

Reseau français de chimie théorique (IdF) cours interactions intermoléculaires

Peter Reinhardt

Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Universités, Université Pierre-et-Marie Curie,
75252 Paris CEDEX 05, `Peter.Reinhardt@upmc.fr`

Plan du cours

- Introduction
- Termes classiques : électrostatique, induction et dispersion
- Méthodes supermoléculaires
- Décompositions : Heitler-London, CSOV, Morokuma
- Perturbation intermoléculaire (SAPT)
- DFT et interactions intermoléculaires

Des questions pour l'exam

1. Quel avantage d'une méthode supermoléculaire pour calculer une interaction intermoléculaire ?
2. Qu'appelle-t-on une BSSE et comment corrige-t-on cette erreur ?
3. L'orthogonalisation des orbitales entre monomère A et monomère B, a-t-elle une influence sur la distribution des \tilde{A} lectrons, et alors sur l'énergie totale ? Pourquoi et dans quel sens ?

2 parmi les 3 questions sont à traiter.

Introduction

Règle empirique de Trouton (1884)

$$10 R T_{eb} \approx \Delta H_{vap} \approx \frac{n}{2} \epsilon \mathcal{N}_A$$

Introduction

Règle empirique de Trouton (1884)

$$10 R T_{eb} \approx \Delta H_{vap} \approx \frac{n}{2} \epsilon \mathcal{N}_A$$

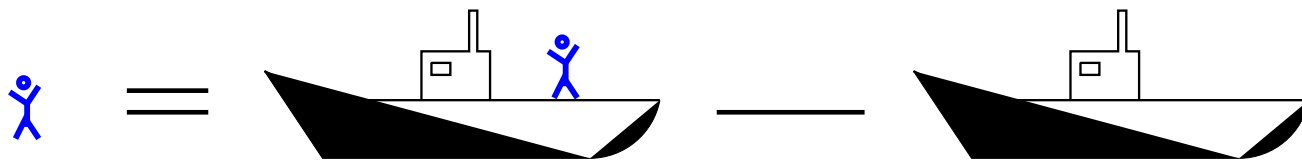
	T_{eb}/K	n	$(20T_{eb}/n)/\text{K}$	$(\epsilon_{exp.}/k)/\text{K}$	$\epsilon/(\text{kJ/mol})$
He	4.2	12	7	11	0.091
Ar	87	12	145	142	1.18
Xe	166	12	277	281	2.34
CH ₄	111.5	12	86	180–300	1.5–2.5
H ₂ O	373.2	4	1866	≈ 2400	≈ 20

Introduction

Règle empirique de Trouton (1884)

$$10 R T_{eb} \approx \Delta H_{vap} \approx \frac{n}{2} \epsilon \mathcal{N}_A$$

	T_{eb}/K	n	$(20T_{eb}/n)/\text{K}$	$(\epsilon_{exp.}/k)/\text{K}$	$\epsilon/(\text{kJ/mol})$
He	4.2	12	7	11	0.091
Ar	87	12	145	142	1.18
Xe	166	12	277	281	2.34
CH ₄	111.5	12	86	180–300	1.5–2.5
H ₂ O	373.2	4	1866	≈2400	≈20

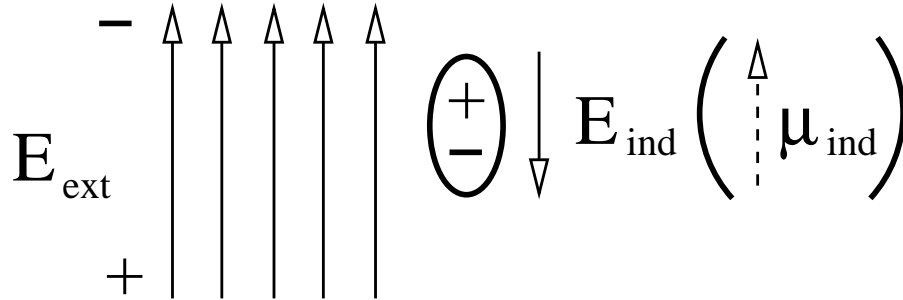


Termes classiques

Electrostatique

$$E_{Pol} = \int \int \frac{\rho_A(\vec{r}_1)\rho_B(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (1)$$

Induction



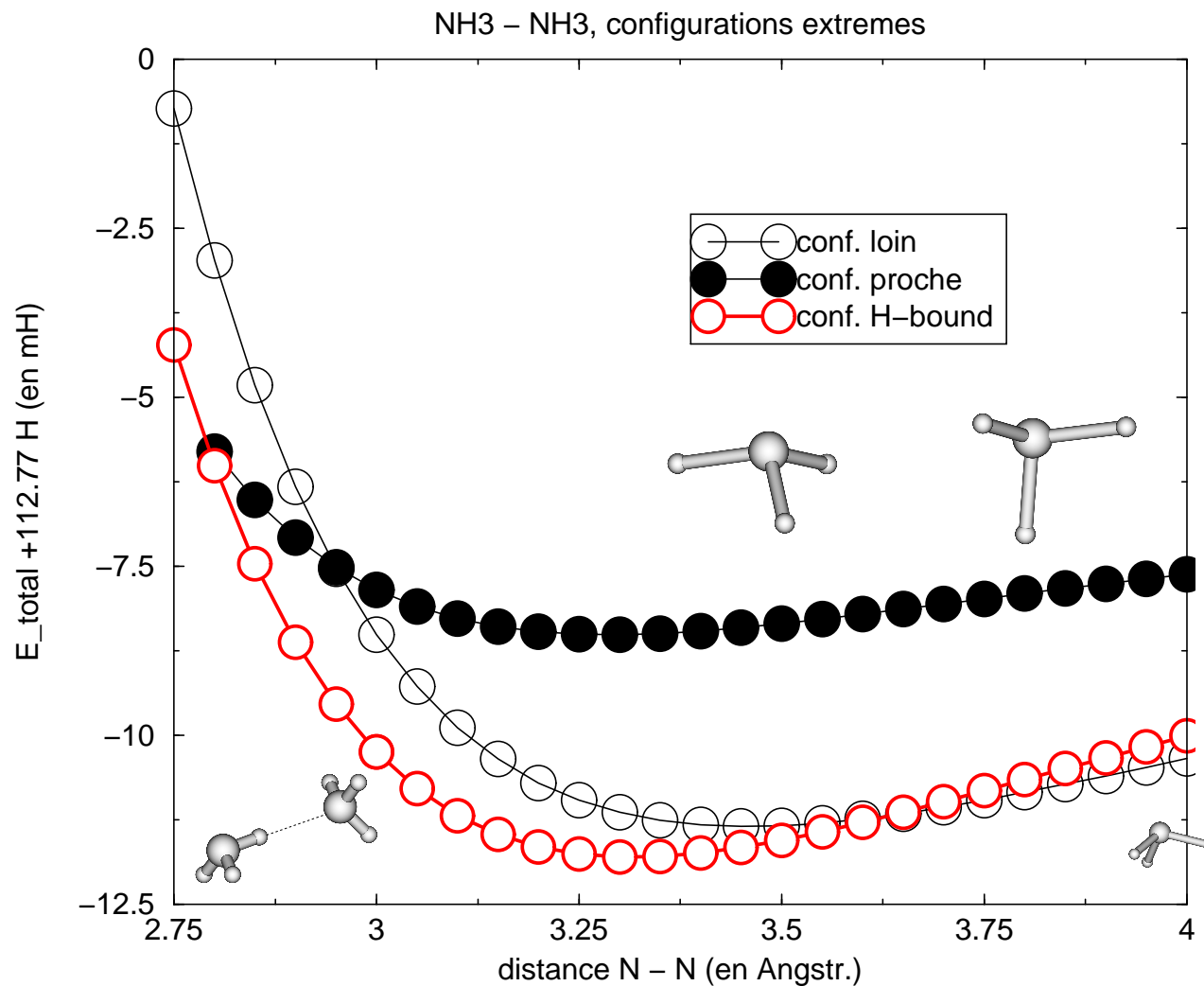
$$E_{ind} = -\vec{E} \cdot \vec{\mu} = -\vec{E} \alpha_B \vec{E} = -\alpha_B E^2 \quad (2)$$

Dispersion (effet quantique)

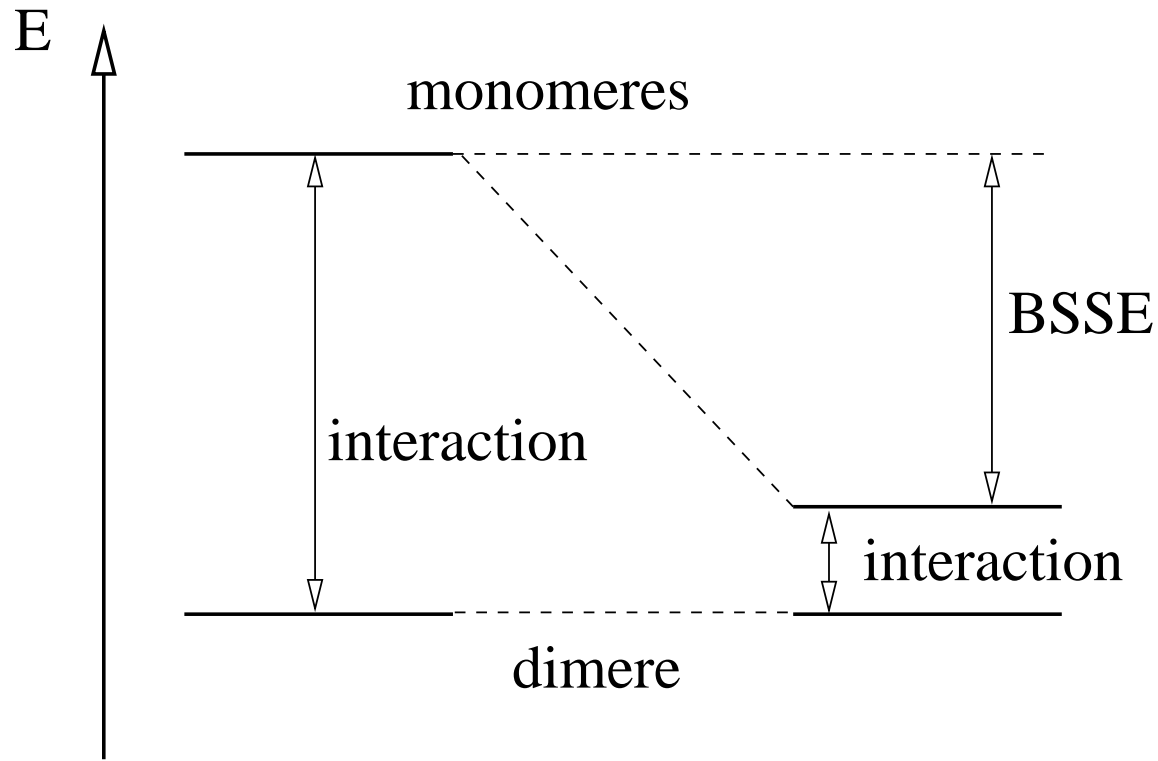
$$E_{Disp} = -\frac{C_6}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|^6} \quad (3)$$

Méthodes supermoléculaires

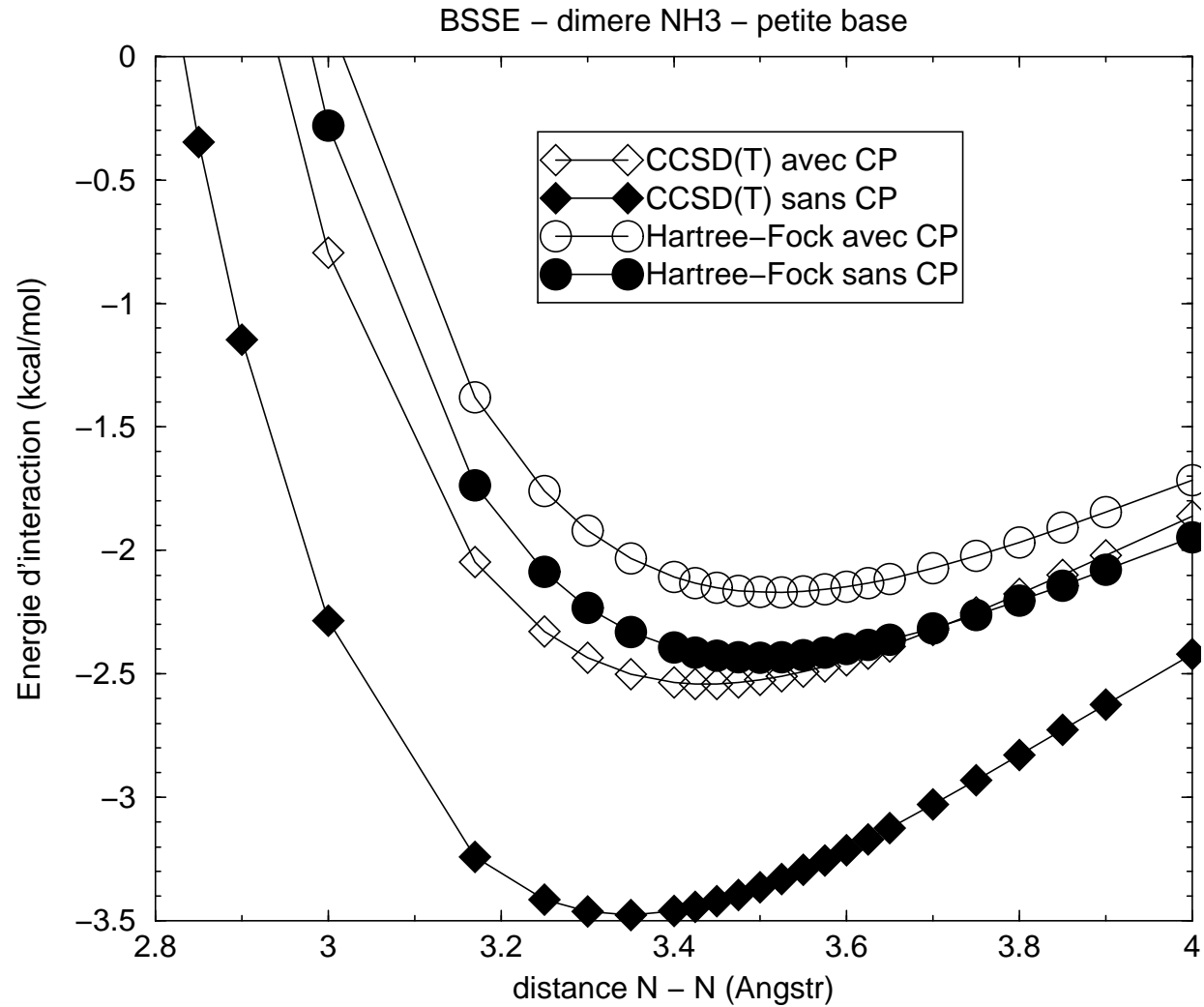
Interaction $\text{NH}_3 - \text{NH}_3$, MP2, base dzp



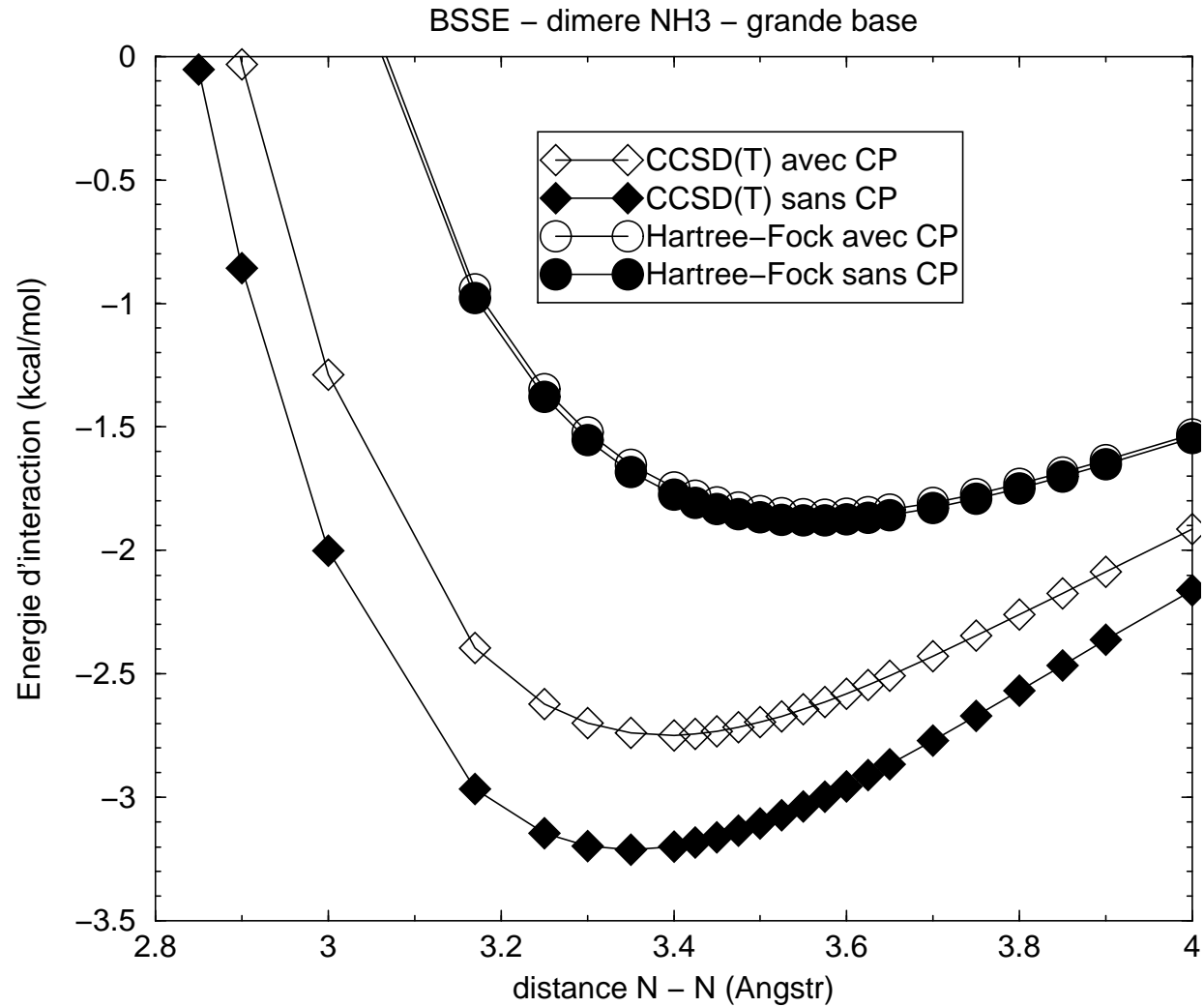
Méthodes supermoléculaires — BSSE



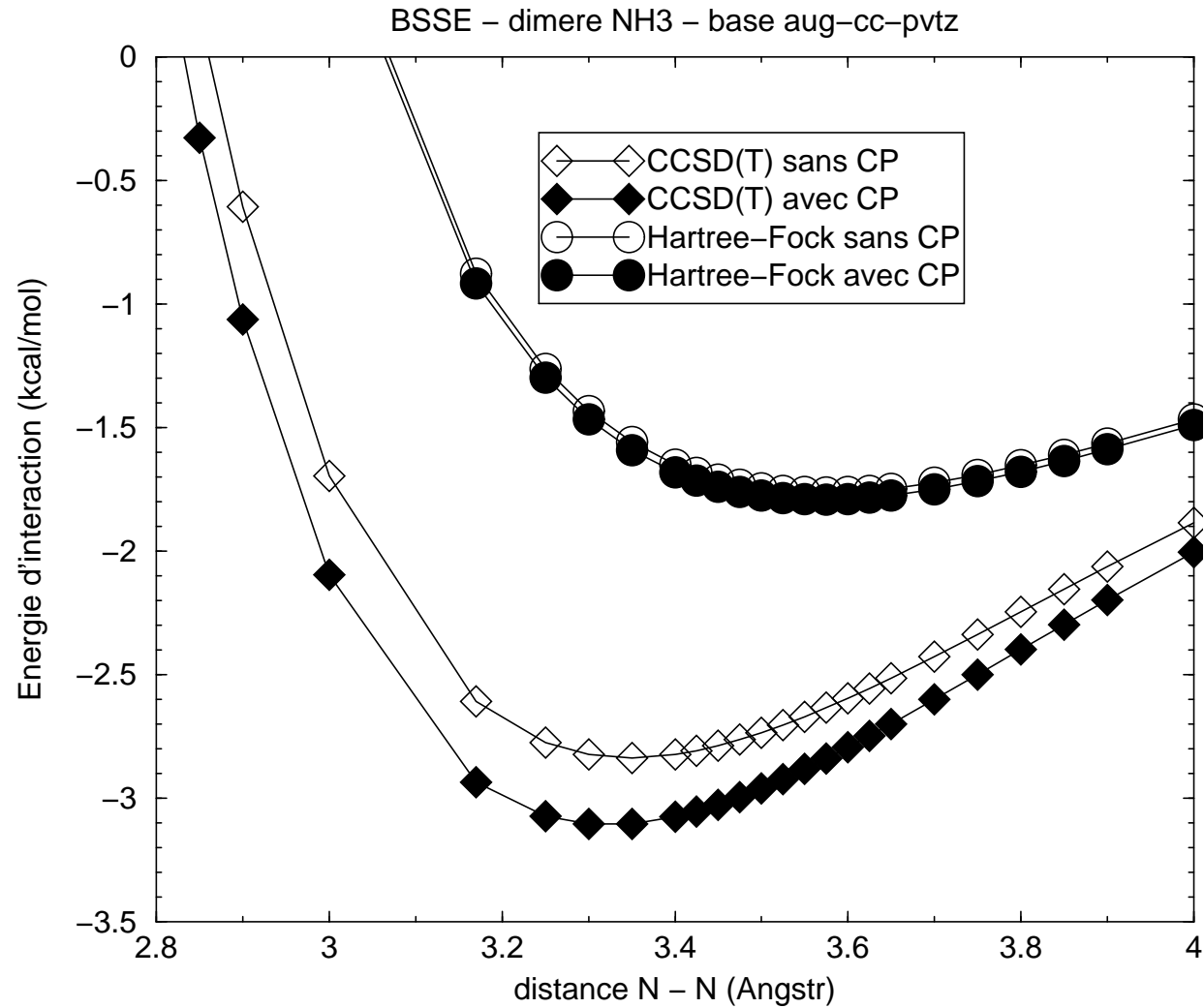
Méthodes supermoléculaires — BSSE



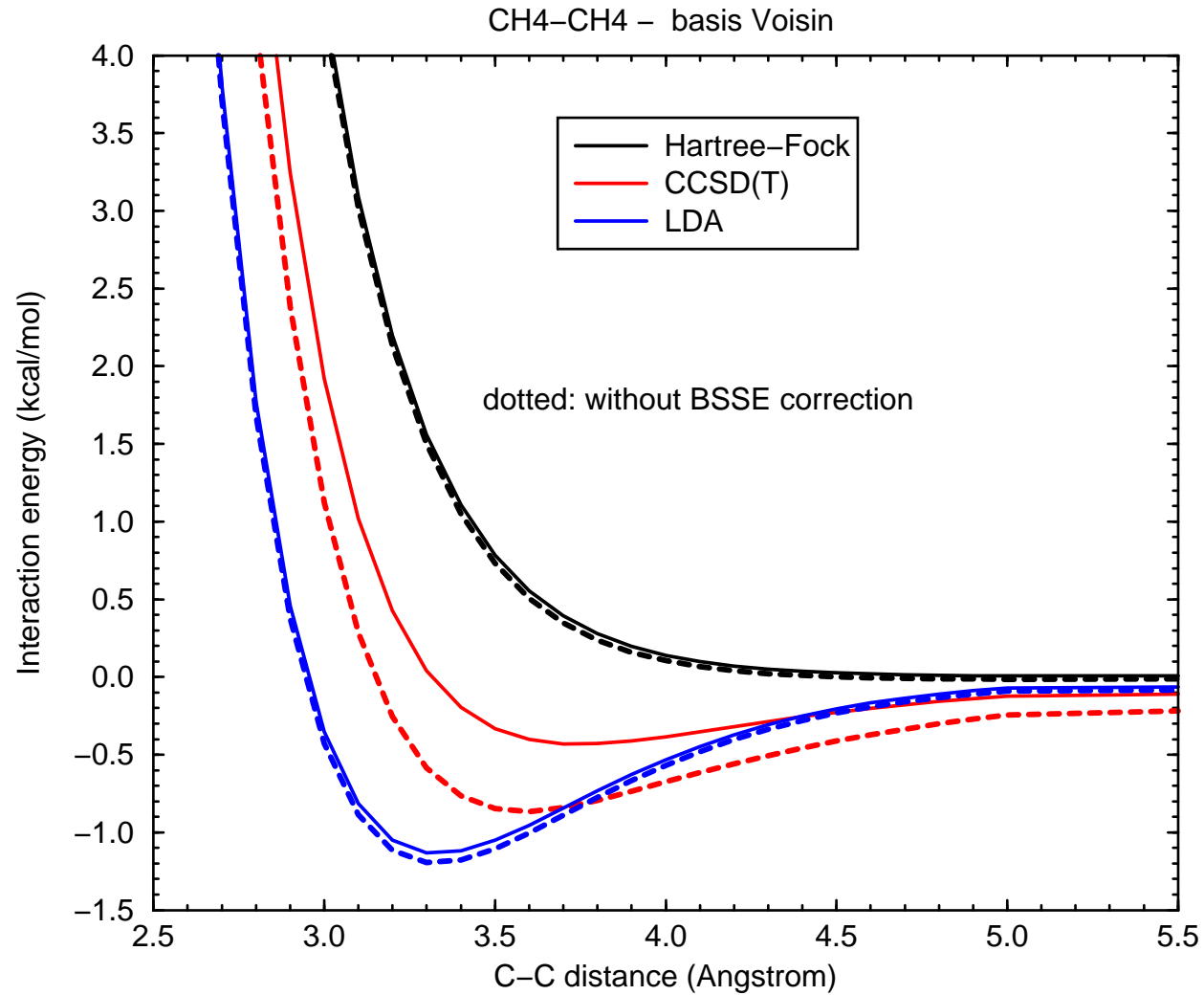
Méthodes supermoléculaires — BSSE



Méthodes supermoléculaires — BSSE

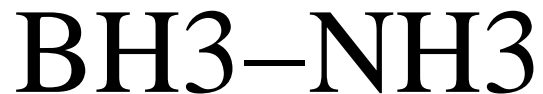
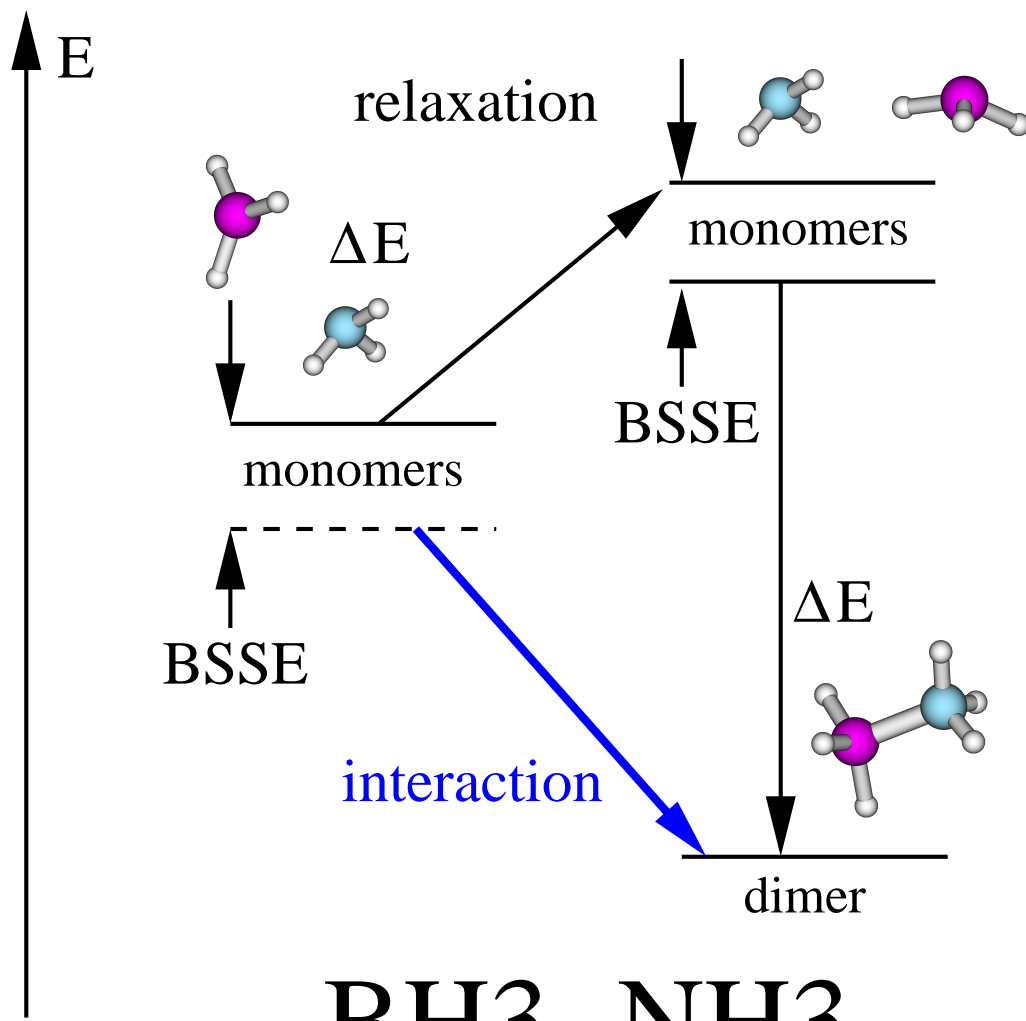


Méthodes supermoléculaires — BSSE



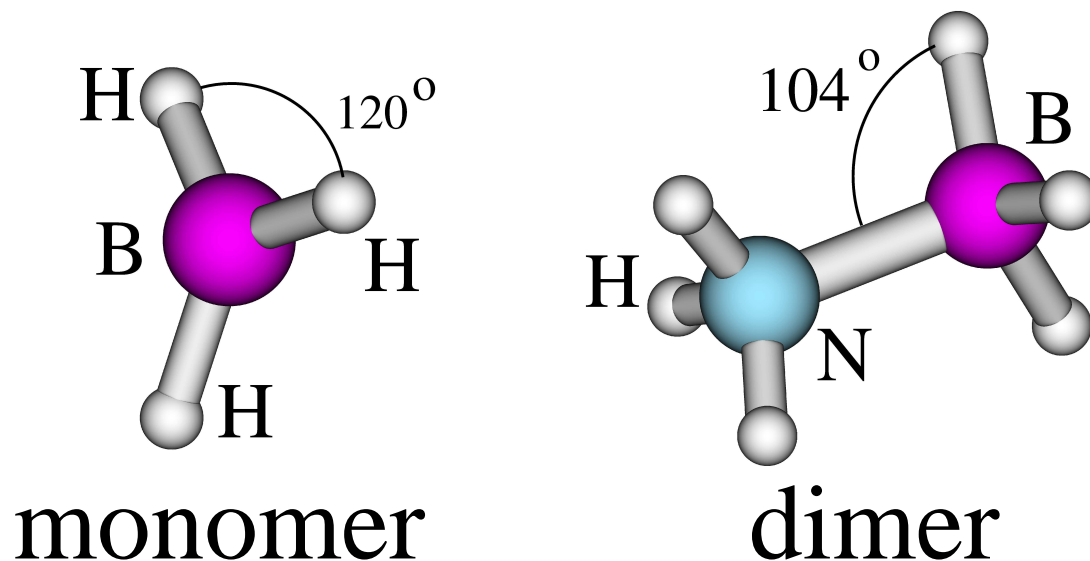
Méthodes supermoléculaires

Relaxation géométrique importante



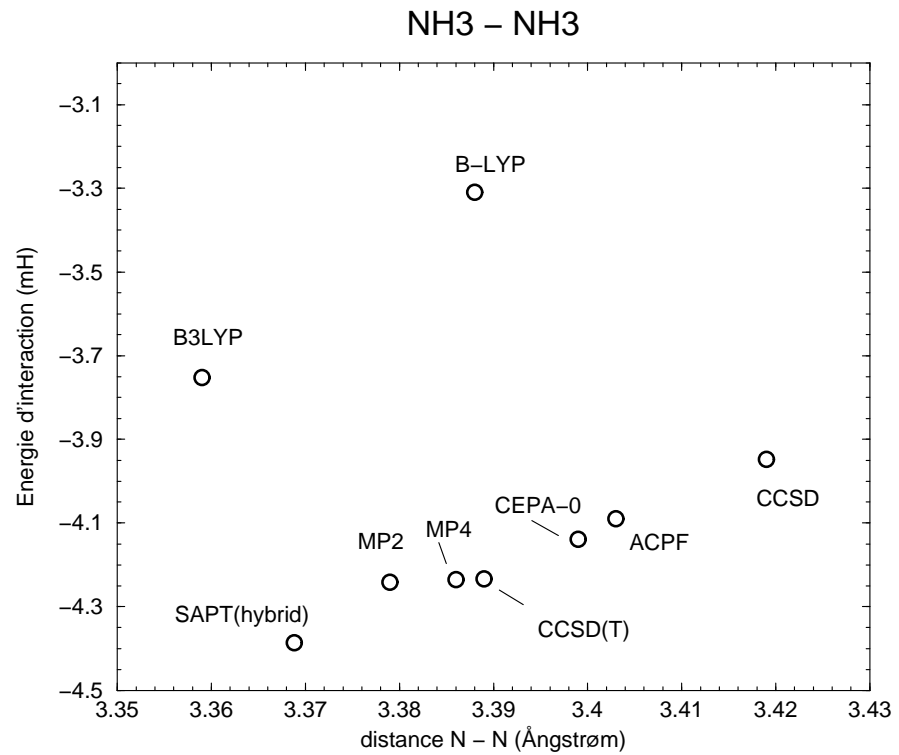
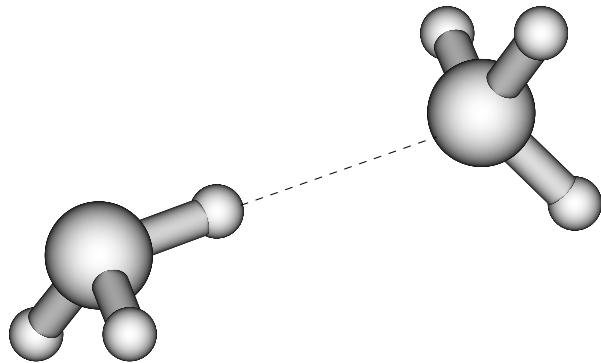
Méthodes supermoléculaires

BH_3 — NH_3 , base aug-cc-pvtz, énergies en kcal/mol



	Hartree-Fock	MP2	CCSD(T)
relaxation	14.4	13.4	13.1
interaction	-34.7	-43.0	-41.9
interaction + relaxation	-20.3	-29.6	-28.8

Décompositions



Heitler-London

	2.80 Å	3.17 Å	3.40 Å	4.00 Å
<hr/>				
Hartree-Fock :				
$E_{lec.stat.}$	-14.80	-6.64	-4.3	-1.75
<hr/>				
Heitler-London :				
ΔT	150.61	58.27	31.57	5.98
ΔV	-96.42	-38.17	-20.82	-3.96
$\Delta \text{échange}$	-28.39	-12.26	-7.04	-1.50
<hr/>				
E_{HL}	25.79	7.84	3.71	0.52
<hr/>				
interaction orbitalaire :				
ΔT	-81.44	-36.37	-21.99	-6.49
ΔV	65.10	29.74	18.20	5.60
$\Delta \text{échange}$	9.72	4.52	2.70	0.65
<hr/>				
$E_{orb.int.}$	-6.61	-2.11	-1.09	-0.24
ΔE	4.37	-0.91	-1.68	-1.47
<hr/>				

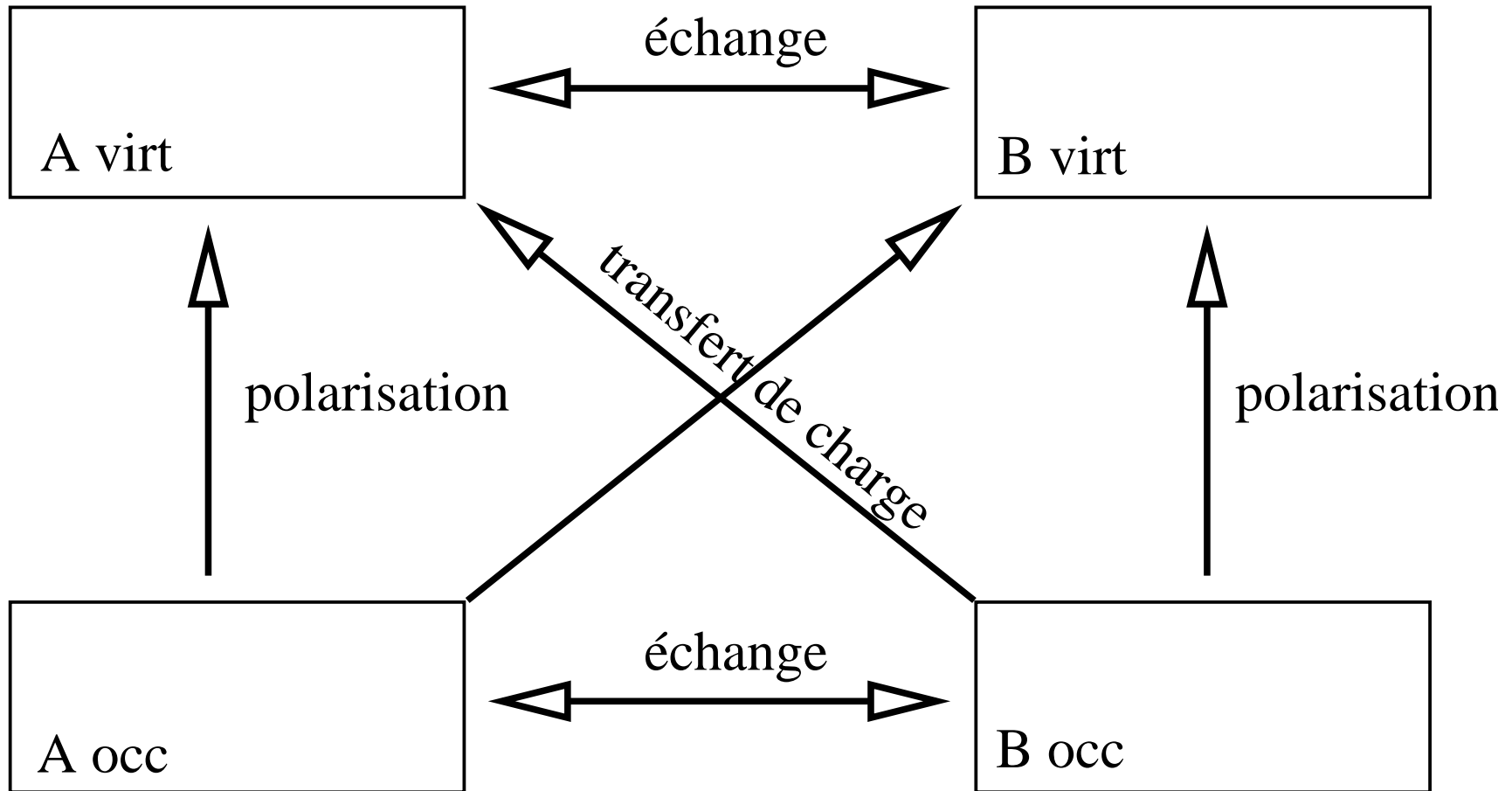
Heitler-London

	2.80 Å	3.17 Å	3.40 Å	4.00 Å
<hr/>				
Perdew-Wang 91 :				
$E_{lec.stat.}$	-15.07	-6.75	-4.33	-1.69
<hr/>				
Heitler-London :				
ΔT	165.46	68.46	39.10	8.71
ΔV	-106.77	-45.41	-26.21	-5.91
$\Delta \text{échange}$	-35.14	-16.31	-9.99	-2.75
<hr/>				
E_{HL}	23.55	6.74	2.90	0.05
<hr/>				
interaction orbitalaire :				
ΔT	-107.17	-52.77	-33.69	-11.09
ΔV	83.41	41.27	26.30	8.68
$\Delta \text{échange}$	15.31	8.43	5.69	2.01
<hr/>				
$E_{orb.int.}$	-8.45	-3.07	-1.70	-0.40
ΔE	0.03	-3.08	-3.13	-2.04
<hr/>				

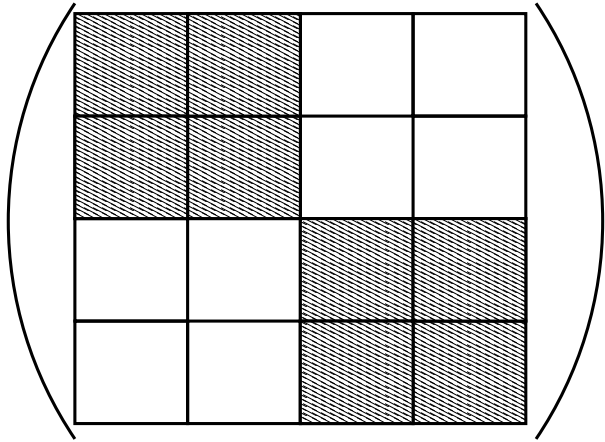
CSOV, RVS

	2.80 Å	3.17 Å	3.40 Å	4.00 Å
E_{CEX}	10.89	1.19	-0.59	-1.24
E_{POL} (A)	-1.75	-0.68	-0.41	-0.13
E_{POL} (B)	-1.31	-0.35	-0.16	-0.03
E_{CT} (A)	-0.22	-0.06	-0.03	-0.01
E_{CT} (B)	-3.20	-1.00	-0.47	-0.06
E_{BSSE} (A)	-0.04	-0.02	-0.01	0.00
E_{BSSE} (B)	-0.03	-0.01	-0.01	-0.01
ΔE	4.40	-0.90	-1.68	-1.47
$\Delta E(\text{BSSE})$	4.35	-0.92	-1.69	-1.48

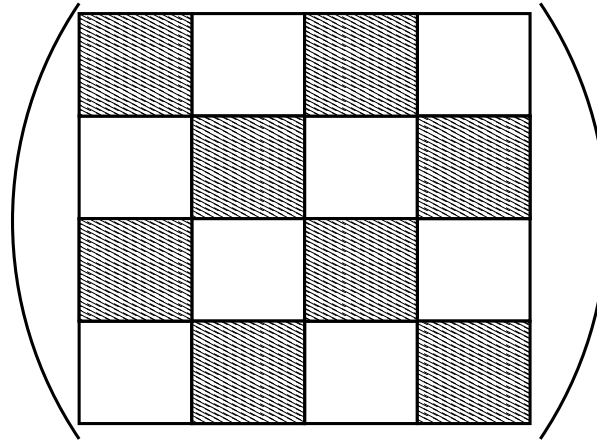
Décomposition de Morokuma



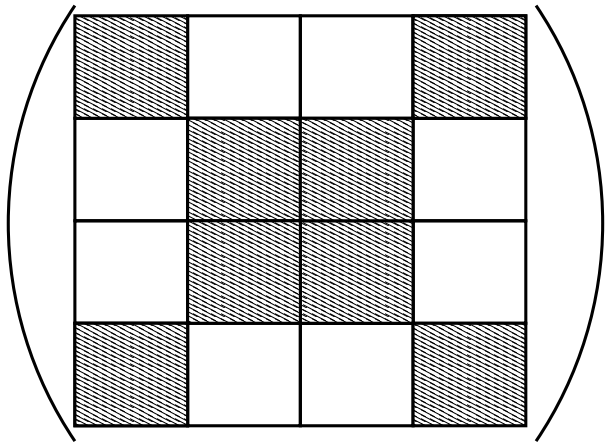
Décomposition de Morokuma



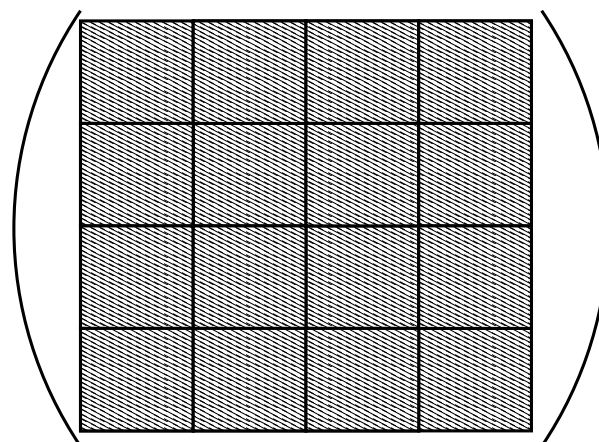
Polarisation



Echange



Transfert de charge



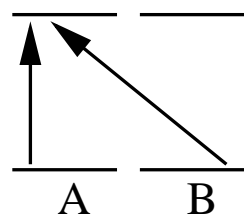
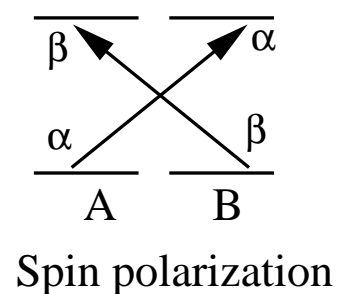
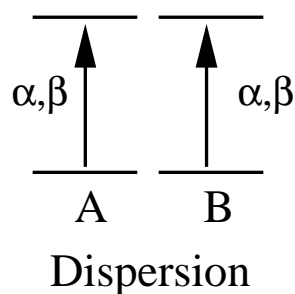
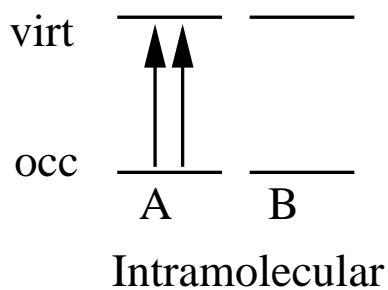
Tout

Décomposition de Morokuma

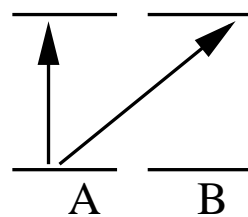
	2.80 Å	3.17 Å	3.40 Å	4.00 Å
E_{ES}	-15.09	-6.71	-4.33	-1.76
E_{PL}	-13.79	-1.81	-0.88	-0.21
E_{EX}	25.98	7.90	3.74	0.52
E_{CT}	-9.48	-2.02	-0.90	-0.14
E_{mix}	16.66	1.68	0.65	0.09
ΔE	4.29	-0.95	-1.71	-1.49
BSSE	0.09	0.05	0.03	0.02
$\Delta E(\text{BSSE})$	4.38	-0.91	-1.68	-1.47

Corrélation électronique ?

- Orbitales localisées sur monomères
- Excitations inter- et intra-monomère



Charge polarization



BSSE

- Construction de l'espace virtuel ?

Construction systématique

- SCF de monomères dans les bases des monomères
- Gardons les orbitales virtuelles

Construction systématique

- SCF de monomères dans les bases des monomères
- Gardons les orbitales virtuelles

- SCF de monomères dans la base du dimère
- Gardons les orbitales occupées

Construction systématique

- SCF de monomères dans les bases des monomères
- Gardons les orbitales virtuelles

- SCF de monomères dans la base du dimère
- Gardons les orbitales occupées

- Occupées : orthogonalisation symétrique $\mathbf{S}^{-1/2}$
- Occupées/virtuelles : projection
- Virtuelles : orthogonalisation symétrique $\mathbf{S}^{-1/2}$
- Orbitales auront des queues sur l'autre fragment.

Construction systématique

SCF du dimère par IC de monoexcitations :

1. Construction de la matrice Fock
2. Construction d'une matrice IC de mono-excitations
3. Meilleure fonction d'onde : $\Psi = \Phi_0 + \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a$
4. Corrections des orbitales :

$$\phi'_i = \phi_i + \sum_a c_i^a \phi_a \quad (4)$$

$$\phi'_a = \phi_a - \sum_i c_i^a \phi_i \quad (5)$$

5. Orthogonalisation occ-occ, virt-virt
6. GO TO 1

Construction systématique

SCF du dimère par IC de monoexcitations :

1. Construction de la matrice Fock
2. Construction d'une matrice IC de mono-excitations
3. Meilleure fonction d'onde : $\Psi = \Phi_0 + \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a$
4. Corrections des orbitales :

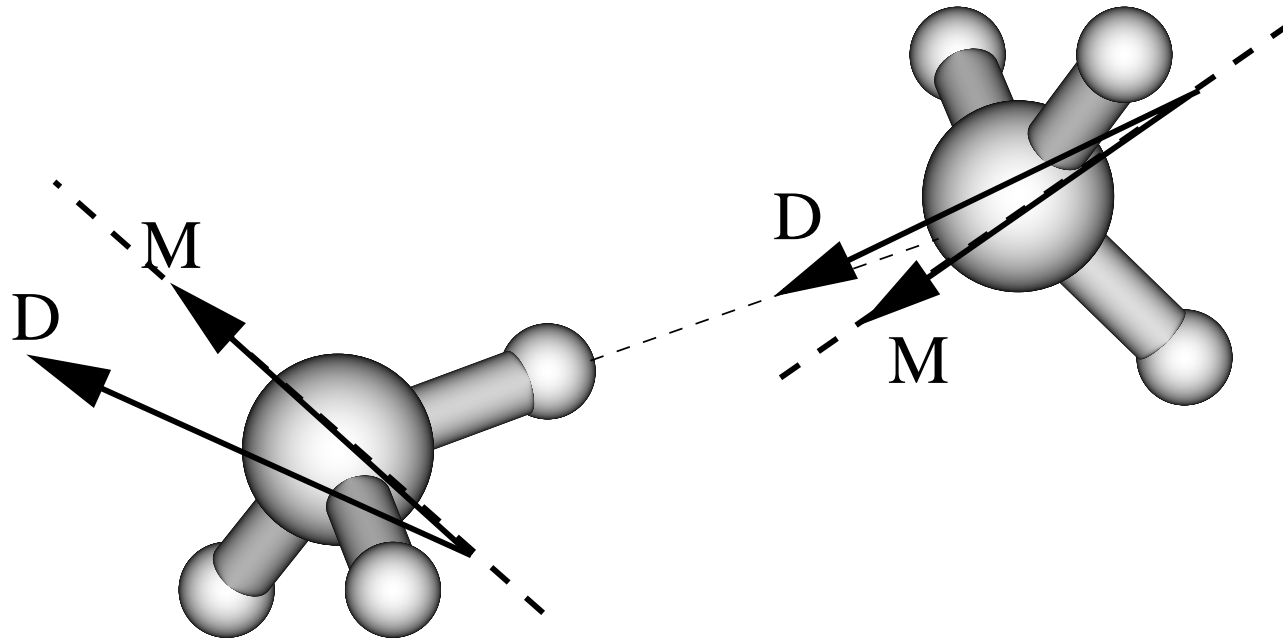
$$\phi'_i = \phi_i + \sum_a c_i^a \phi_a \quad (6)$$

$$\phi'_a = \phi_a - \sum_i c_i^a \phi_i \quad (7)$$

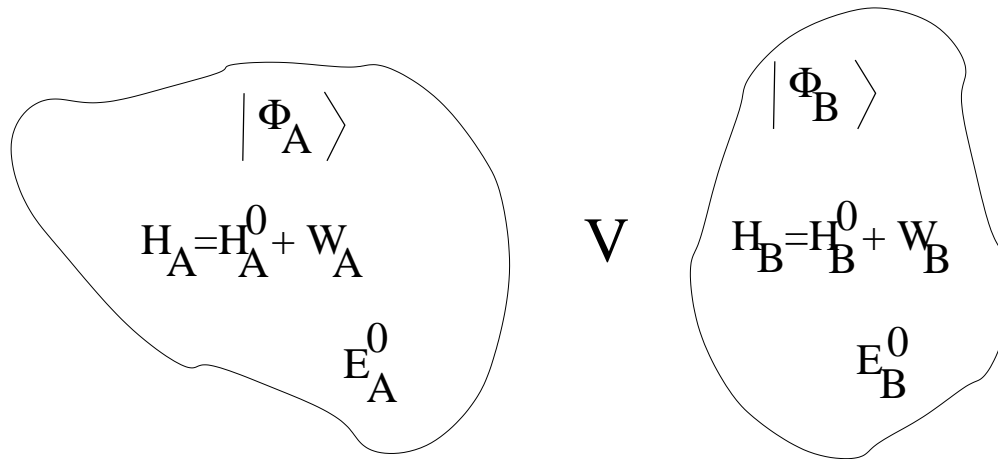
5. Orthogonalisation occ-occ, virt-virt
 6. GO TO 1
- Orbitales du dimère ressemblent le plus possibles aux orbitales des monomères.

Application

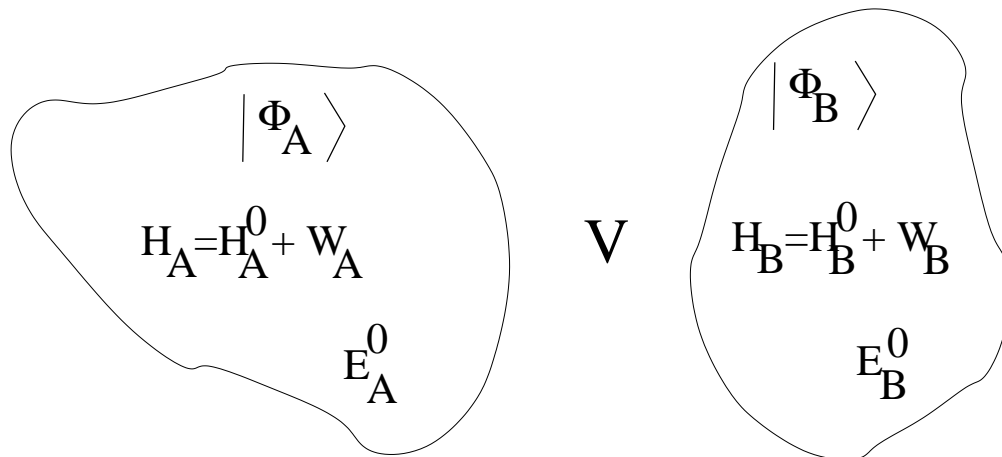
Evolution d'un moment dipolaire



SAPT (symmetry adapted perturbation theory)

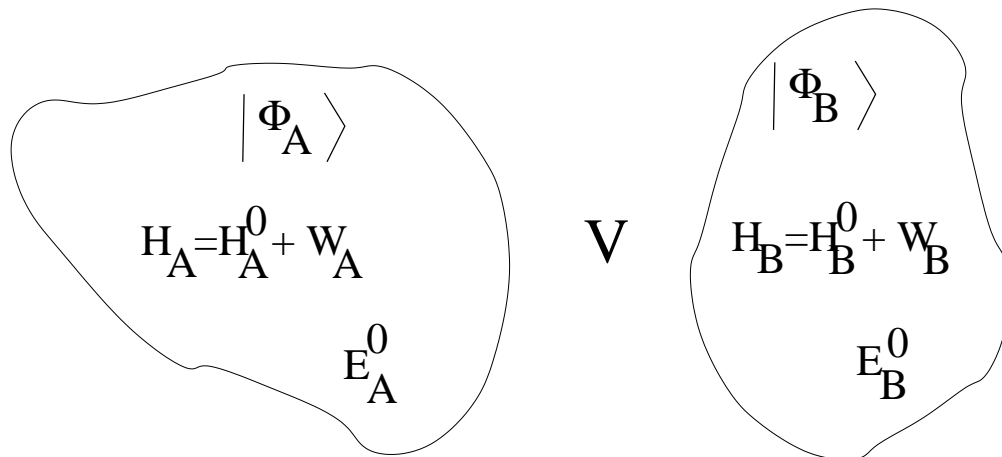


SAPT (symmetry adapted perturbation theory)



$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}^A + \mathbf{H}^B + \mathbf{V} \\ &= \mathbf{H}_A^0 + \mathbf{W}_A + \mathbf{H}_B^0 + \mathbf{W}_B + \mathbf{V} \end{aligned} \quad (9)$$

SAPT (symmetry adapted perturbation theory)



$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}^A + \mathbf{H}^B + \mathbf{V} \\ &= \mathbf{H}_A^0 + \mathbf{W}_A + \mathbf{H}_B^0 + \mathbf{W}_B + \mathbf{V} \end{aligned} \quad (10)$$

Perturbation en \mathbf{V} , $\Phi^{(0)} = |\Phi_A\rangle \cdot |\Phi_B\rangle$, $E^{(0)} = E_A + E_B$

$$\begin{aligned} \Psi &= \Phi_0 + \sum_n \xi^n \Phi_{pol}^{(n)} \\ E_{pol}^{(n)} &= \langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \Phi_{pol}^{(n-1)} \rangle \end{aligned}$$

SAPT (symmetry adapted perturbation theory)

Antisymétrisation

$$E_{SRS}^{(n)} = \frac{1}{\langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_0 \rangle} \left[\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \mathcal{A} \Phi_{pol}^{(n-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E_{SRS}^{(k)} \langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_{pol}^{(n-k)} \rangle \right]$$

SAPT (symmetry adapted perturbation theory)

Antisymétrisation

$$E_{SRS}^{(n)} = \frac{1}{\langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_0 \rangle} \left[\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \mathcal{A} \Phi_{pol}^{(n-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E_{SRS}^{(k)} \langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_{pol}^{(n-k)} \rangle \right]$$

$$E_{SRS}^{(1)} = E_{pol}^{(1)} + E_{exch}^{(1)}$$

$$E_{SRS}^{(2)} = E_{pol}^{(2)} + E_{exch}^{(2)}$$

etc.

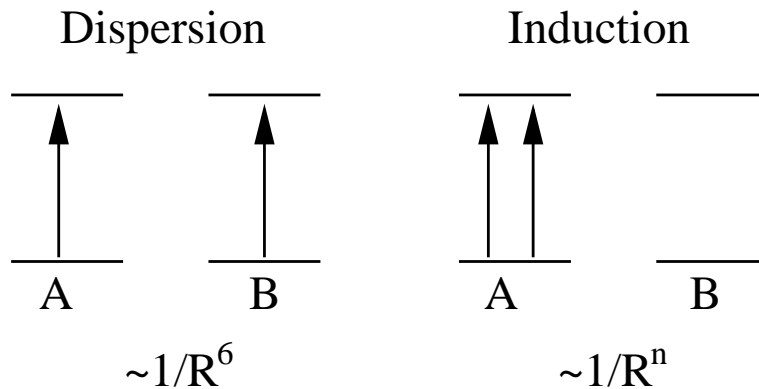
SAPT (symmetry adapted perturbation theory)

Antisymétrisation

$$E_{SRS}^{(n)} = \frac{1}{\langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_0 \rangle} \left[\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \mathcal{A} \Phi_{pol}^{(n-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E_{SRS}^{(k)} \langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_{pol}^{(n-k)} \rangle \right]$$

$$\begin{aligned} E_{SRS}^{(1)} &= E_{pol}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} \\ E_{SRS}^{(2)} &= E_{pol}^{(2)} + E_{exch}^{(2)} \\ &etc. \end{aligned}$$

Répartition 2e ordre en Induction et Dispersion



SAPT (symmetry adapted perturbation theory)

$$\begin{aligned} E_{int} = & \underbrace{E_{pol}^{(10)} + E_{pol,resp}^{(12)} + E_{pol,resp}^{(13)}}_{E_{pol}^{(1)}} + \\ & + \underbrace{E_{exch}^{(10)} + E_{exch,resp}^{(12)} + E_{exch,resp}^{(13)}}_{E_{exch}^{(1)}} + \\ & + E_{ind}^{(20)} + E_{ind}^{(22)} + E_{ind}^{(30)} + \text{termes d'échange} \\ & + E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)} + E_{ex-disp}^{(20)} \end{aligned} \quad (11)$$

SAPT (symmetry adapted perturbation theory)

$$\begin{aligned}
 E_{int} = & \underbrace{E_{pol}^{(10)} + E_{pol,resp}^{(12)} + E_{pol,resp}^{(13)}}_{E_{pol}^{(1)}} + \\
 & \underbrace{E_{exch}^{(10)} + E_{exch,resp}^{(12)} + E_{exch,resp}^{(13)}}_{E_{exch}^{(1)}} + \\
 & + E_{ind}^{(20)} + E_{ind}^{(22)} + E_{ind}^{(30)} + \text{termes d'échange} \\
 & + E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)} + E_{ex-disp}^{(20)} \quad (13)
 \end{aligned}$$

$$E_{int}^{(2)} = E_{int}(\text{HF-like}) + E_{Corr-inter}^{(20)} + E_{Corr-intra}^{(2m)} \quad (14)$$

$$\text{avec } E_{int}(\text{HF-like}) = E_{Pol}^{(10)} + E_{exch}^{(10)} + E_{ind}^{(20)} + E_{ind}^{(30)} + E_{exch-ind}^{(20)} + E_{exch-ind}^{(30)}$$

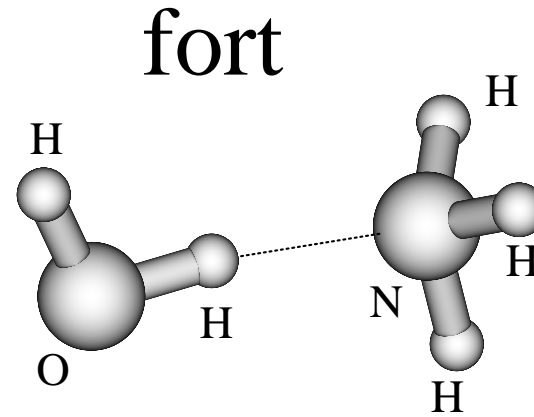
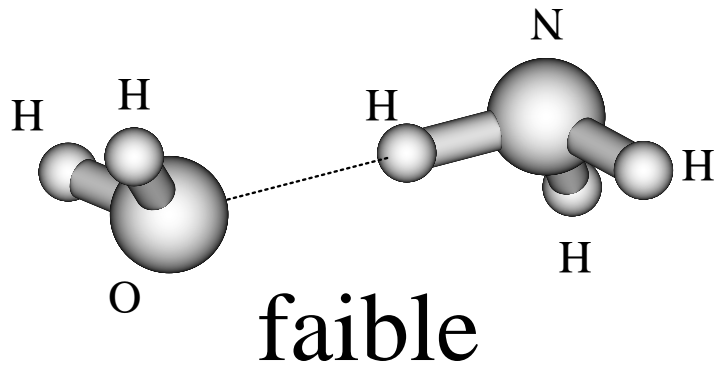
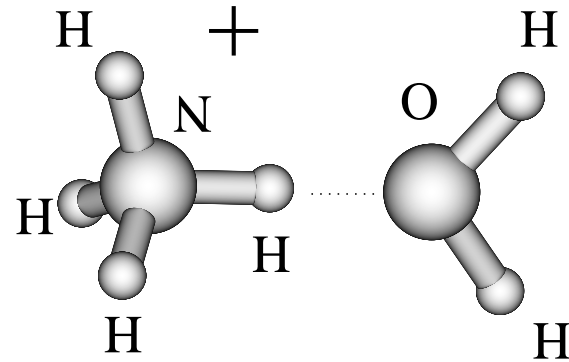
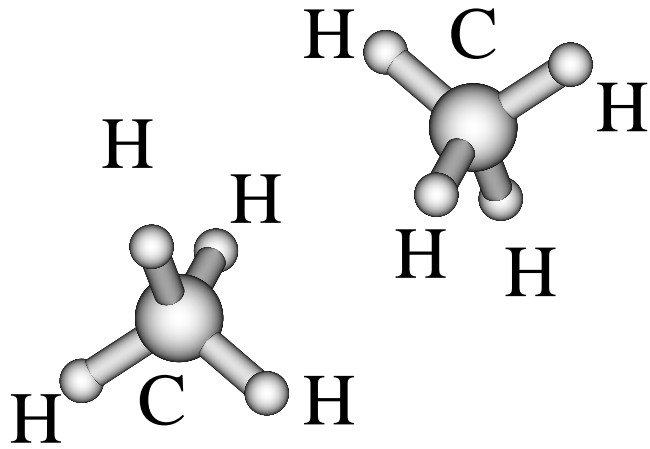
$$\text{et } E_{Corr-inter} = E_{disp}^{(20)} + E_{ex-disp}^{(20)} \quad .$$

$$\text{et } E_{Corr-intra} = E_{Pol,resp}^{(12)} + E_{Pol,resp}^{(13)} + E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)}$$

SAPT, dimère NH_3

	2.80 Å	3.17 Å	3.40 Å	4.00 Å
$E_{Pol}^{(1)}$	-14.91	-6.62	-4.25	-1.69
$E_{exch.}^{(1)}$	27.23	8.76	4.28	0.65
induction (ordre 2)	-2.99	-1.05	-0.60	-0.17
dispersion	-4.40	-2.10	-1.36	-0.48
interaction	4.33	-1.40	-2.21	-1.79
SAPT(hybrid)	1.07	-2.49	-2.75	-1.89

Quatre situations typiques



Quatre situations typiques

SAPT

	(CH ₄) ₂ <i>d</i> = 3.70 Å	H ₂ O ··· HNH ₂ <i>d</i> = 3.30 Å	HOH ··· NH ₃ <i>d</i> = 3.00 Å	NH ₄ ⁺ ··· H ₂ O <i>d</i> = 2.70 Å
1er ordre	+0.42	-0.61	-1.64	-8.16
induction	+0.05	-0.86	-3.37	-11.60
dispersion	-0.87	-1.15	-2.19	-3.36
Hartree-Fock	+0.39	-1.5	-4.6	-19.4
SAPT	-0.44	-2.62	-7.20	-23.12

1st order: $E_{\text{pol}}^{10} + E_{\text{exch}}^{10}$

induction: $(E_{\text{ind}}^{20} + E_{\text{ind}}^{30}) \times (1 + E_{\text{ind}}^{20}/E_{\text{ex-ind}}^{20})$

dispersion: $E_{\text{disp}}^{20} + E_{\text{ex-disp}}^{20}$

Quatre situations typiques

Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)

	$(\text{CH}_4)_2$ $d = 3.70 \text{ \AA}$	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HNH}_2$ $d = 3.30 \text{ \AA}$	$\text{HOH} \cdots \text{NH}_3$ $d = 3.00 \text{ \AA}$	$\text{NH}_4^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ $d = 2.70 \text{ \AA}$
LDA	-0.84	-3.88	-9.84	-26.60
PBE	-0.07	-2.24	-6.76	-21.72
B3LYP	+0.43	-1.84	-6.08	-21.40

Calcul de référence : corrélation explicite en termes de $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$: F12-CCSD(T)

	$(\text{CH}_4)_2$ $d = 3.70 \text{ \AA}$	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HNH}_2$ $d = 3.30 \text{ \AA}$	$\text{HOH} \cdots \text{NH}_3$ $d = 3.00 \text{ \AA}$	$\text{NH}_4^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ $d = 2.70 \text{ \AA}$
F12-CCSD(T)	-0.52	-2.29	-6.25	-20.76

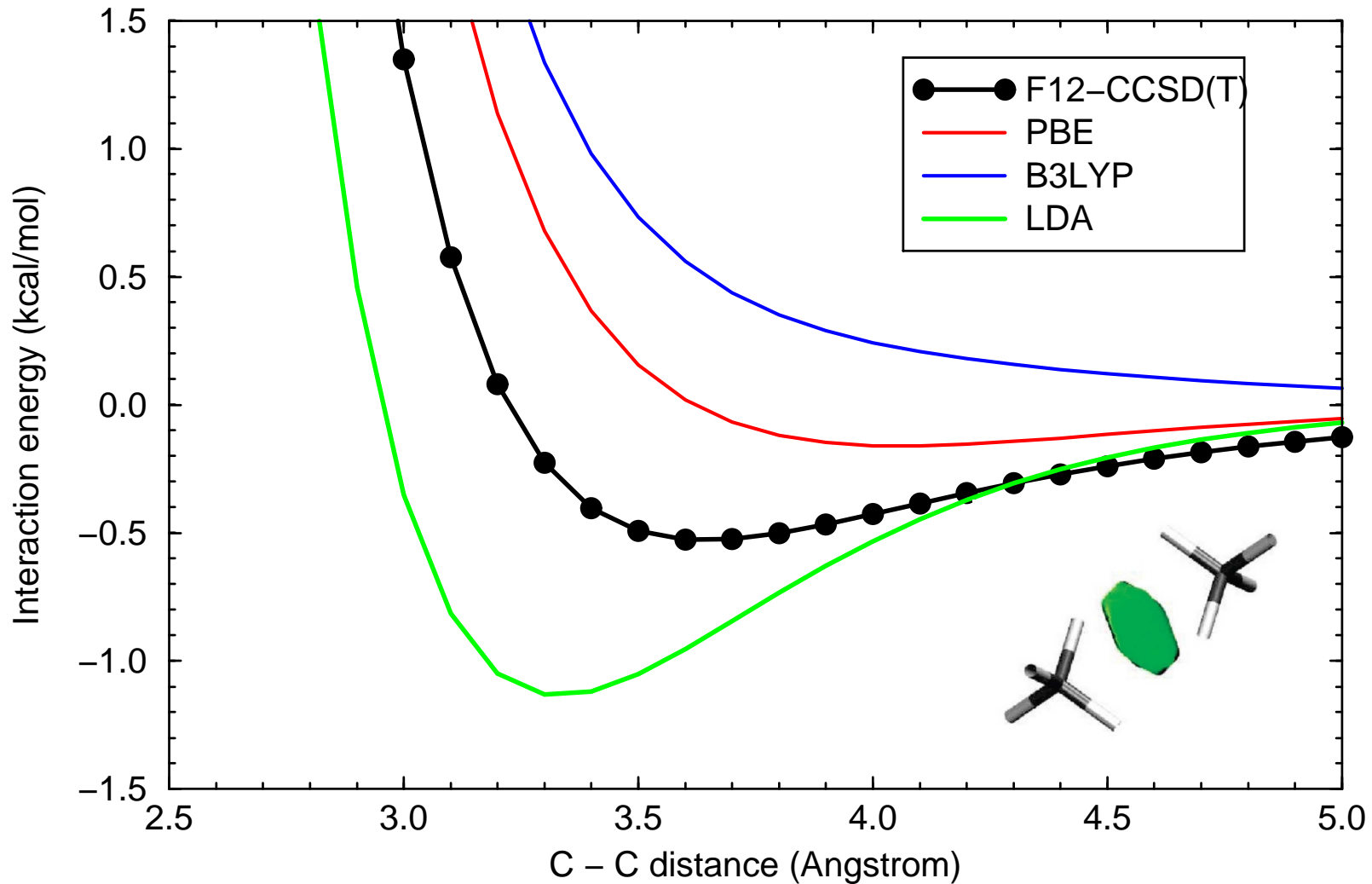
DFT et interaction intermoléculaires

- Pas de densité entre fragments, ni $(\vec{\nabla}\rho)/\rho$
- Interaction classiques : électrostatique, induction
- Dispersion: corrections ad-hoc proposées dans la littérature, DFT+D, M06, Lundqvist, ...

Evaluation de la densité totale : interactions non-covalentes (NCI), J. Contreras, jeudi après-midi

DFT et interaction intermoléculaires

Le dimère de méthane :



Différentes fonctionnelles = résultats complètement différents

RSHDFT - couplage DFT et corrélation

Procédure Kohn-Sham habituelle : on minimise

$$E_{\text{exact}} = \min_{\Phi} \{ \langle \Phi | T + V_{\text{ne}} | \Phi \rangle + E_{\text{HXC}} [n_{\Phi}] \}$$

- HXC=fonctionnelle Hartree-Echange-Corrélation

Schéma *hybride* (RSH) de séparation de portée

$$E^{\text{RSH}} = \min_{\Phi} \{ \langle \Phi | T + V_{\text{ne}} + W_{\text{ee}}^{\text{lr}} | \Phi \rangle + E_{\text{HXC}}^{\text{sr}} [n_{\Phi}] \}$$

Partie longue portée $\langle \Phi | W_{\text{ee}}^{\text{lr}} | \Phi \rangle$:

Terme Hartree (interaction électrostatique) et échange Hartree-Fock (HF).

Equations comme Kohn-Sham

$$(T + V_{\text{ne}} + V_{\text{H}} + V_{\text{X}}^{\text{lr}} + V_{\text{XC}}^{\text{sr}}) |\phi_i^{\text{RSH}}\rangle = \epsilon_i |\phi_i^{\text{RSH}}\rangle$$

- V_{X}^{lr} : potentiel non-local d'échange HF, mais avec partie "erf" de $1/r_{ij}$
- fonctionnelles adaptées à μ
- Convergence : orbitales $|\phi_i^{\text{RSH}}\rangle$ et énergies d'orbitales ϵ_i

La partie longue portée

- Pas encore de partie de **corrélation** à longue portée, exclue des équations RSH
- $E_{\text{Corr}}^{\text{lr}}$ responsable pour les forces de dispersion

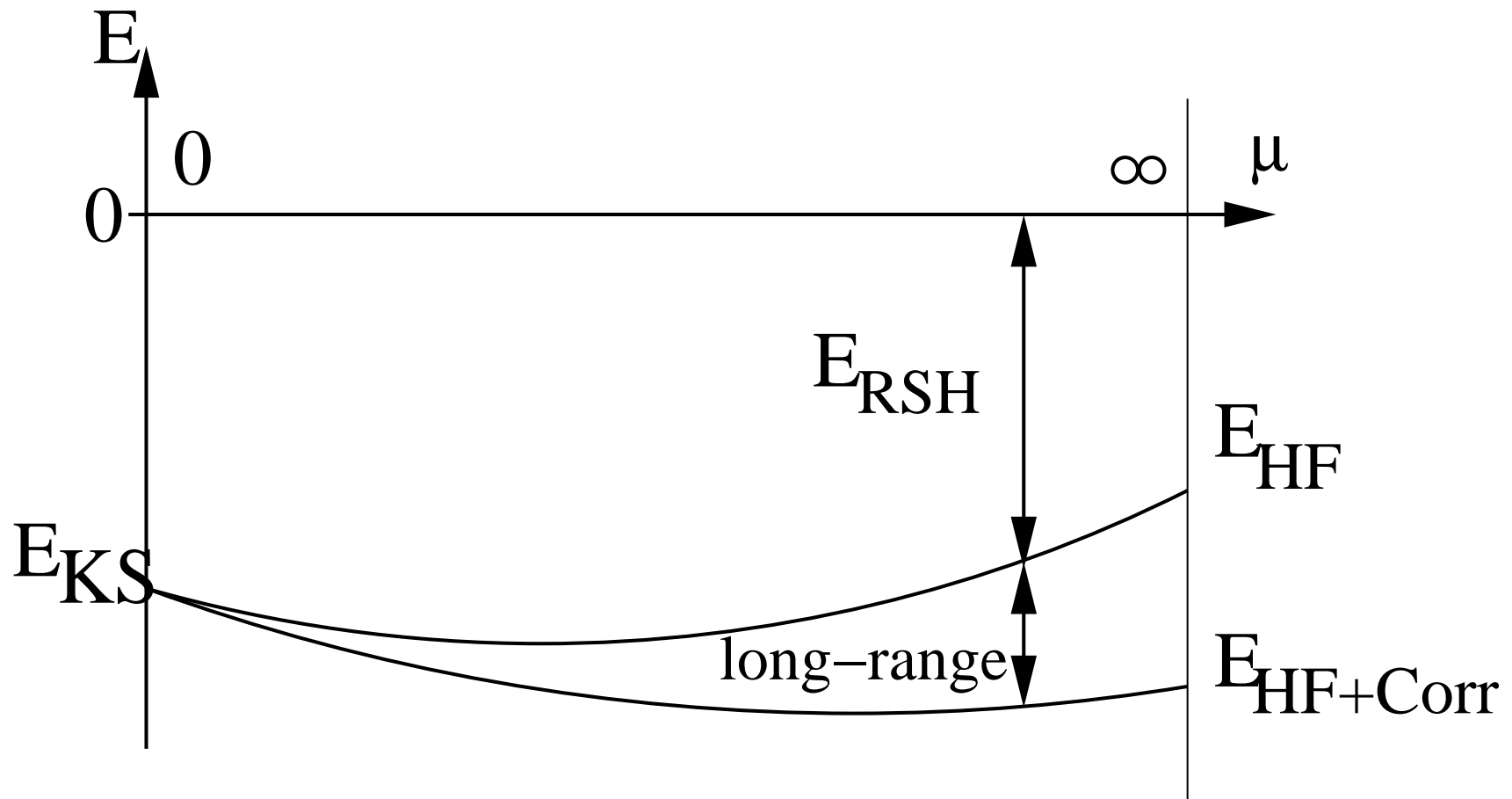
Théorie de perturbation Møller-Plesset au 2e ordre

$$E_{\text{Corr}}^{\text{lr}}(\text{MP2}) = \sum_{ijab} \frac{[2(ia|jb) - (ib|ja)](ia|jb)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

- Partie longue portée des intégrales biélectroniques (la partie “erf”), sur des orbitales RSH, ϕ
- Eléments diagonaux de la matrice Fock, ϵ
- Toutes les quantités dépendent du paramètre μ
- On peut utiliser également CCSD(T) comme corrélation à longue portée

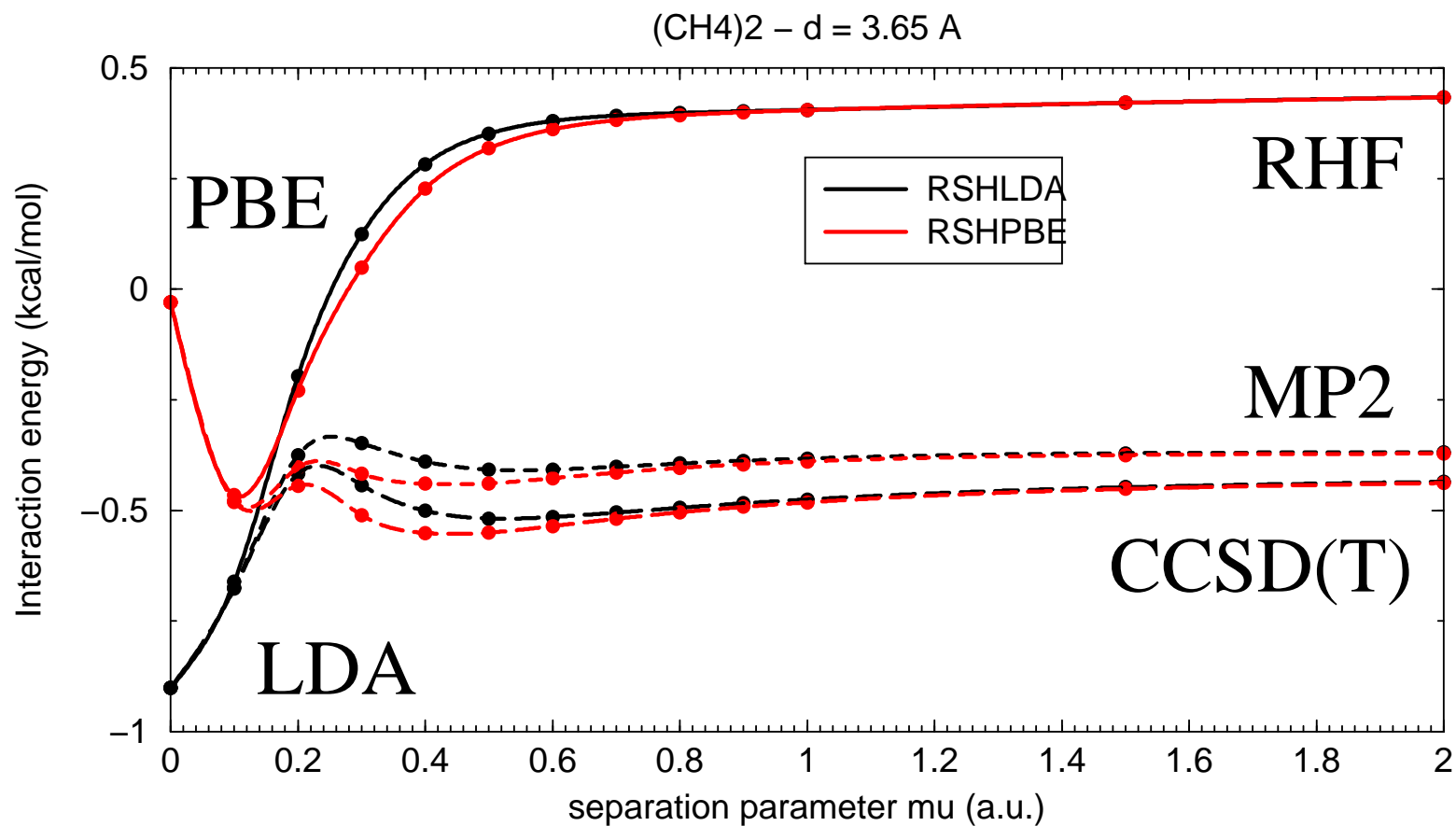
La partie longue portée

Energie totale : $E^{\text{RSH+MP2}} = E^{\text{RSH}} + E_{\text{Corr}}^{\text{lr,MP2}}$



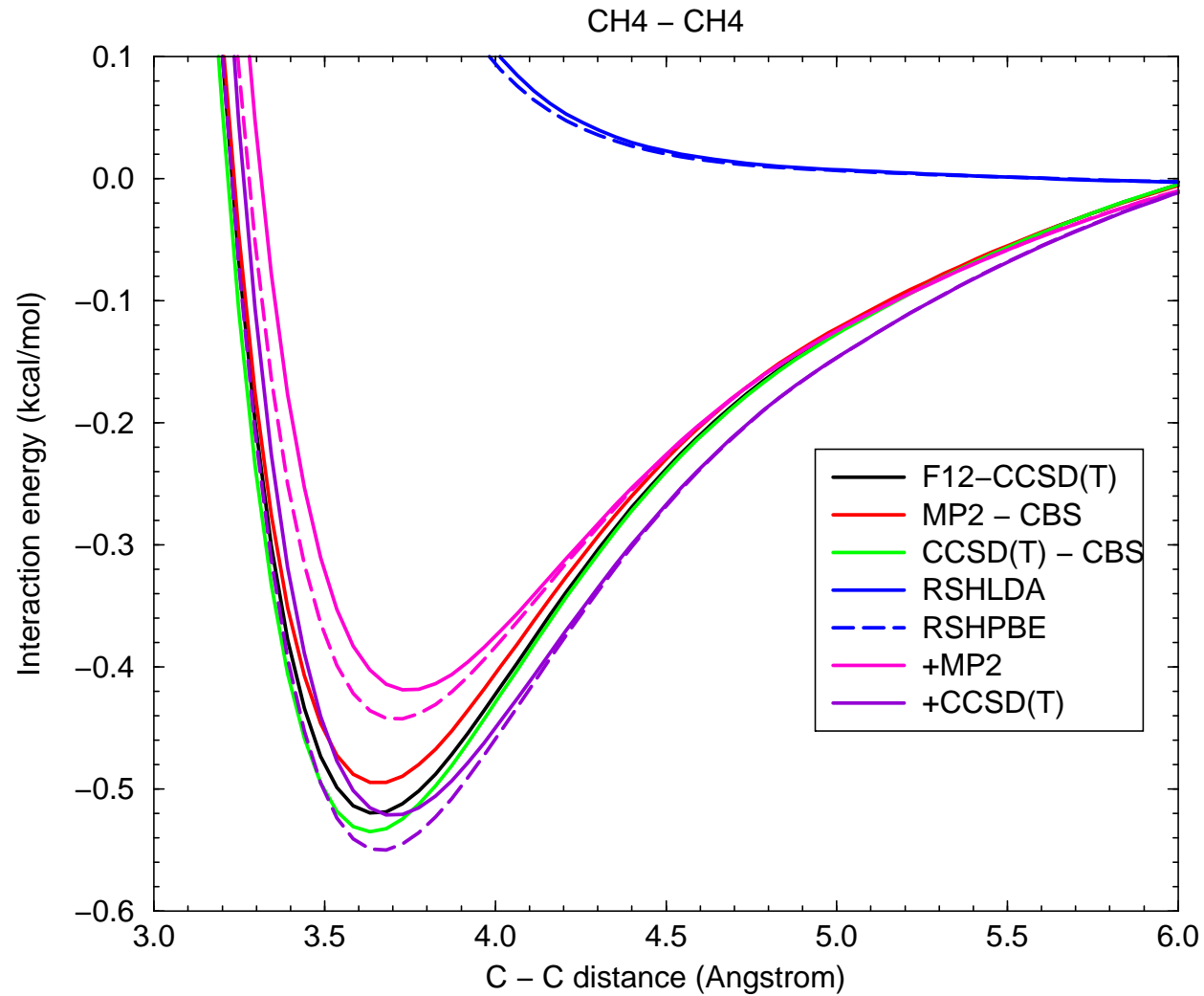
CH₄ — CH₄ plus en détail

Interaction en fonction de μ



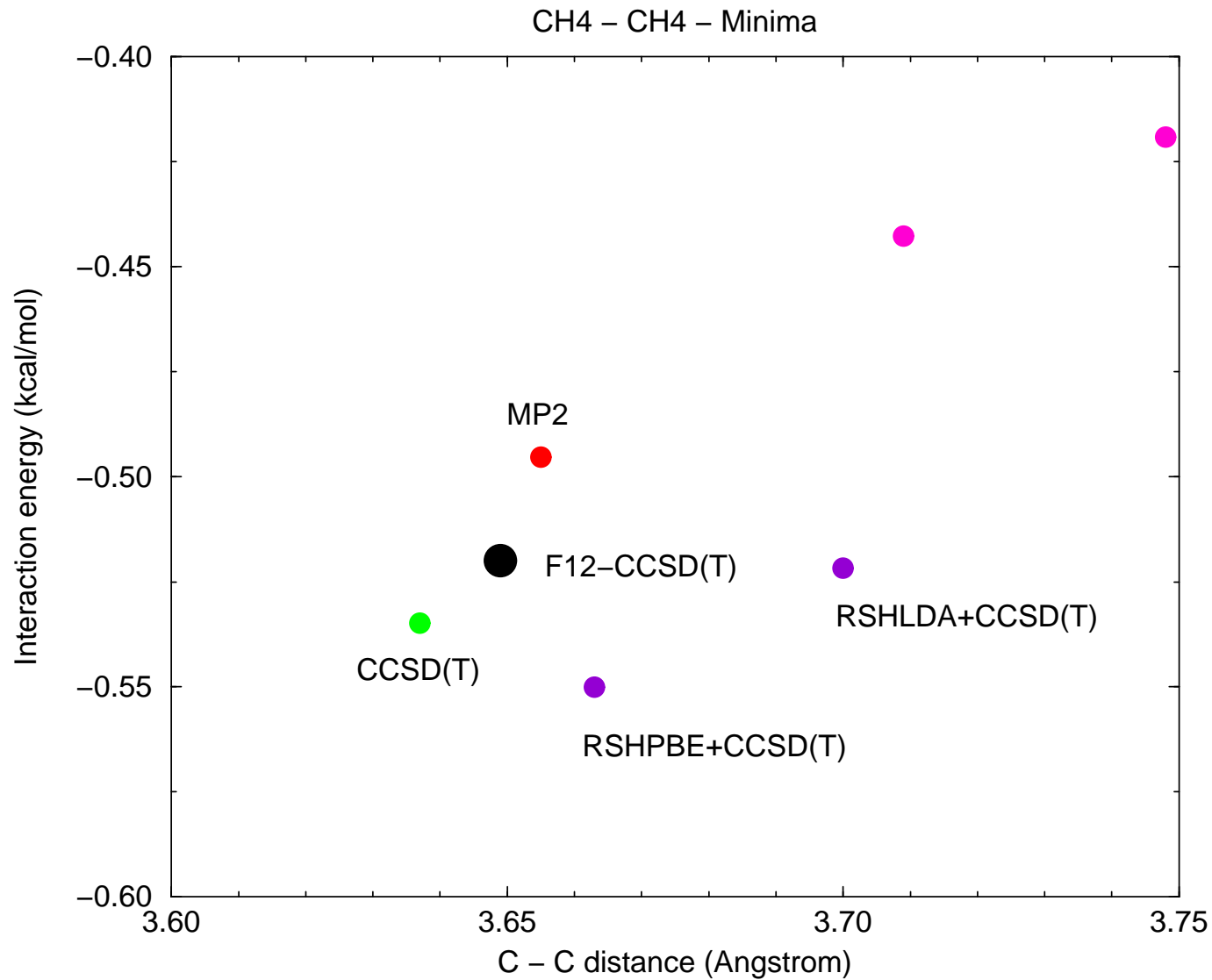
CH₄ — CH₄ plus en détail

“Surface” de potentiel



CH₄ — CH₄ plus en détail

Minima



CH₄ — CH₄ plus en détail

Minima, asymptote à longue distance

	d_{C-C} (Å)	ΔE (kcal/mol)	R^{-n}
F12-CCSD(T)	3.649	-0.52	5.8
MP2 – CBS	3.655	-0.50	5.8
CCSD(T) – CBS	3.637	-0.53	5.8
RSHLDA+MP2	3.748	-0.42	5.4
RSHPBE+MP2	3.709	-0.44	5.5
RSHLDA+CCSD(T)	3.700	-0.52	5.5
RSHPBE+CCSD(T)	3.663	-0.55	5.6

et DFT “simple”

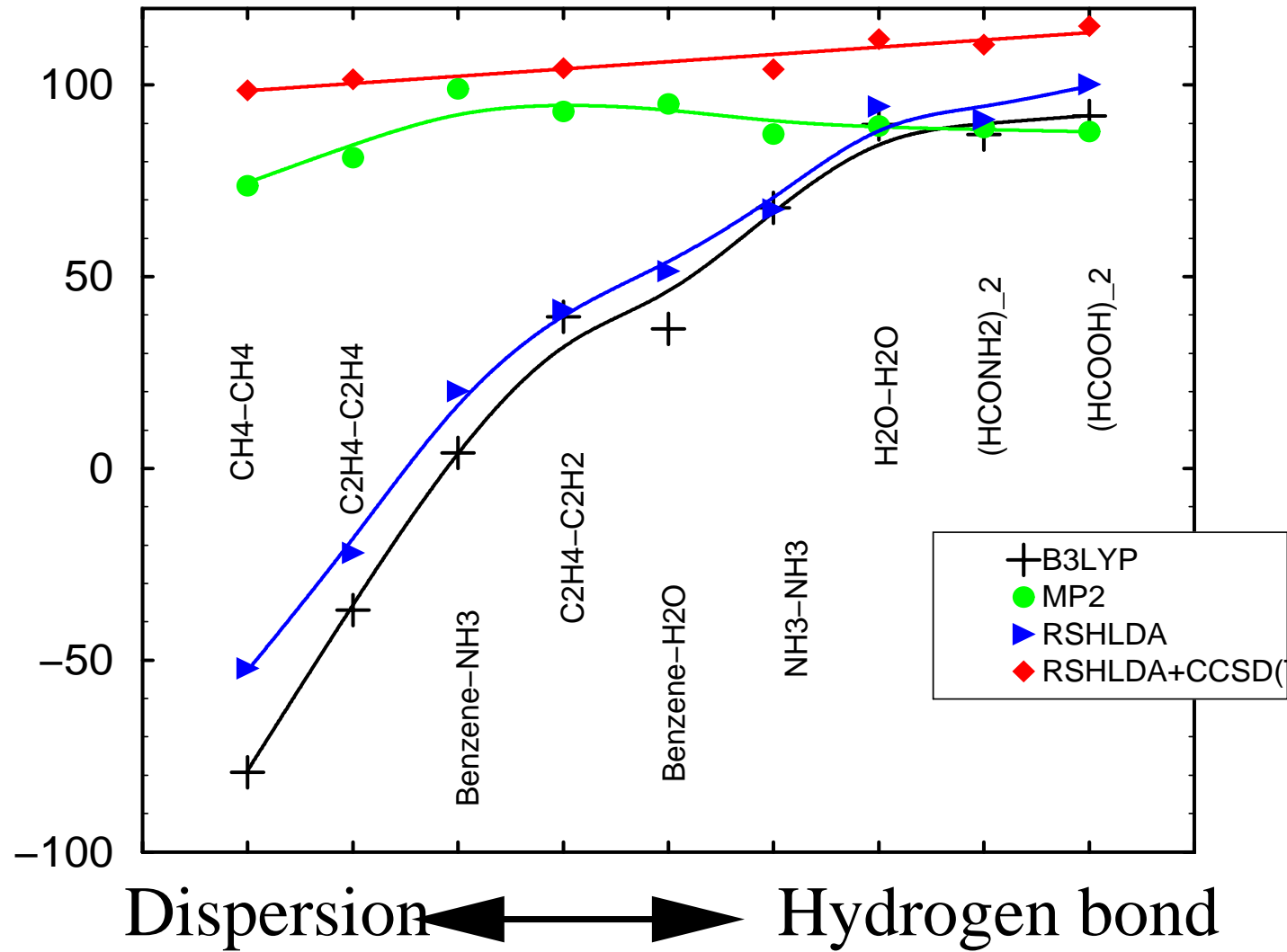
	d_{C-C} (Å)	ΔE (kcal/mol)	R^{-n}
LDA	3.333	-1.13	9.0
PBE	4.056	-0.16	6.6

B3LYP ne donne aucun minimum attractif !

Plusieurs systèmes

Interaction energy

% of theor. limit



Jeux de dimères de référence

DFT-SAPT

Développement récent (Jansen, Hesselmann, Szalevicz, Podewski ...)

- Interactions intermoléculaires par SAPT
- Interactions intramoléculaires par DFT
- Correction par Hartree-Fock, SAPT-Hybrid
- Density-fitting