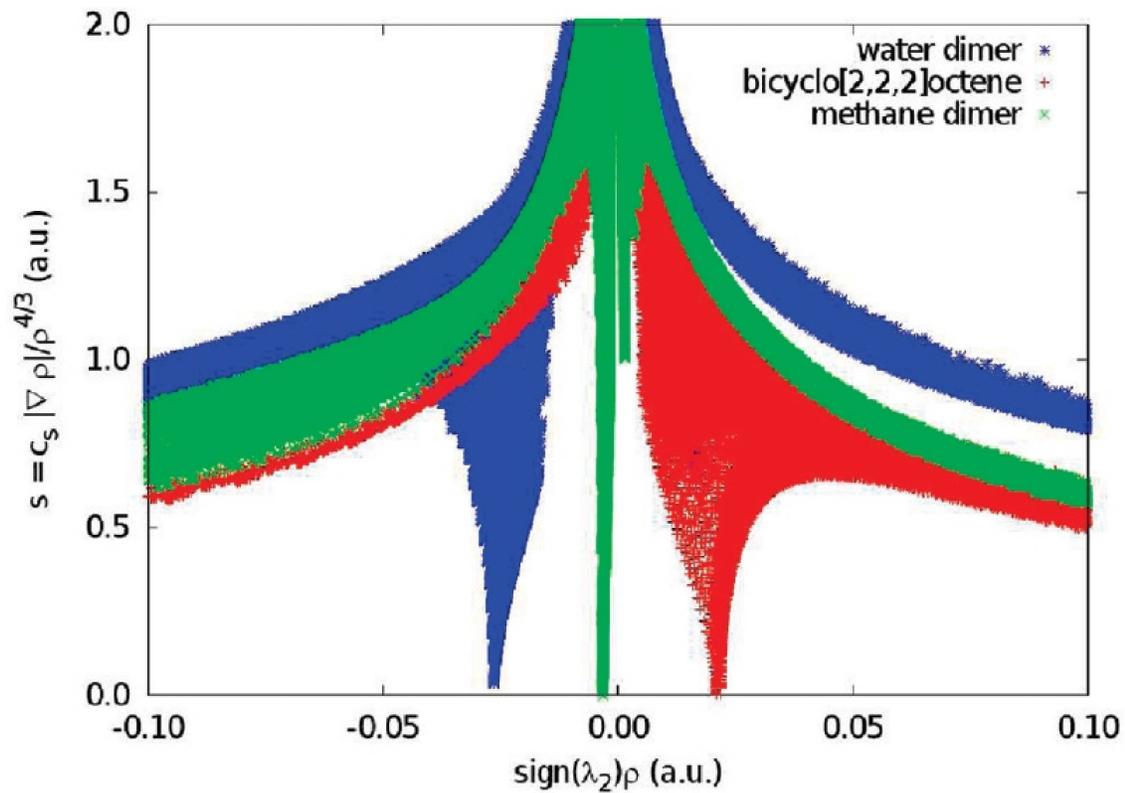
- A l'extérieur d'une molécule : $(|\vec{\nabla}\rho|)/\rho \longrightarrow E_I$, alors $s \longrightarrow \infty$
- Entre deux molécules : $s \rightarrow 0$; la 2^e valeur propre de la Hessienne de ρ peut changer de signe

Tracer s contre $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$

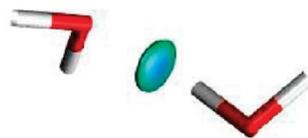
- Répulsif : $\rho \neq 0, s \approx 0, \lambda_2 > 0$
- Attractif (liaison H) : $\rho \neq 0, s \approx 0, \lambda_2 < 0$
- Faiblement attractif, dispersion: $\rho \approx 0, s \approx 0$

E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-Garcia, A.J. Cohen, W. Yang, J.A.C.S., 132 (2010) 6498

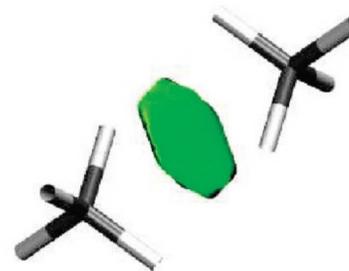
Interactions non-covalentes



Répulsif



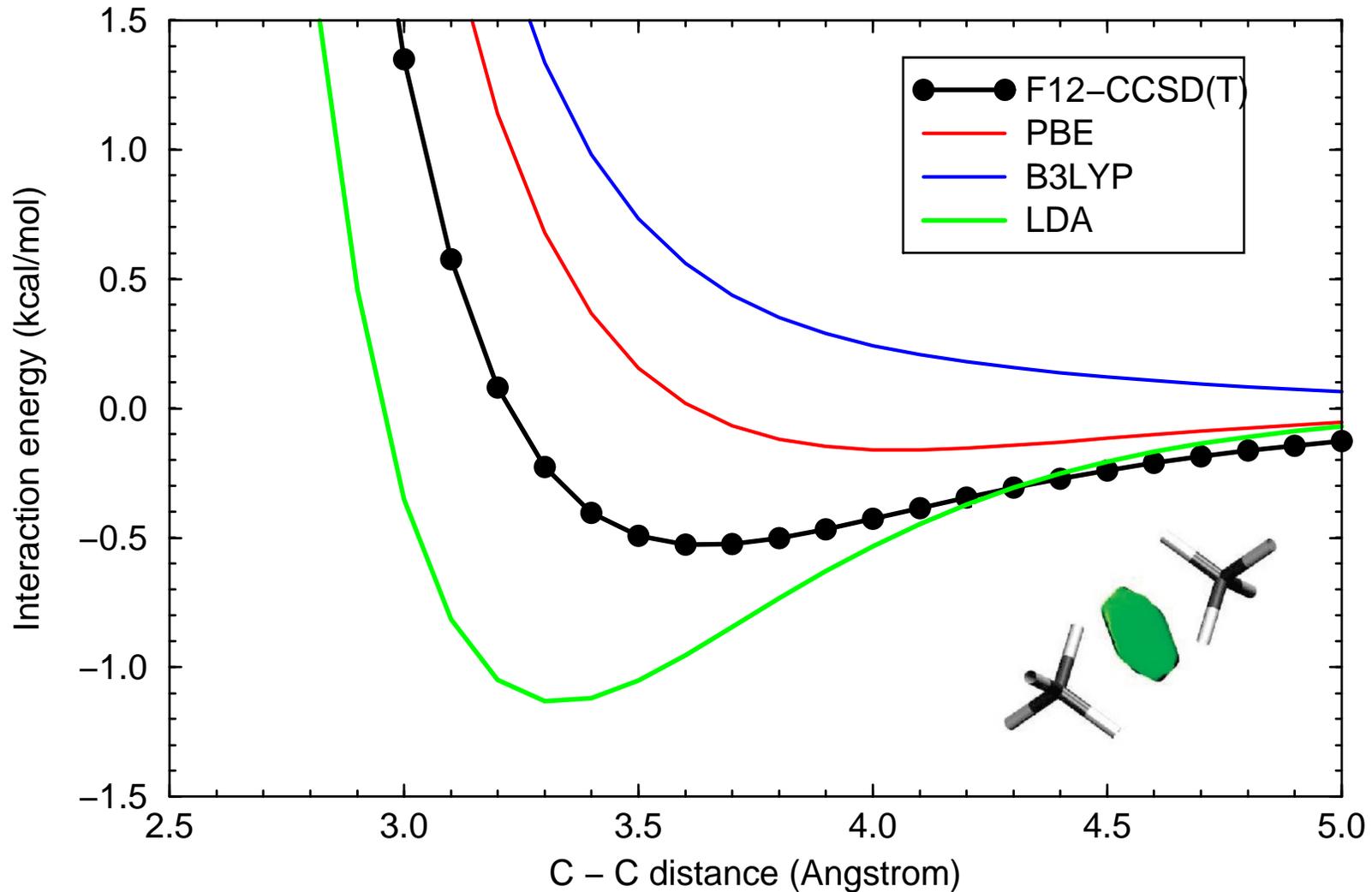
liaison H



Dispersion

Interactions non-covalentes

Le dimère de méthane :



Fonctionnelles différentes = résultats complètement différents

Interactions non-covalentes

Approches :

- DFT à séparation de portée → conférence de lundi
- DFT sinon : corrections ad hoc, paramétrisations spécifiques
- Méthodes ab-initio : MP2, ICSD (et variantes), CCSD(T), ...
- SAPT = théorie de perturbation à symétrie adaptée
 - Calcul de monomères indépendants
 - Perturbation intra-moléculaire et inter-moléculaire
 - Dimère : 3 séries de perturbation en orbitales non-orthogonales
 - Interactions électrostatiques, induction, dispersion; mais pas transferts de charge

Interactions non-covalentes

Approches :

- DFT à séparation de portée → conférence de lundi
- DFT sinon : corrections ad hoc, paramétrisations spécifiques
- Méthodes ab-initio : MP2, ICSD (et variantes), CCSD(T), ...
- SAPT = théorie de perturbation à symétrie adaptée
 - Calcul de monomères indépendants
 - Perturbation intra-moléculaire et inter-moléculaire
 - Dimère : 3 séries de perturbation en orbitales non-orthogonales
 - Interactions électrostatiques, induction, dispersion; mais pas transferts de charge

$$\begin{aligned} E_{int} = & E_{pol}^{(10)} + E_{pol}^{(12)} + E_{pol}^{(13)} + E_{exch}^{(10)} + E_{exch}^{(12)} + E_{exch}^{(13)} + \\ & + E_{ind}^{(20)} + E_{ind}^{(22)} + E_{ind}^{(30)} + \text{termes d'échange} \\ & + E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)} + E_{ex-disp}^{(20)} \end{aligned} \quad (5)$$

Interactions non-covalentes

Approches :

- DFT à séparation de portée → conférence de lundi
- DFT sinon : corrections ad hoc, paramétrisations spécifiques
- Méthodes ab-initio : MP2, ICSD (et variantes), CCSD(T), ...
- SAPT = théorie de perturbation à symétrie adaptée
 - Calcul de monomères indépendants
 - Perturbation intra-moléculaire et inter-moléculaire
 - Dimère : 3 séries de perturbation en orbitales non-orthogonales
 - Interactions électrostatiques, induction, dispersion; mais pas transferts de charge

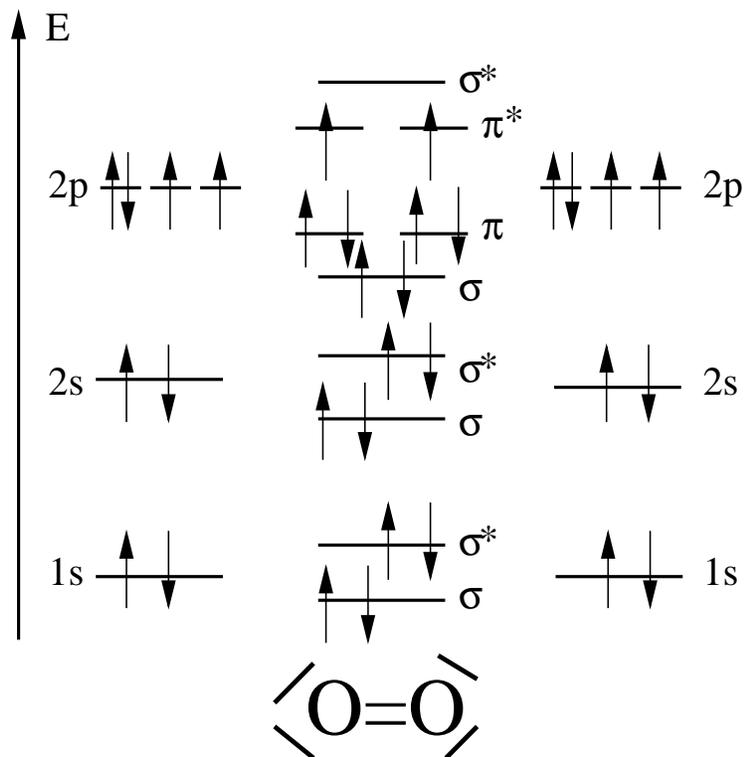
Remplacer la perturbation intramoléculaire par DFT : DFT-SAPT

$$E_{int} = E_{pol}^{(10)} + E_{exch}^{(10)} + E_{ind}^{(20)} + \text{terme d'échange} + E_{disp}^{(20)} + E_{ex-disp}^{(20)} \quad (6)$$

Que termes en 2e ordre en perturbation inter-moléculaire

Systemes paramagnétiques

- Exemple O_2 : état triplet, peut être traité par Hartree-Fock



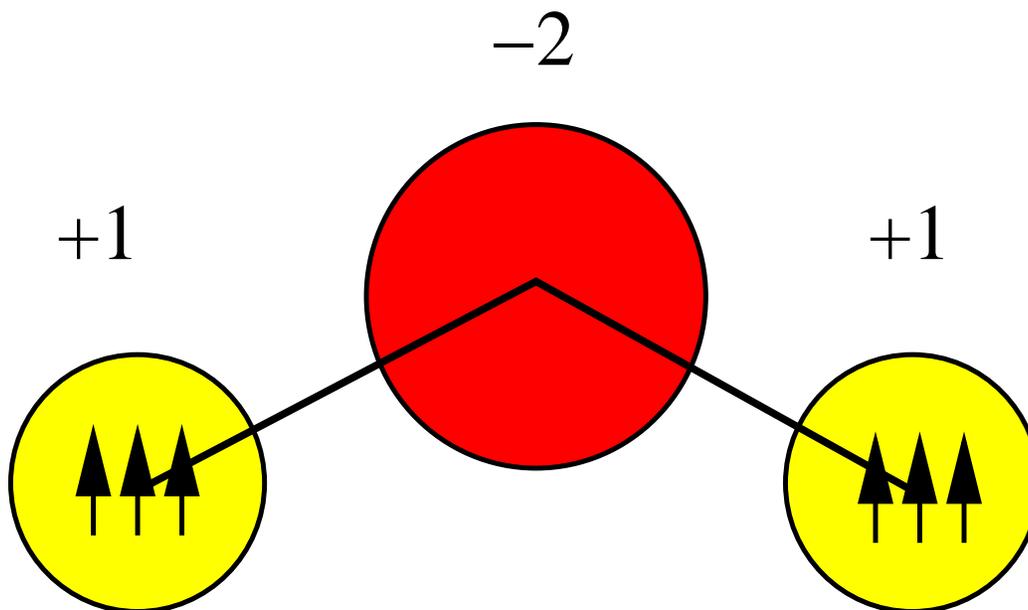
- Mais : complexes avec plusieurs métaux de transition ?
- Plusieurs Couches d ouvertes, localisées

Systemes paramagnetiques

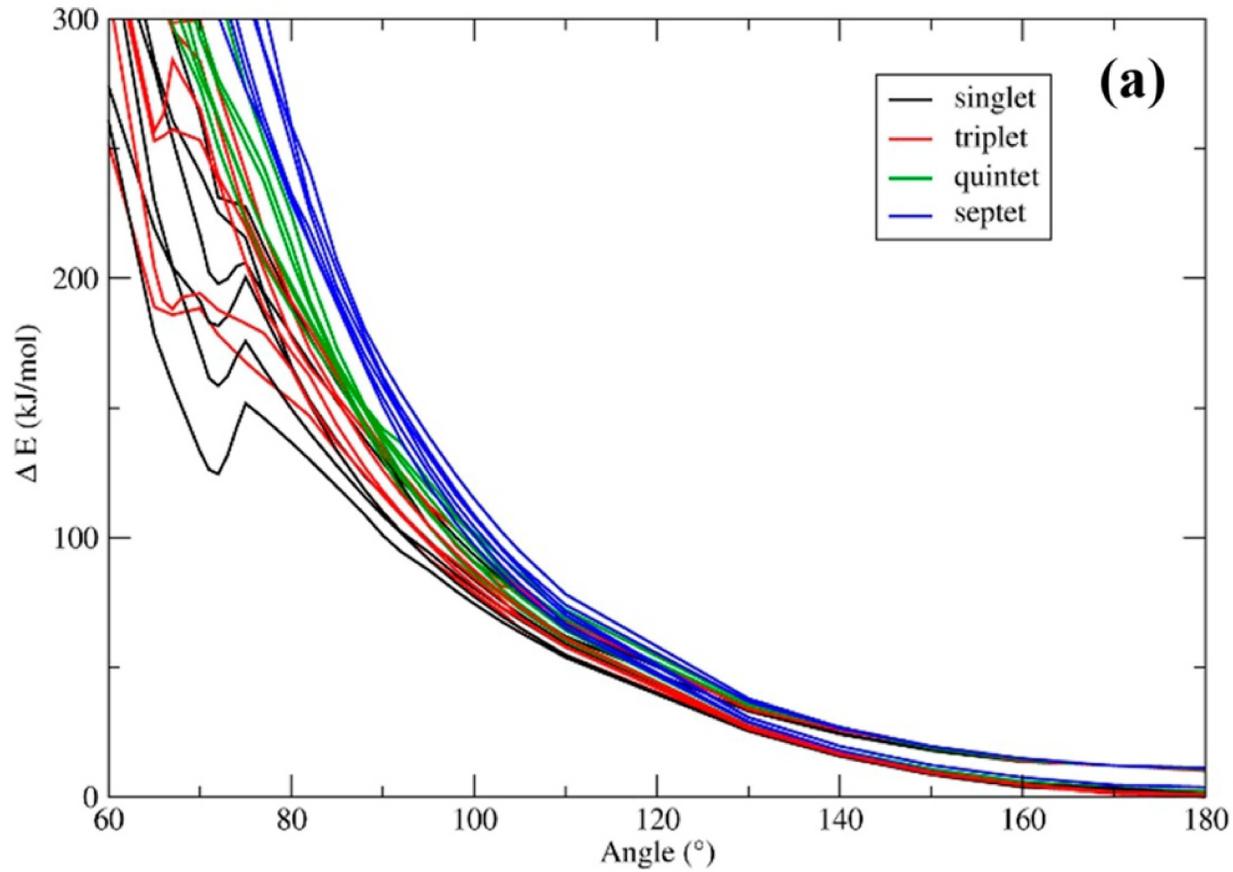
Approche DFT : symétrie de spin brisée, S_z fixe, mais orbitales différentes selon spin α ou spin β : U-DFT.

- Pas fonctions propres des spin
- Fonctionnelles “simulent” un caractère multi-référence
- Par comparaison : calcul MCSCF, puis corrélation par interaction de configuration ou perturbation

Exemple : Ti_2O , système apparemment simple

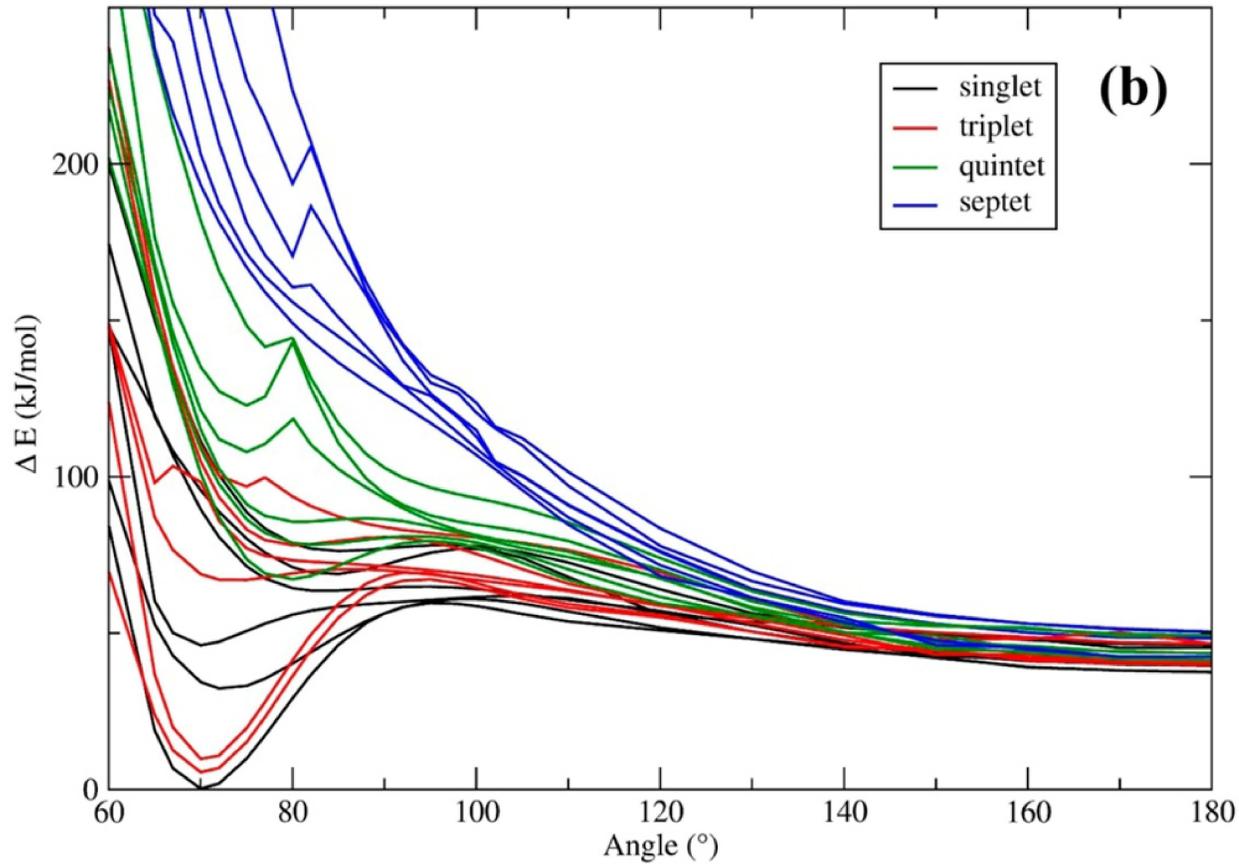


Systemes paramagnetiques



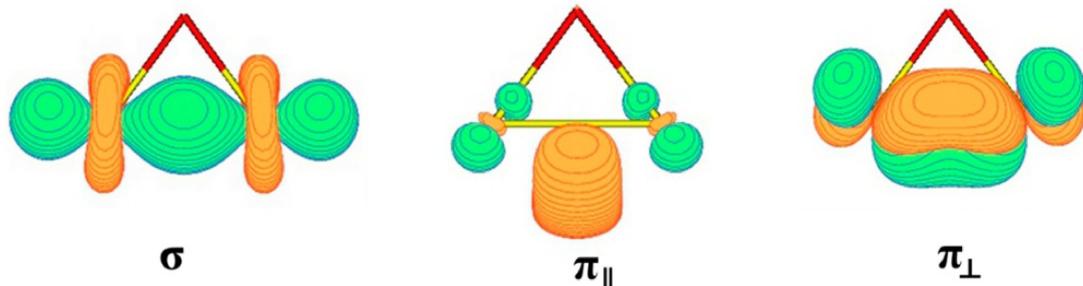
Calcul Complete Active Space (CAS), multi-référence

Systemes paramagnetiques



Calcul Complete Active Space (CAS) avec corrélation, multi-référence

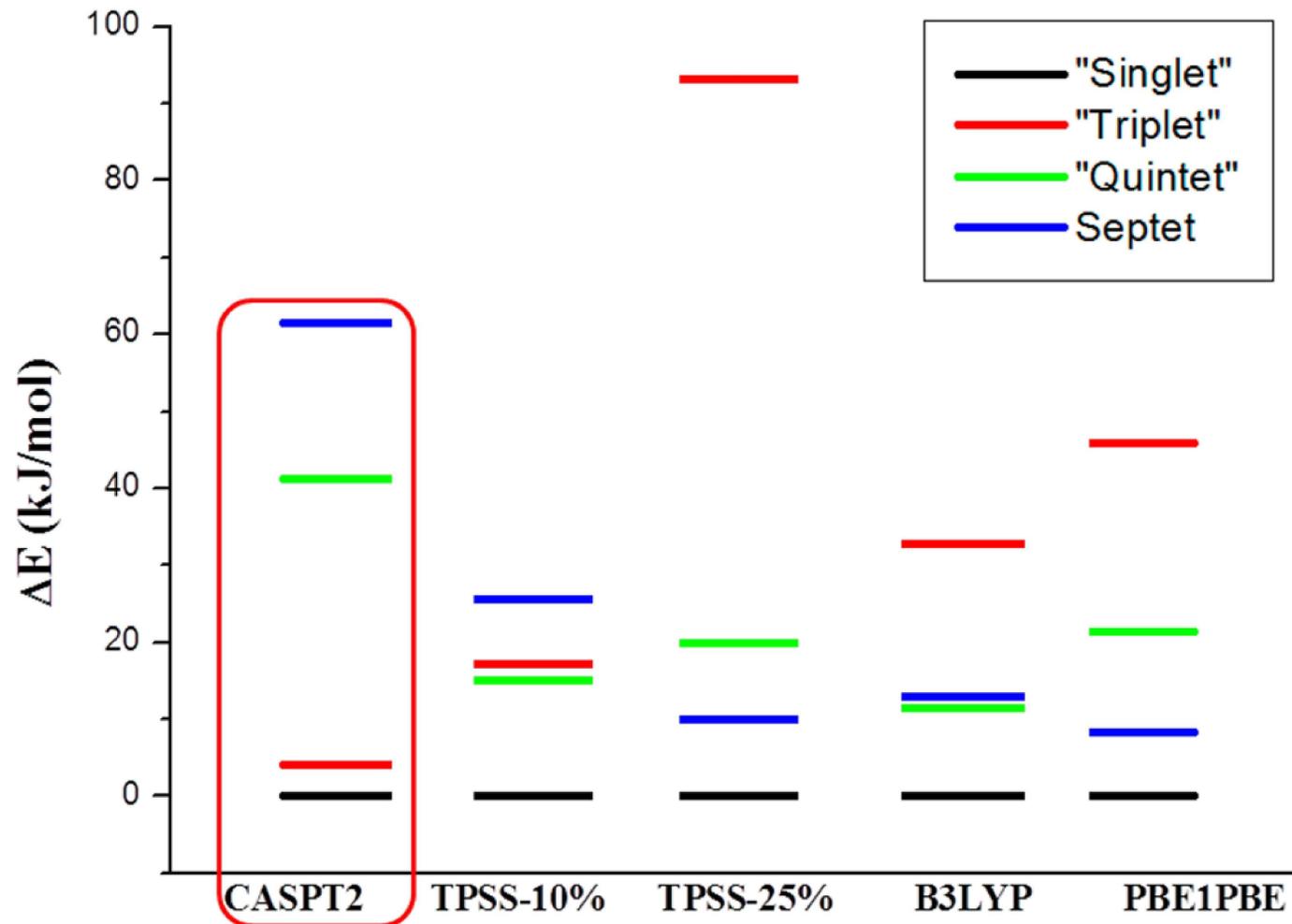
Systemes paramagnétiques



Orbitales impliquées

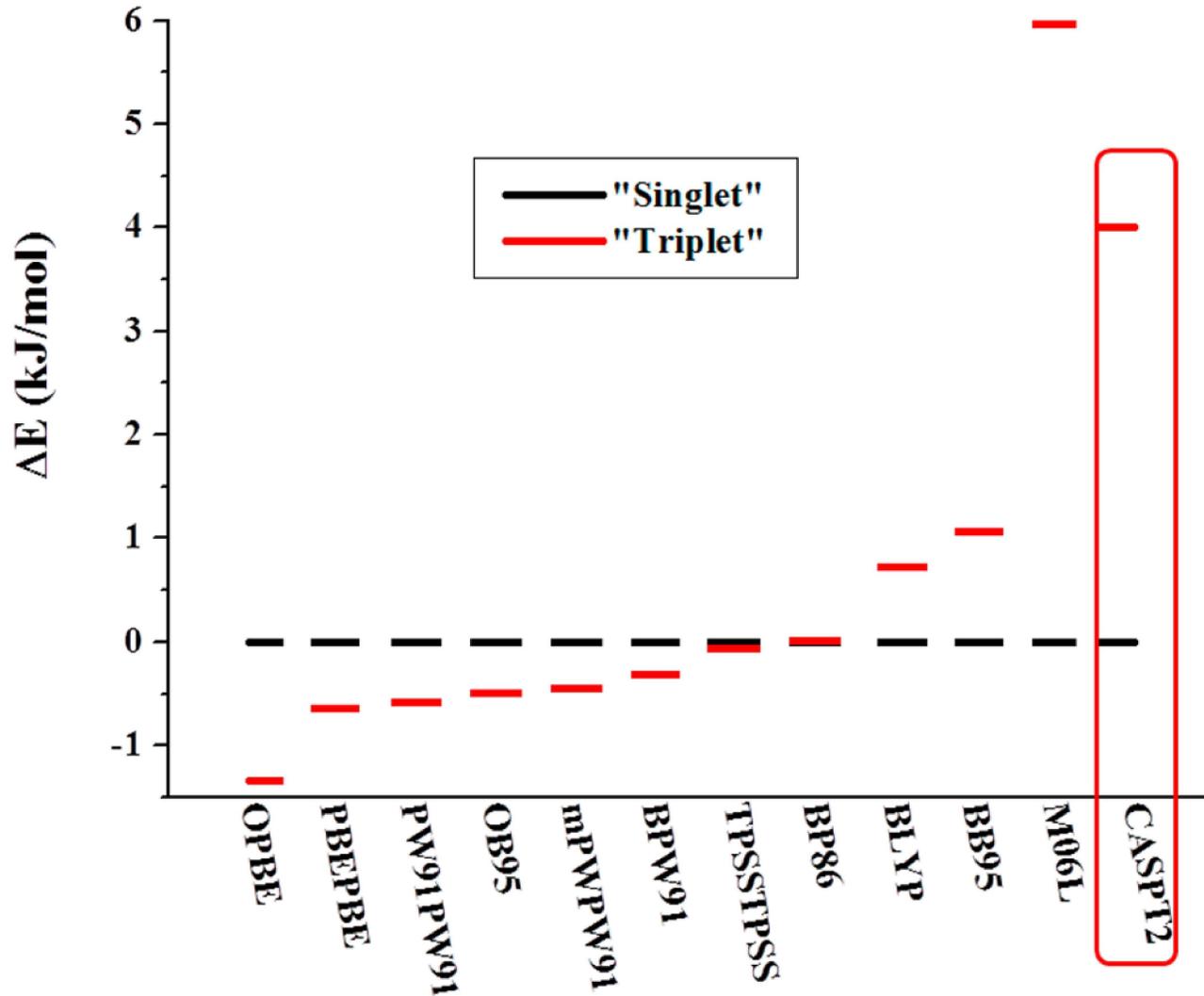
- Distance Ti–Ti env. 2 Å
- Triple liaison Ti–Ti
- 6 électrons dans 3 orbitales
- Densité élevée → corrélation stabilisante
- Etat singulet beaucoup plus stabilisé que les autres états

Systemes paramagnetiques



trouver le même schéma avec DFT à symétrie brisée

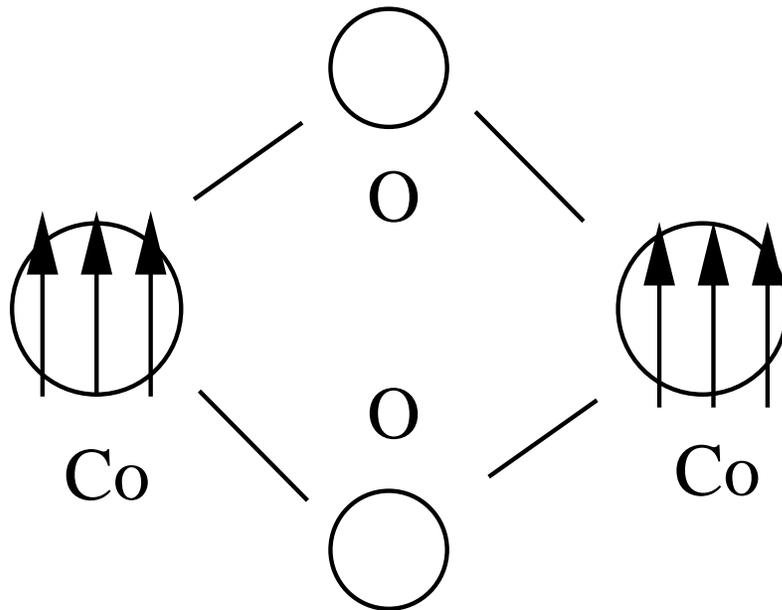
Systemes paramagnetiques



Exemple Co_2O_2

Co_2O_2 : de quel nature est l'état fondamental ?

- Spectrum vibrationnel : D_{2h}
- Hypothèse Co^{2+} and O^{2-}
- 6 électrons d non-appariés
- Tout entre Singulet et Septet



Exemple Co₂O₂

Calcul DFT à symétrie brisée :

- Optimisation de géométrie
- Analyse de fréquence vibrationnelles
- Seul S_z est fixé d'avance, (α et β donnés sur chaque atome de Co)
- S^2 par analyse de la fonction d'onde convergée

S_z	$S(S + 1)$ attendu	$S(S + 1)$ trouvé
0	0	2.254
1	2	3.215
2	6	6.123
3	12	12.026

fonctionnelle TPSS (*J.Tao, J.P.Perdew, V.N.Staroverov, G.E.Scuseria, Phys.Rev.Lett.*, **91** (2003) 146401)

Exemple Co_2O_2

Ab-initio :

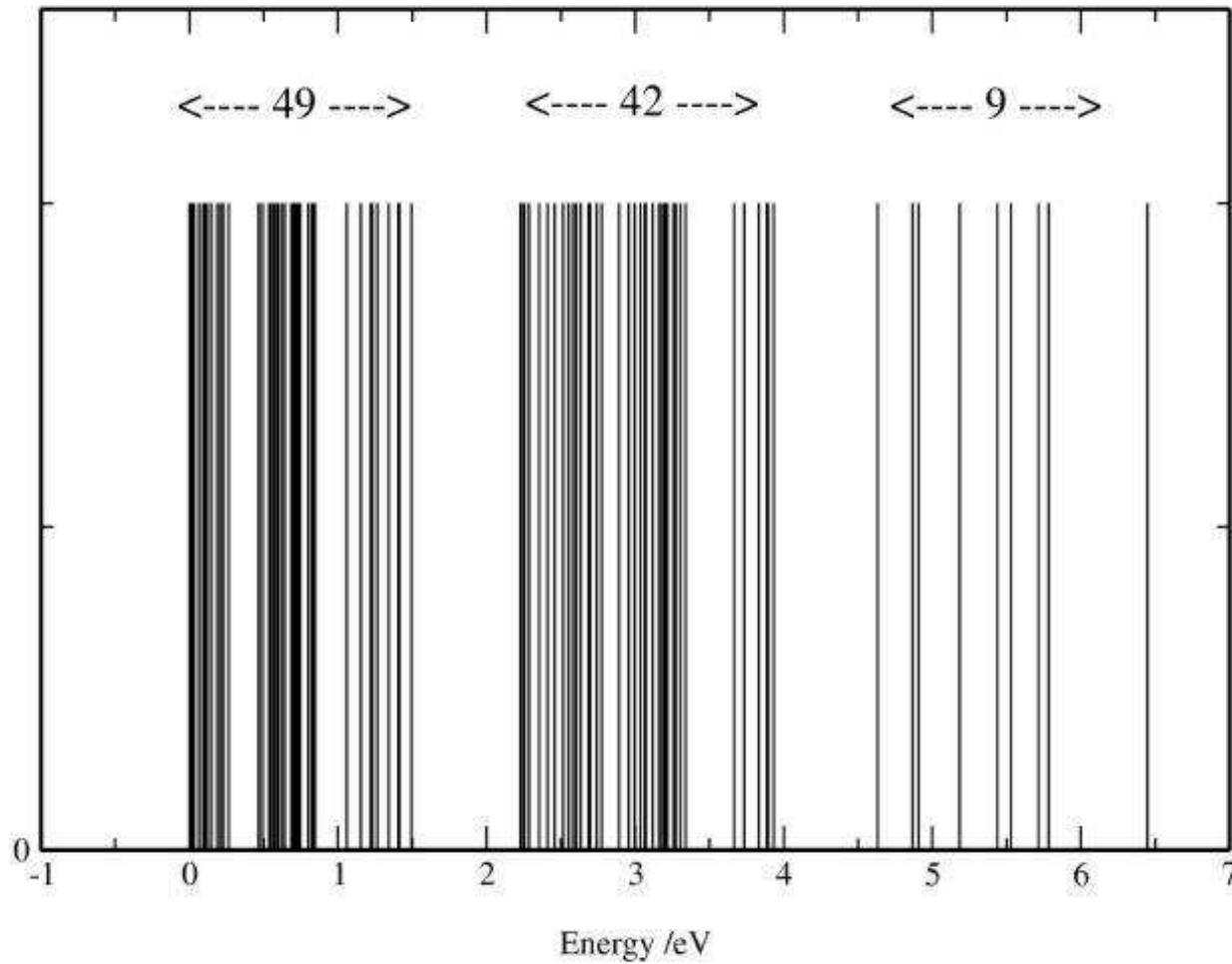
- Cation Co^{2+} : configuration $3d^7 4s^0$
- Etat fondamental 4F , premier état excité 4P à 2.0 eV

$$\begin{pmatrix} {}^4F(7 \text{ états}) \\ {}^4P(3 \text{ états}) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} {}^4F(7 \text{ états}) \\ {}^4P(3 \text{ états}) \end{pmatrix} = 100 \text{ états } (49 + 42 + 9)$$

- 14 électrons dans 10 orbitales, états septet pour trouver des orbitales

Exemple Co_2O_2

Co_2O_2 , septet states



Exemple Co₂O₂

Ab-initio:

- Cation Co²⁺ : configuration 3d⁷4s⁰
- Etat fondamental ⁴F, premier état excité ⁴P à 2.0 eV

$$\begin{pmatrix} {}^4F(7 \text{ états}) \\ {}^4P(3 \text{ états}) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} {}^4F(7 \text{ états}) \\ {}^4P(3 \text{ états}) \end{pmatrix} = 100 \text{ états } (49 + 42 + 9)$$

- 14 électrons dans 10 orbitales, états septet pour trouver des orbitales
- les 4 états les plus basses ⁷B_{1u}, ⁷B_{3u}, ⁷B_{2g}, et ⁷A_u, en une fenêtre énergétique étroite.
- Tout sauf ⁷B_{1u} états multi-référence
- ⁷B_{1u} : occupation (d_{z²})² (d_{x²-y²})² (d_{xy})¹ (d_{xz})¹ (d_{yz})¹
- Orbitales des septets → pas d'états de transfert de charge d⁷d⁷ → d⁶d⁸, d⁸d⁶
- En incluant états quintet, triplet et singulet : échelles de spin

Exemple Co_2O_2

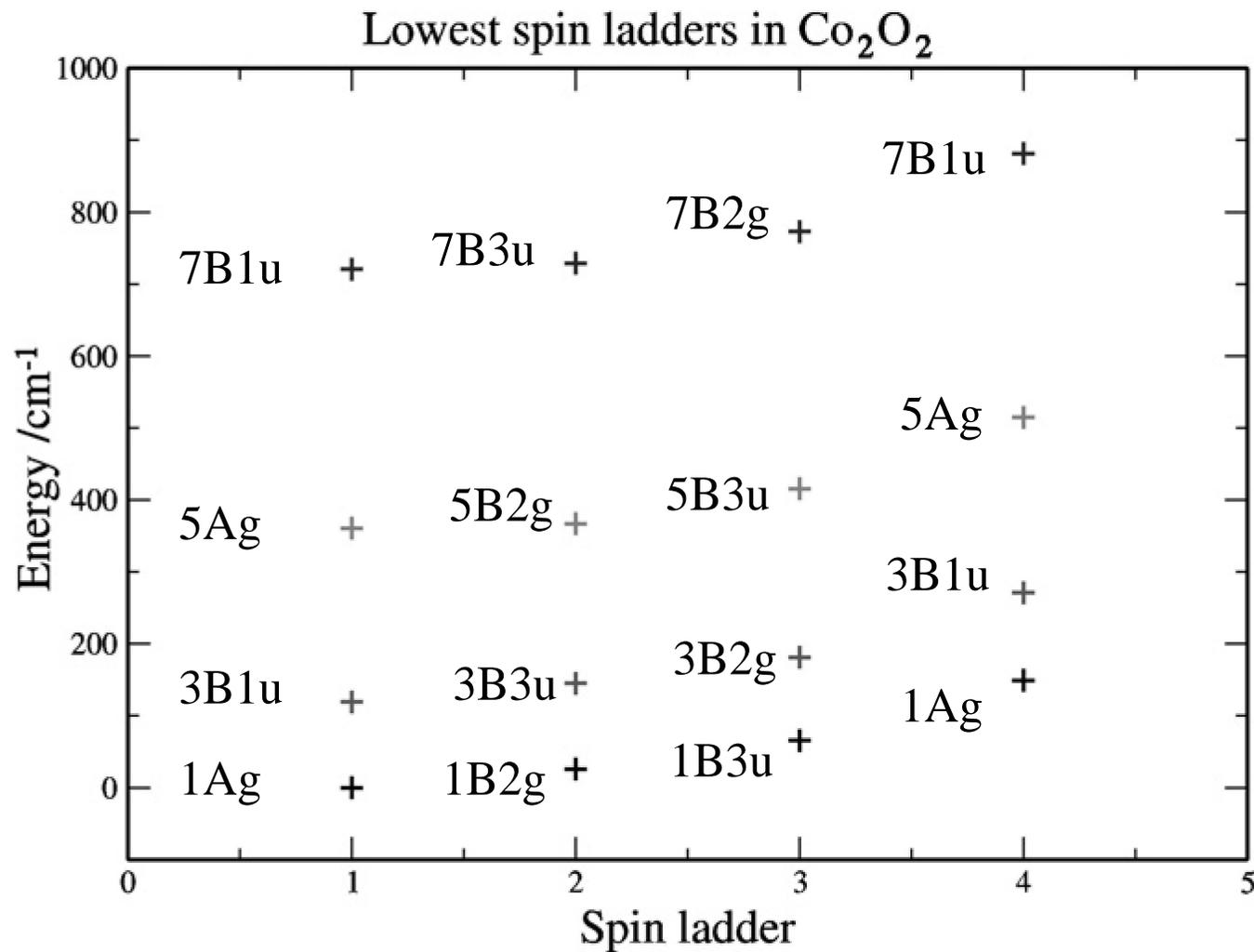


Fig. 2. CAS-CI results for the four lowest spin ladders in Co_2O_2 .

Conclusions et perspectives

- Nous nous approchons des systèmes naturels
- Cependant : comment décrire température, réactivité, solvation ?
- Simulations dynamique moléculaire ? Transition Classique \leftrightarrow quantique n'est pas évidente.
- Même petits systèmes sont parfois difficiles à traiter.
- Chimie théorique est loin d'être seulement un outil standard de laboratoire, malgré d'énormes progrès.