

Reseau français de chimie théorique (IdF) interactions intermoléculaires

P.Reinhardt

*Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Universités, Université Pierre et Marie Curie,
4 place Jussieu, F — 75252 Paris CEDEX 05, France*

Peter.Reinhardt@upmc.fr

Ce cours traite de l'interaction intermoléculaire d'une façon qualitative pour en donner des grandes lignes et pour introduire à ce sujet de recherche actuelle.

February 4, 2016

Table de Matières

I	Termes classiques : électrostatique, induction et dispersion	3
A	Induction	4
B	Dispersion	5
II	Méthodes supermoleculaires	6
A	Choix du modèle géométrique	6
B	Basis set superposition error — BSSE	7
C	Calcul d'interactions avec relaxations importantes	9
D	DFT et interactions van-der-Waals	11
III	Décompositions : Heitler-London, CSOV, Morokuma	12
A	Heitler-London ou le triple saut	12
B	CSOV de P.Bagus, K.Hermann et Ch.W.Bauschlicher	15
C	Décomposition de Morokuma ou le transfert de charge	16
D	Remarques générales - orthogonalisation	17
IV	Perturbation intermoléculaire (SAPT)	19
A	Le principe général	19
B	Choix pratiques	21
C	Applications	21
D	Comparaison avec les autres méthodes	23
E	Couplage avec la DFT	24
V	DFT avec séparation de portée	25
A	CH ₄ — CH ₄ plus en détail	26

INTRODUCTION

Les interactions intermoléculaires sont omniprésentes et donnent une application des méthodes de la chimie théorique au delà d'une simple molécule isolée dans l'univers. Pour modéliser des systèmes réels tels des solutions, des gaz réactifs ou des processus de catalyse, voire des mécanismes biologiques, il est indispensable de pouvoir commencer par l'interaction la plus exacte possible de deux molécules seules. Après, ces interactions peuvent être paramétrées et mises sous des formes analytiques simples pour entrer dans des modèles de mécanique moléculaire ou des champs de force.

Dans le cours présenté ici, nous commençons par les notions classiques; ensuite nous regardons des méthodes plutôt globales telles la DFT. Pour pouvoir décomposer une interaction globale en contributions avec des correspondants classiques, nous présentons plusieurs schémas utilisés actuellement et nous arrivons finalement à la méthode considérée comme la plus exacte aujourd'hui, la perturbation à symétrie adaptée (SAPT, symmetry-adapted perturbation theory). Nous terminerons par quelques directions de développements récents.

Pour saisir les ordres de grandeurs des interactions intermoléculaires, il est utile de regarder le point de fusion de quelques cristaux moléculaires tel que la carboglace (CO_2), des gaz diatomiques (N_2 , H_2 , O_2), des premiers hydrocarbures (CH_4 , propane, butane), hydrocarbures fluorées (H_3CF) ou gaz simples (NH_3 , SO_2 , HCl , H_2S). A température ambiante toutes ces substances sont des gaz, donc avec des attractions intermoléculaires comparables ou plus faibles que le produit kT . Avec la constant de Boltzmann k et $T = 300\text{ K}$ on trouve environ $1/40\text{ eV} \approx 2 \dots 3\text{ kJ/mol}$. L'unité employée dans ce genre de systèmes est souvent encore le kcal/mol : $1\text{ Hartree} = 27.21\text{ eV} = 627.51\text{ kcal/mol}$. $1\text{ kcal/mol} = 4.184\text{ kJ/mol}$.

TABLEAU I. Quelques températures de fusion de substances qui sont des gaz à température ambiante, en $^\circ\text{C}$.

	T_{fus}		T_{fus}		T_{fus}
O_2	-218	SO_2	-72.4	CO_2	-78.0
N_2	-210	HCl	-114	CO	-205.0
F_2	-220	H_2S	-82	H_3CF	-141.8
H_2	-262	H_2O	0.0	CH_4	-182.5
Cl_2	-101	HCN	-13.2	C_3H_8	-187.6
He	-272	NH_3	-77.7	C_4H_{10}	-138.3

Dans un liquide il y a toujours des interactions attractives pour le tenir ensemble. Une analyse plus fine⁹ met alors en relation la température d'ébullition et l'enthalpie ΔH par la règle empirique de Trouton (1884)

$$\Delta H_{vap} \approx 10 RT_{eb} \quad .$$

Avec un nombre n de voisins dans un liquide raisonnable (4 pour H_2O , 12 pour e.g. CH_4) et une énergie ϵ à franchir pour séparer deux molécules il se trouve alors

$$n \frac{\epsilon}{k} \approx 20 T_{eb}$$

ce qui nous fournit un ϵ

TABLEAU II. Quelques grandeurs d'interaction intermoléculaires, d'après Stone)

	T_{eb}/K	n	$(20T_{eb}/n)/\text{K}$	$(\epsilon_{exp.}/k)/\text{K}$	$\epsilon/(\text{kJ/mol})$	$\epsilon/(\text{kcal/mol})$
He	4.2	12	7	11	0.091	0.022
Ar	87	12	145	142	1.18	0.28
Xe	166	12	277	281	2.34	0.57
CH_4	111.5	12	86	180-300	1.5-2.5	≈ 0.5
H_2O	373.2	4	1866	≈ 2400	≈ 20	≈ 5

Ceci est alors notre but : calculer des énergies d'interaction de l'ordre d'une kcal/mol, soit par différence entre un dimère et les deux monomères séparés, soit directement sans passer par la différence de grands nombres pour une quantité bien plus petite. Rappelons que l'énergie totale d'une molécule d'eau est d'environ 76 u.a. $\approx 50\,000$ kcal/mol.

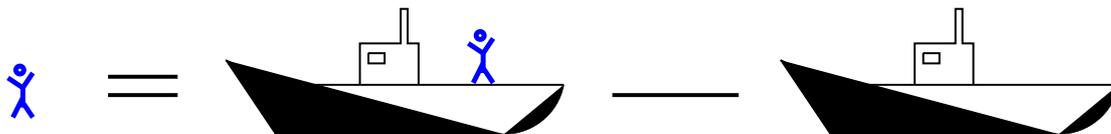


FIG. 1. Pour déterminer le poids du capitaine d'un navire, on pèse le bateau avec et sans capitaine — c'est à peu près la comparaison des énergies totales et l'interaction intermoléculaire.

I. TERMES CLASSIQUES : ÉLECTROSTATIQUE, INDUCTION ET DISPERSION

Une molécule toute seule présente une distribution de charge dans l'espace, donnée par les noyaux et les électrons. De loin, elle est en général neutre, donc sans interaction notable au delà d'un certain rayon. Mais déjà avec les moyens de l'électrostatique classique nous pouvons décrire une interaction restante, due au premier moment multipolaire non-négligeable (charge entre ions, dipôles entre deux molécules polaires etc.), en différentes puissances de $1/R$. La plus importante est le coefficient C_6 qui intervient pour l'interaction de deux dipôles.

En toute généralité on peut décrire l'interaction électrostatique comme deux distributions de charge $\rho_A(\vec{r})$ et $\rho_B(\vec{r})$. L'énergie d'interaction est alors

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

Si ces distributions sont bien séparées dans l'espace, nous pouvons écrire l'équation (1) en prenant une molécule qui crée un potentiel $V_A(\vec{r})$ et l'autre molécule avec une distribution de charge $\rho_B(\vec{r})$ qui est soumise au potentiel du premier. Eq. 1 devient alors

$$E_{Pol} = \int V_A(\vec{r})\rho_B(\vec{r}) d^3r \quad (2)$$

Après développement du potentiel en une série de Taylor autour du centre de la molécule B

$$V(\vec{r}) = V(\vec{R}_B) + \vec{\nabla} V(\vec{R}_B)(\vec{r} - \vec{R}_B) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_j} V(\vec{R}_B) (\vec{r} - \vec{R}_B)_i (\vec{r} - \vec{R}_B)_j + \dots$$

nous pouvons exprimer l'énergie d'interaction par un développement multipolaire¹ en extrayant de l'intégrale (éq. 2) les termes constants :

$$E_{Pol} = V(\vec{R}_B) q_B + (\vec{\nabla} V(\vec{R}_B)) \vec{p}_B + \frac{1}{6} \sum_{ij} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_j} V(\vec{R}_B) (Q_B)_{ij} + \dots \quad (3)$$

¹Définissons alors un multipôle général en coordonnées cartésiennes, placé à l'endroit $\vec{R} = (X, Y, Z)$:

$$M_{ijk}^{\vec{R}} = \int \rho(\vec{r}) (x - X)^i (y - Y)^j (z - Z)^k d^3r = \int \rho(\vec{r} + \vec{R}) x^i y^j z^k d^3r$$

Ces multipôles peuvent être transformés en coordonnées sphériques par les $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$:

$$M_{\ell m}^{\vec{R}} = \int \rho(\vec{r} + \vec{R}) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) r^{\ell+2} \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

avec les différents moments placés² à \vec{R}_B

$$\begin{aligned}
q_B &= \int \rho_B(\vec{r}) d^3r && \text{charge totale} \\
\vec{p}_B &= \int (\vec{r} - \vec{R}_B) \rho_B(\vec{r}) d^3r && \text{dipôle} \\
(Q_B)_{ij} &= \int \left(3(r_i - R_{B,i})(r_j - R_{B,j}) - (\vec{r} - \vec{R}_B)^2 \delta_{ij} \right) \rho_B(\vec{r}) d^3r && \text{quadripôle}
\end{aligned} \tag{4}$$

De même le potentiel $V(\vec{r})$ peut être écrit par un développement de $1/|\vec{r} - \vec{r}'|$ autour du centre A , ce qui revient à décomposer l'interaction en ordres de $1/|\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ en interactions charge-charge, charge-dipôle, dipôle-dipôle etc. :

$$\begin{aligned}
V_A(\vec{r}) &= \int \frac{\rho_A(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' = \int \rho_A(\vec{r}') \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \left(\vec{\nabla}_{\vec{r}'} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Big|_{\vec{r}' = \vec{R}_A} \right) (\vec{r}' - \vec{R}_A) + \dots \right) \\
&= \frac{q_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \frac{\vec{p}_A \cdot (\vec{r} - \vec{R}_A)}{|\vec{r} - \vec{R}_A|^3} + \frac{\sum_{ij} (Q_B)_{ij} (\vec{r} - \vec{R}_A)_i (\vec{r} - \vec{R}_A)_j}{|\vec{r} - \vec{R}_A|^5} + \dots \\
\vec{\nabla} V_A(\vec{r}) &= q_A \vec{\nabla} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \right) + \vec{\nabla} \left(\vec{p}_A \cdot \frac{\vec{r} - \vec{R}_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|^3} \right) + \vec{\nabla} () + \dots
\end{aligned} \tag{5}$$

Le gradient dans la 2e ligne est à prendre par rapport à \vec{r} , pas \vec{r}' , et l'intégration sur \vec{r}' . Par la suite nous remplaçons \vec{r} par l'argument \vec{R}_B , pour obtenir l'expansion en $1/|\vec{R}_B - \vec{R}_A| = 1/R_{AB}$.

En connaissant donc la distribution de charge des deux molécules en interaction, une (grande) partie de l'énergie, et surtout leur interaction à grande distance, peut être calculée via des méthodes de l'électrostatique classique. Le terme dipôle-dipôle est le plus important pour des molécules neutres, avec une décroissance de l'ordre $(1/|\vec{R}_A - \vec{R}_B|)^3$.

$$\begin{aligned}
E_{cha-cha} &= \frac{q_A q_B}{R_{AB}} \\
E_{cha-dip} &= q_A \left(\vec{p}_B \cdot \frac{\vec{R}_{AB}}{R_{AB}^3} \right) & E_{dip-cha} &= -q_B \left(\vec{p}_A \cdot \frac{\vec{R}_{AB}}{R_{AB}^3} \right) \\
E_{dip-dip} &= \frac{\vec{p}_A \cdot \vec{p}_B}{R_{AB}^3} - 3 \frac{(\vec{p}_A \cdot \vec{R}_{AB})(\vec{p}_B \cdot \vec{R}_{AB})}{R_{AB}^5} \\
&\dots
\end{aligned} \tag{6}$$

Un schéma de récurrence en multipôles sphériques est donné par exemple par Haettig (*C. Haettig*, Chem.Phys.Lett. **260** (1996) 341). En coordonnées cartésiennes le développement au delà des quadripôles devient très lourd, mais nous avons des formules directes (*J. Cipriani, B. Silvi*, Mol.Phys. **45** (1982) 259) ou par récursion, en passant par des intermédiaires de fonctions Gauss-Hermite (*M. Challacombe, E. Schwegler, J. Almlöf*, Chem.Phys.Lett. **241** (1995) 67).

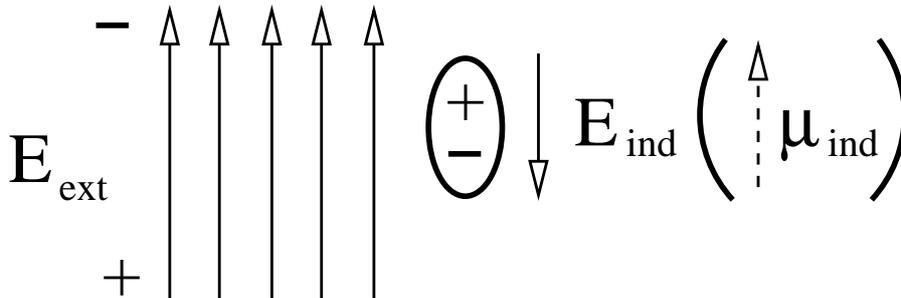
Nous n'avons pas encore utilisé le fait que les molécules se déforment par l'interaction — pour l'instant les distributions de charges sont celles des molécules isolées.

A. Induction

Si deux molécules en interaction s'approchent, le potentiel électrostatique de la molécule A déforme la distribution de charge de la molécule B et vice versa. Ce phénomène est communément appelé *induction*. La déformation de la charge va dans le sens du champ électrostatique, et introduit un champ électrostatique dans le sens opposé (principe de Le Châtelier). Le dipôle induit a une interaction favorable avec le champ extérieur, donc l'interaction baisse l'énergie

²Dans la littérature un facteur 1/2 peut souvent être trouvé pour les quadripôles.

totale. Une induction est toujours attractive.



Pour calculer la déformation il nous faut la polarisabilité α d'une molécule. Nous avons alors pour l'induction de A sur B le dipôle induit qui se superpose au dipôle permanent

$$\vec{\mu}_B = \underbrace{(\vec{\mu}_0)_B}_{\text{moment statique}} + \underbrace{\alpha_B \vec{E}}_{\text{moment induit}} + \dots$$

Pour le cas d'un moment induit collinéaire au champ $\vec{E} = -\vec{\nabla} V(\vec{r})$ l'énergie d'interaction est quadratique vis-à-vis du champ

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

Deux exemples:

- Induction par un moment statique sphérique (Na^+ , Cl^- etc.): le champ à B est de q/R^2 et l'énergie d'induction alors proportionnel à $1/R^4$.
- Induction par un dipôle statique : le champ est proportionnel à $1/R^3$ et l'induction proportionnel à $1/R^6$.

On peut calculer ab-initio une polarisabilité pour une molécule isolée. Avec le potentiel et la polarisabilité la contribution de l'induction est alors accessible d'une façon classique, au moins en premier ordre, sans prendre en compte le changement du potentiel par la suite de la déformation, et ensuite le changement de la déformation sur l'autre molécule etc. En principe il en résulte **une série infinie** de termes d'induction.

B. Dispersion

Ce troisième terme "classique" a son origine dans le fait que la distribution de charge n'est pas statique, mais fluctue, même pour les positions des noyaux fixées. Un dipôle (temporaire) induit un dipôle sur l'autre molécule avec la loi d'induction : $E \sim (1/R_{AB})^6$. Nous retrouvons ainsi la partie attractive du potentiel Lennard-Jones¹ 6-12, où le terme en R^{-12} ne fournit que la partie répulsive sans autre justification de l'exposant 12.

$$E_{int} = -\epsilon \left(\frac{A}{R^6} - \frac{B}{R^{12}} \right)$$

La partie attractive de longue portée, d'origine physique, est communément exprimé par un coefficient C_6 :

$$E_{Disp} = -\frac{C_6}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|^6} \quad (7)$$

Donc même l'interaction entre deux atomes d'hélium, parfaitement sphériques et sans moment dipolaire statique, peut être décrite en bonne approximation par un potentiel Lennard-Jones 6-12. Cette interaction de dispersion porte aussi le nom d'interaction van-der-Waals, étant donné qu'elle est à l'origine d'une attraction à longue distance et alors des déviations de l'équation des gaz parfaits, empiriquement corrigée par deux paramètres a et b tels que $pV = RT$ devient

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad .$$

L'effet peut donc être expliqué en termes classiques par un *modèle de fluctuations*, relève néanmoins de la nature quantique de la matière. Nous allons voir plus loin comment la corrélation électronique donne une contribution statique pour cette partie d'interaction.

II. MÉTHODES SUPERMOLECULAIRES

Les trois termes électrostatique, induction et dispersion sont considérés plus ou moins indépendants et traités dans des livres séparément. Or, la mécanique quantique se donne un opérateur d'Hamilton et cherche ensuite à déterminer une solution de l'équation de Schrödinger pour l'ensemble, sans distinction d'effets différents. Ce n'est que par la suite que des comportements asymptotiques ou des symétries amènent à dire que ceci est dispersion et cela induction.

Les méthodes de la chimie théorique en ce qui concerne une énergie totale sont si précises que le défi posé dans l'introduction (1 kcal/mol ou 0.05 eV ou 0.002 Hartree) ne semble plus effrayant. Donc pour des géométries différentes entre les deux molécules en interaction, tout en gardant la géométrie des fragments inchangées, nous calculons l'énergie totale, et nous pesons le bateau avec et sans capitaine, en faisant confiance à la précision numérique d'un calcul. Puisqu'il n'y a pas de rupture de liaison, entraînant souvent des changements d'états de spin, beaucoup des problèmes fondamentaux de la chimie théorique ne sont pas adressés, et une courbe continue d'interaction pour de différentes distances intermoléculaires est généralement obtenue, avec un minimum (s'il y en a) autour de 3 à 6 Å, et une profondeur de quelques kJ/mol.

Il se trouve que Hartree-Fock n'inclut pas la dispersion (méthode de champ moyen), mais la sommation infinie de l'induction. En revanche Hartree-Fock plus un traitement explicite de la corrélation électronique comprend la dispersion également, puisque des excitations dans des orbitales virtuelles, brisant une symétrie sphérique, sont bien incluses. Néanmoins, la dispersion prend une autre dimension comme nous n'avons plus une notion de temps (dipôles fluctuants). Dans un calcul de corrélation, nous l'avons remplacé par une expansion en déterminants excités et un principe de calcul de l'énergie par variation ou perturbation.

Par exemple en 2e ordre de perturbation nous écrivons l'énergie totale comme

$$E_{tot} = E_{HF} + \sum_{ijab} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (8)$$

avec orbitales i et j occupées et a et b inoccupées dans le déterminant Hartree-Fock de référence. L'élément de matrice de l'hamiltonien \hat{H} peut être exprimé en intégrales bi-électroniques ($ia|jb$), et le terme dominant pour une excitation $i \rightarrow a$ et $j \rightarrow b$ est donc

$$\Delta E_{i \rightarrow a, j \rightarrow b} \sim \left(\int \int \frac{\phi_i(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 \right)^2 \quad (9)$$

c'est-à-dire l'interaction entre les dipôles de transition (ia) et (jb) sur deux molécules différentes, proportionnelle à $(1/R_{AB})^3$ au carré, ce qui amène au terme proportionnel à $(1/R_{AB})^6$ de la dispersion.

Bien que la méthode de perturbation reste une première approximation, la motivation de l'énergie de dispersion par la corrélation électronique reste — il faut une méthode de calcul dépassant le traitement moyenné des électrons. Et la DFT (fonctionnelle de la densité) ? Elle remplace l'Hamiltonien exact par une fonctionnelle donnant ainsi l'énergie exacte directement à partir de la densité, une quantité bien statique. C'est une des questions de la recherche actuelle: comment inclure la dispersion dans un calcul DFT.

L'expérience montre qu'un calcul intermoléculaire MP2 (perturbation Møller-Plesset d'ordre 2) donne des résultats aussi bons qu'un calcul supermoléculaire CCSD(T), c'est-à-dire bien plus cher et sophistiqué. Toute autre méthode de calcul d'une énergie de corrélation n'améliore pas d'une façon globale les résultats.

Toutefois, il faut se rappeler que des calculs de ce genre ne donnent qu'une énergie d'interaction, sans aucune décomposition en termes classiques ou autres. Avant de présenter des alternatives, trois autres aspects importants seront discutés.

A. Choix du modèle géométrique

Pour un calcul supermoléculaire il faut définir d'abord comment la paramétrisation par rapport à la distance intermoléculaire devrait être faite.

- Soit nous prenons les deux fragments, nous déterminons leurs barycentres, que nous approchons. Tout en relaxant les autres coordonnées, pour être toujours au minimum d'énergie pour une distance intermoléculaire donnée.
- Soit nous les prenons dans leurs géométries d'équilibre respectives, et nous les approchons sur une coordonnée de réaction **sans les déformer**. Même si cela paraît bien grossier, cette procédure a plusieurs avantages :

une séparation en contributions *inter*-moléculaires et *intra*-moléculaires de l'énergie d'interaction reste possible. Puis, une comparaison avec les termes classiques a du sens, puisqu'il n'y a qu'un seul paramètre qui change lors du rapprochement des deux fragments. Les grandeurs des fragments comme moments multipolaires et polarisabilités peuvent être utilisées pour trouver des effets classiques et quantiques.

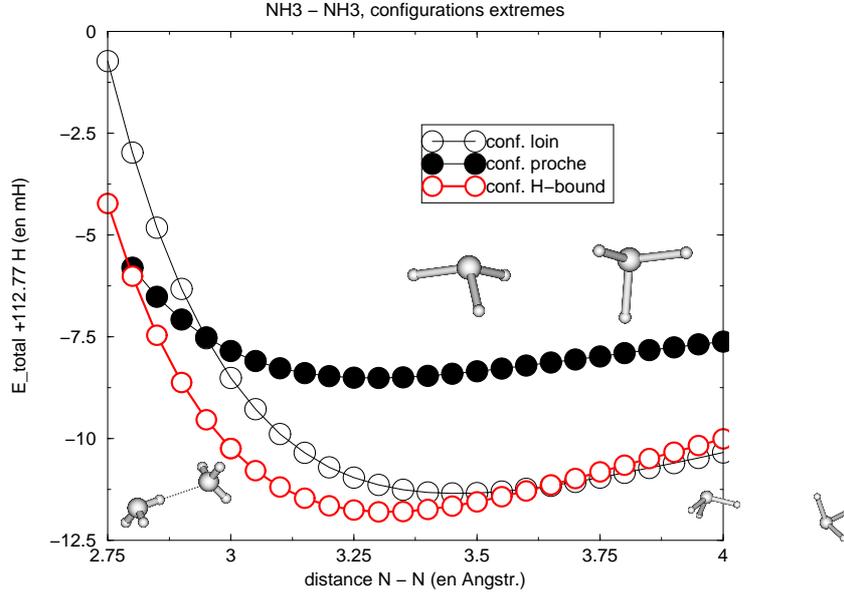


FIG. 2. Le dimère de NH_3 , avec deux courbes d'interactions différentes. Pour des distances $R_{NN} < 3 \text{ \AA}$, la configurations avec les deux N proches est plus basse en énergie, tandis que pour une distance $R_{NN} > 3 \text{ \AA}$ la configuration présentant une liaison hydrogène devient favorable. Optimisation en base DZP, énergie MP2.

TABLEAU III. Des paramètres intra-moléculaires.

	conf. proche	conf. loin	molécule isolée
N-H (Å)	1.025	1.028/9	1.027
H-N-H (dég.)	105.3/107.5	104.3	105.1
dièdre NHHH (dég.)	115.5	107.9	110.6

Réoptimiser tous les paramètres géométriques ($17 = 3 \times 8 - 6 - 1$ pour la paire $\text{NH}_3\text{--NH}_3$) le long d'une courbe d'interaction peut devenir fastidieux. Les différences en énergie sont très faibles et des minima locaux il en a souvent, et donc on n'obtient que rarement des courbes continues – pour une distance un minimum peut être aussi bien qu'un autre. Par conséquent, la plupart des études d'interaction sont menées pour des atomes, un atome et une molécule ou bien deux molécules rigides.

B. Basis set superposition error — BSSE

Tout calcul quantique actuel se fait dans une base finie en développant des orbitales sur cette base, formant un ou plusieurs déterminants pour satisfaire le principe de Pauli, et en cherchant un minimum de l'énergie totale en optimisant des coefficients orbitales. Pour comparer les énergies du système dimère et les deux (ou plus) monomères, il faut soit avoir un jeu de fonctions de base commun à tous les différents systèmes, ou bien calculer chaque monomère dans une base spécifique, et calculer le dimère ensuite dans une autre base de même qualité. Si on avait un nombre infini de fonctions de base, aucun problème se posera, puisque nous serons toujours à la limite

Hartree-Fock pour des orbitales. Cependant, des calculs s’effectuent dans des bases bien plus restreintes. Si nous calculons les deux monomères dans leurs bases spécifiques, et ensuite un dimère dans l’ensemble des fonctions de base des monomères, nous pourrions utiliser les orbitales virtuelles d’un monomère pour agrandir la base disponible pour la distribution de charge de l’autre monomère et vice versa. Le résultat est donc une augmentation de la qualité de la base pour le dimère vis-à-vis des monomères, et par conséquent une surestimation de l’énergie de l’interaction. Un remède est la correction dite “counterpoise”, en utilisant la base du dimère pour le dimère et pour les monomères, ce qui entraîne qu’il faut calculer l’énergie totale du dimère et des monomères pour chaque distance intermoléculaire considérée séparément. Sans cette correction nous aurons une erreur artificielle, nommée “basis set superposition error”. Parfois, la correction proposée va trop loin et annule toute interaction attractive — rappelons que seulement l’énergie totale des monomères est corrigée.

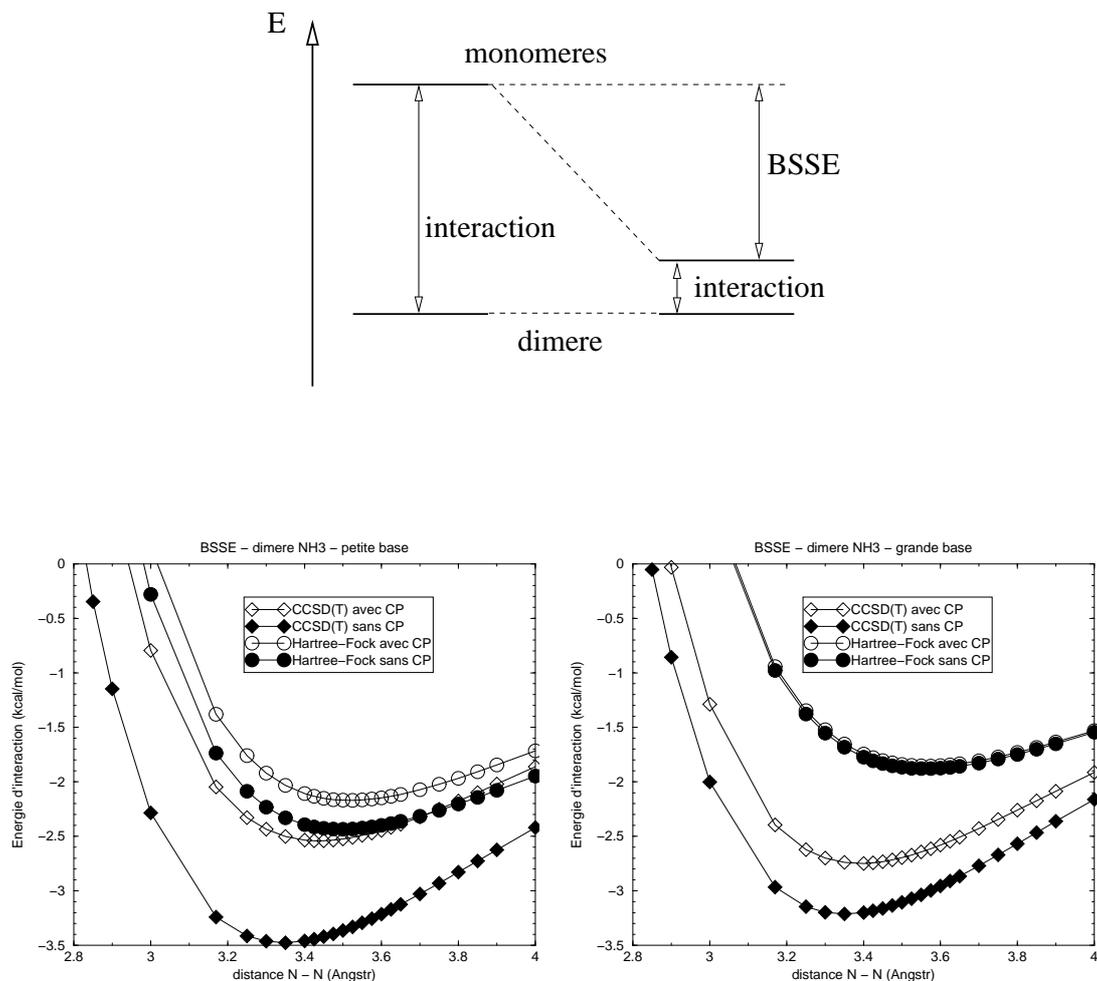


FIG. 3. L’effet de la BSSE sur une paire de molécules NH₃, dans deux bases différentes. La petite base est une base DZP, la grande une base particulièrement conçue pour décrire des interactions intermoléculaires.

TABLEAU IV. Distances et énergies d'interaction, en Hartree-Fock et CCSD(T), sans et avec correction de la BSSE

	sans d (Å)	correction E_{int} (kcal/mol)	avec d (Å)	correction E_{int} (kcal/mol)
petite base				
Hartree-Fock	3.495	-2.43	3.518	-2.17
CCSD(T)	3.345	-3.48	3.438	-2.54
grande base				
Hartree-Fock	3.560	-1.88	3.564	-1.85
CCSD(T)	3.350	-3.21	3.390	-2.75

La référence 2 donne une excellente revue du problème du BSSE.

C. Calcul d'interactions avec relaxations importantes

Parfois une géométrie fixe entre monomères et le dimère est une approximation trop grossière – pensons à un complexe de transfert de charge tel que $\text{BH}_3\text{-NH}_3$. La lacune du bore attire la paire libre de l'azote, pour former une liaison importante. ce n'est pas seulement la force de la liaison qui peut nous faire douter au modèle de géométries fixes, mais également une analyse VSEPR. BH_3 seul est une molécule plane, qui se pyramidalise lors de la formation de la liaison avec l'azote du NH_3 (Fig. 4).³ Pour obtenir une énergie raisonnable, il faut tenir compte de ce changement géométrique. Cependant, comment inclure la BSSE dans le raisonnement ? Le monomère seul ne connaît pas de base fantôme.

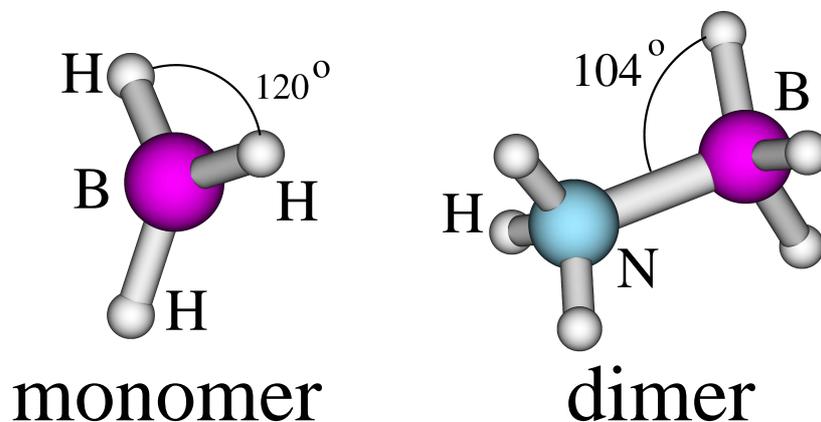


FIG. 4. Le monomère BH_3 et le dimère, avec indication du changement d'un des angles entre une molécule plane, et un fragment pyramidalisé.

Nous pouvons regarder le dimère, et les deux monomères dans leur géométries dans le dimère, avec et sans base fantôme. L'effet de la base fantôme peut être pensé identique entre le monomère seul, et issu du dimère. Par conséquent, l'énergie de relaxation (à fournir pour plier la molécule plane) peut être calculée dans la base des monomères, et l'interaction incluant la BSSE entre dimère et monomères dans la base complète, voir le schéma dans figure 5.

³Plus extrême, mais dans un autre sens est la molécule B_2H_6 , dans lequel les deux unités BH_3 se pyramidalisent.

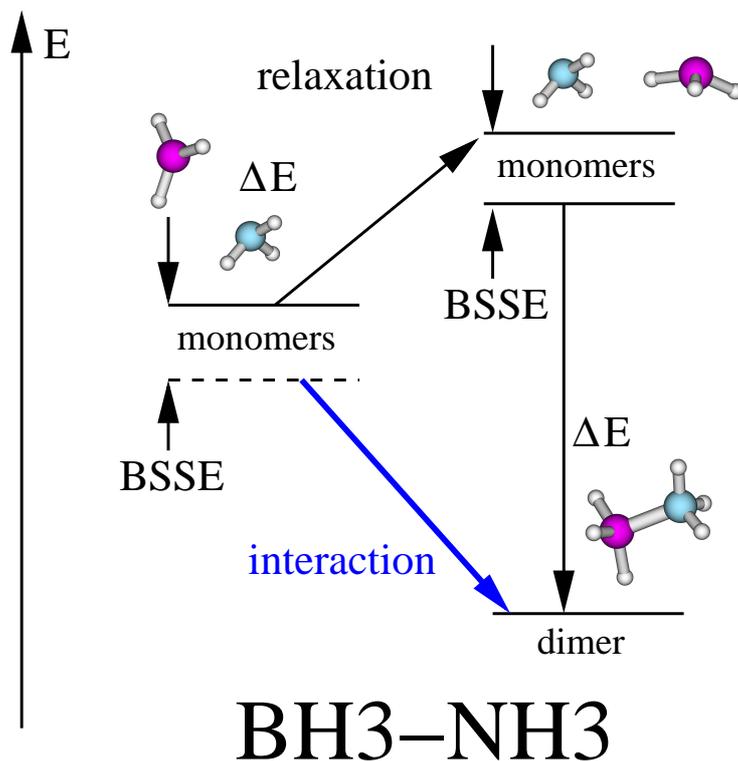


FIG. 5. Illustration de relaxation et interaction. La position de l'énergie des monomères isolées avec base fantôme (ligne en pointillées) est seulement une estimation.

Nous obtenons alors par un calcul en base aug-cc-pvdz (optimisation de géométries en MP2) le tableau Tab. V.

	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
littérature ^a		-27.1	

TABLEAU V. Energies de relaxation et interaction, puis leur somme pour la molécule BH₃-NH₃, en kcal/mol.

^aC. Zirz, R. Ahlrichs, J.Chem.Phys. **75** (1981) 4980

L'énergie d'interaction calculée par la seule différence entre dimère et monomères dans la base dimère est presque à diviser par deux.

D. DFT et interactions van-der-Waals

Un autre aspect important des calculs supermoléculaires est l'incapacité des méthodes DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) à reproduire l'interaction de dispersion. La DFT évalue une fonctionnelle $E[\rho]$ sur la densité électronique, parfois faisant appel aux dérivées de la densité. Or, dans l'espace intermoléculaire, la densité électronique a une décroissance exponentielle, et donc la densité et son gradient disparaissent. Un changement de la distance intermoléculaire n'a plus d'effet sur l'énergie totale, alors aucune dépendance en ordre polynomial ne peut être observée par cette méthode si performante pour des molécules isolées et des solides. Ce grand problème de la DFT fait l'objet de la recherche actuelle en introduisant des corrections plus ou moins (semi-)empiriques ou en couplant la DFT avec des méthodes MP2 etc en utilisant DFT pour des interactions à courte portée et les autres pour le complément. (Near-sightedness of DFT (W.Kohn)).

Cela est par exemple réalisé par la décomposition de $1/r$ dans les interactions électron-électron (eq. 9) en

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\mu r)}{r} + \frac{1 - \text{erf}(\mu r)}{r} \quad (10)$$

avec un paramètre de séparation μ , l'inverse d'une longueur.

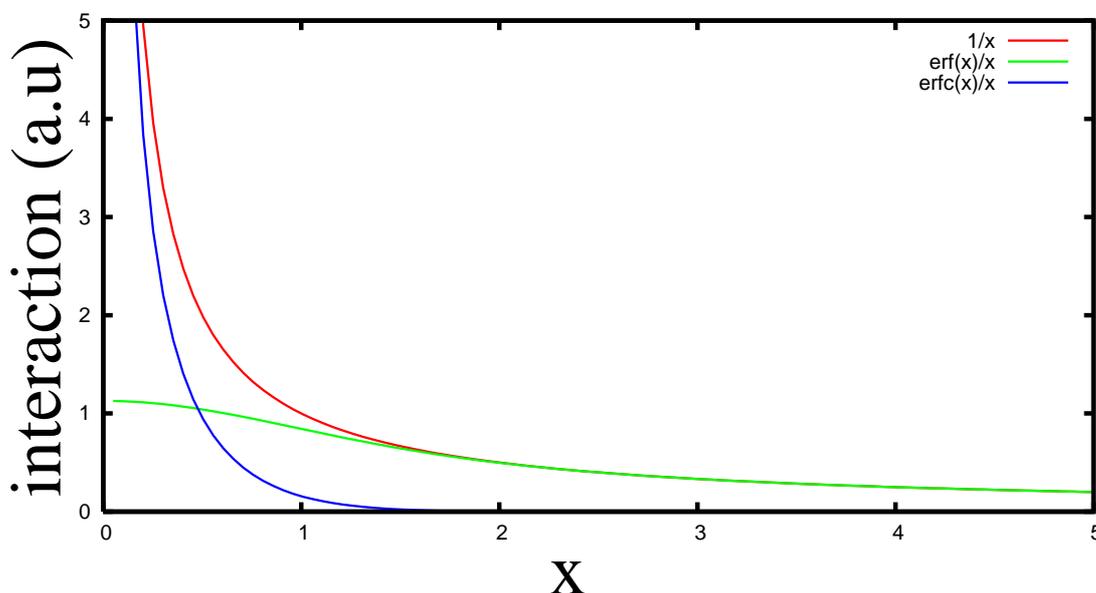


FIG. 6. La séparation de portée par la fonction erreur.

Les intégrales à courte portée, calculées avec la partie erfc , sont alors utilisées pour la partie DFT, et le complément, calculé en utilisant la fonction erf , est inséré dans l'expression MP2 ou CCSD(T). Ce résumé est une présentation très condensé d'un domaine de recherche actuelle.

III. DÉCOMPOSITIONS : HEITLER-LONDON, CSOV, MOROKUMA

Mis à part la performance des méthodes supermoléculaires malgré certaines difficultés, on aimerait bien retrouver soit les termes classiques et leur décroissance connue avec la distance intermoléculaire, soit autres décompositions de l'énergie d'interaction, pour pouvoir modéliser des contributions une par une avec l'espoir de trouver des lois plus fondamentales et transférables d'une situation à une autre.

Dans ce chapitre (et le chapitre suivant) l'exemple est toujours le dimère de NH_3 , dans une base faite pour l'interaction intermoléculaire avec 68 fonctions de base sur chaque monomère ($8s5p3d$ pour N , $4s2p$ pour H).

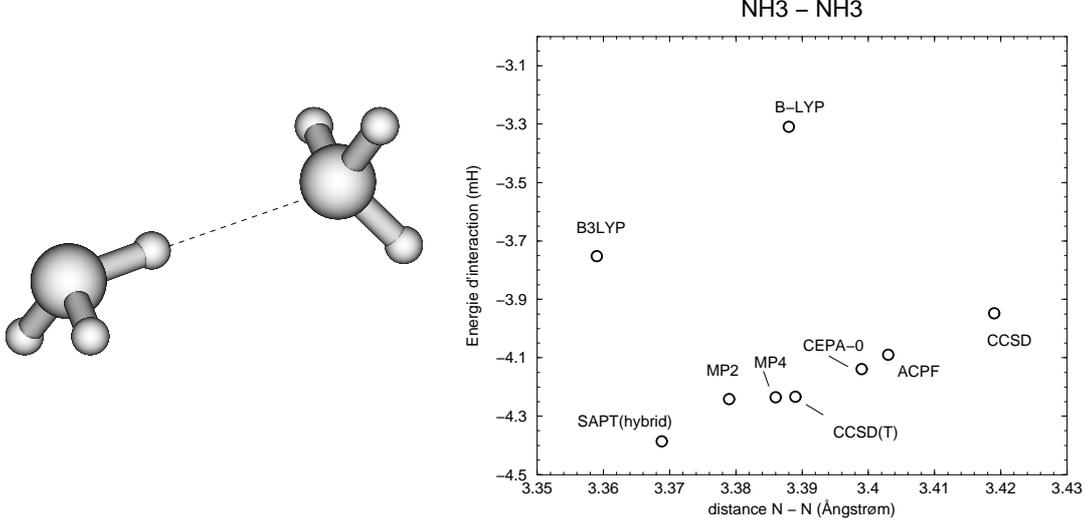


FIG. 7. Le dimère de NH_3 pris dans une géométrie proche du minimum, avec les résultats de différentes méthodes pour calculer l'énergie d'interaction en variant seulement la distance N—N. Le minimum Hartree-Fock se trouve à une distance N—N de 3.56 Å et une énergie de -2.85 mH.

A. Heitler-London ou le triple saut

Les interactions électrostatiques des monomères nous donnent déjà une attraction intermoléculaire, mais ne respectent pas le principe de Pauli.

$$E_{Elec} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i \in A} \int \frac{\rho_B(\vec{r}) Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} d^3r + \sum_{j \in B} \int \frac{\rho_A(\vec{r}) Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} d^3r + \iint \frac{\rho_A(\vec{r}_1) \rho_B(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (11)$$

Pour tenir compte du principe d'exclusion ou d'échange nous construisons un déterminant, constitué des orbitales occupées des deux monomères. Ceci revient à orthogonaliser toutes les orbitales occupées entre elles, car des projections de dépendance linéaire donnent une contribution nulle au déterminant du dimère.

$$|\Phi_A\rangle \cdot |\Phi_B\rangle \longrightarrow |\Phi_A \Phi_B\rangle$$

En regardant la densité électronique résultante, on peut remarquer que la densité est réduite entre les monomères, et les électrons en train de s'éviter se mettent plutôt à l'extérieur. Les noyaux sont donc un peu moins couverts, ce qui entraîne une répulsion électrostatique. D'autre part, la perturbation de la symétrie engendre une augmentation de l'énergie cinétique. De ce fait on parle d'échange-répulsion.

Pour l'instant nous n'avons pas relaxé les orbitales au delà de la formation d'un seul déterminant à partir des deux déterminants Hartree-Fock des monomères. Pour obtenir une solution Hartree-Fock du dimère, il nous faut résoudre finalement les équations Hartree-Fock pour le dimère. Le résultat est une décomposition en trois étapes :

- première étape : le calcul de l'*interaction électrostatique* à partir des fonctions d'onde originales des monomères, c'est-à-dire ni relaxées, ni antisymétrisées.
- deuxième étape : l'antisymétrisation complète du produit des fonctions d'ondes des monomères permet de calculer la *répulsion d'échange ou de Pauli*. La répulsion résulte de l'augmentation de l'énergie cinétique lors de la modification de la densité électronique par antisymétrisation. Les électrons de même spin évitent de peupler la zone entre les monomères et se concentrent autour des noyaux et dans les régions hors de la zone de recouvrement. Après les deux étapes nous avons une interaction analogue à l'approximation de W. Heitler et F. London.³
- troisième étape : relaxation des orbitales vers la solution Hartree-Fock du dimère : *interaction orbitale*. La zone entre les monomères redevient peuplée; cette relaxation s'accompagne d'une baisse de l'énergie cinétique.

Les trois étapes s'intègrent directement dans un programme de calcul :

- SCF pour les monomères indépendamment, en utilisant deux opérateurs d'Hamilton différents :

$$\begin{aligned} H_A &= -\frac{1}{2}\Delta - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_{Z_A}|} + \frac{1}{r_{ij}} \\ H_B &= -\frac{1}{2}\Delta - \sum_B \frac{Z_B}{|\vec{r} - \vec{R}_{Z_B}|} + \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (12)$$

Les intégrales de l'énergie cinétique et bi-électroniques sont les mêmes pour les deux hamiltoniens. Les orbitales occupées sont le départ pour la deuxième étape. L'énergie est

$$\begin{aligned} E_{Mono} &= T_{Mono} + V_{Mono} + EX_{Mono} \\ &= \sum_{i \in occ} -\frac{1}{2} \langle \phi_i | \Delta | \phi_i \rangle - \sum_{A, i \in A} \langle \phi_i | \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_{Z_A}|} | \phi_i \rangle - \sum_{B, i \in B} \langle \phi_i | \frac{Z_B}{|\vec{r} - \vec{R}_{Z_B}|} | \phi_i \rangle + \\ &\quad + \left(\sum_{i,j \in A} 2J_{ij} + \sum_{i,j \in B} 2J_{ij} \right) - \left(\sum_{i,j \in A} K_{ij} + \sum_{i,j \in B} K_{ij} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

- En orthogonalisant les orbitales occupées des deux monomères, l'antisymétrisation est établie. On peut alors évaluer l'hamiltonien complet $\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle$ du dimère sur cette fonctions d'onde :

$$H_{AB} = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_{Z_A}|} - \sum_B \frac{Z_B}{|\vec{r} - \vec{R}_{Z_B}|} + \frac{1}{r_{ij}} \quad (14)$$

En évaluant les termes de T , V et EX individuellement, on a les changements de toutes ces contributions, dues à l'antisymétrisation. Le principe de Pauli pénalise les électrons proches de même spin — "ils foutent le camp" entre les fragments.

Techniquement parlant c'est la préparation des orbitales de départ pour les itération SCF du dimère.

- A la fin des itérations SCF on récupère les orbitales et on évalue de nouveau l'Hamiltonien complet du système dimère.

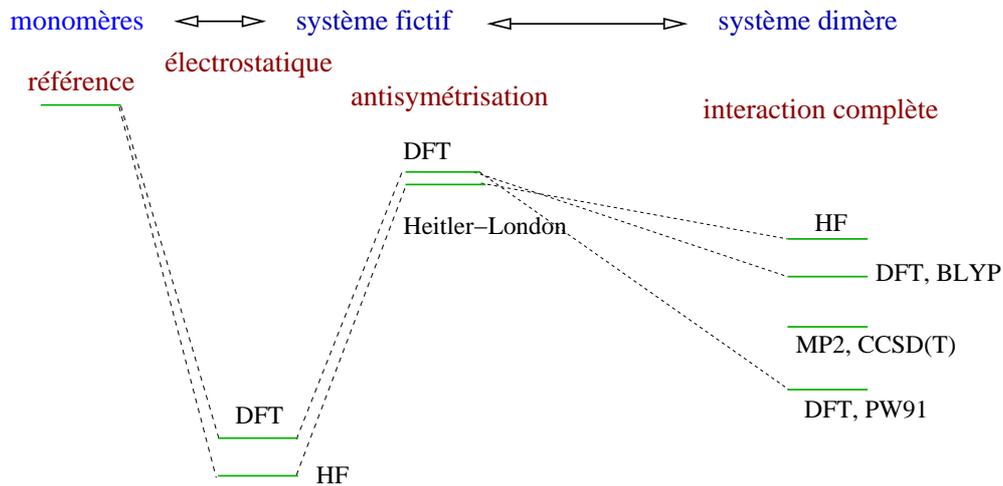
Une sortie typique de cette analyse peut être

The triple decomposition of the interaction energy:

	a.u.	kcal/mol
1) electrostatic interaction of monomers	-0.00279085	-1.7513
2) Heitler-London exchange repulsion	0.00083066	0.5212
Delta T (kinetic energy)	0.00952851	5.9792
Delta V (electrostatic)	-0.00630545	-3.9567
Exchange	-0.00239240	-1.5013

3) final relaxation or Orb. Interaction	-0.00038900	-0.2441
Delta T (kinetic energy)	-0.01033788	-6.4871
Delta V (electrostatic)	0.00891609	5.5949
Exchange	0.00103279	0.6481
the sum of all these:	-0.00234919	-1.4741

En utilisant des orbitales Kohn-Sham de la DFT au lieu d'orbitales Hartree-Fock, on obtient une décomposition analogue, mais tenant compte de la corrélation électronique intra-moléculaire et inter-moléculaire.



Hartree-Fock et DFT ne contiennent pas la dispersion, elle nous manque alors toujours dans ce schéma. Par contre les orbitales utilisées peuvent décrire correctement la corrélation dynamique (à courte portée entre électrons), tiennent donc mieux compte du terme principal, l'électrostatique sans aucune relaxation.

TABLEAU VI. Décomposition en triple saut pour le dimère de NH_3 , en base grande, une fois pour Hartree-Fock, une fois en DFT (fonctionnelle PW91). Les énergies sont en kcal/mol.

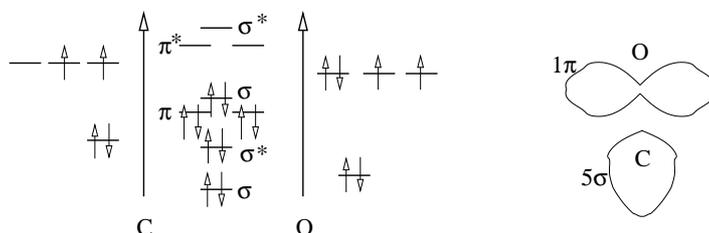
	2.80 Å	3.17 Å	3.40 Å	4.00 Å
Hartree-Fock :				
$\bar{E}_{\text{elec.stat.}}$	-14.80	-6.64	-4.3	-1.75
Heitler-London :				
ΔT	150.61	58.27	31.57	5.98
ΔV	-96.42	-38.17	-20.82	-3.96
Δ échange	-28.39	-12.26	-7.04	-1.50
E_{HL}	25.79	7.84	3.71	0.52
interaction orbitale :				
ΔT	-81.44	-36.37	-21.99	-6.49
ΔV	65.10	29.74	18.20	5.60
Δ échange	9.72	4.52	2.70	0.65
$\bar{E}_{orb.int.}$	-6.61	-2.11	-1.09	-0.24
ΔE	4.37	-0.91	-1.68	-1.47
Perdew-Wang 91 :				
$\bar{E}_{\text{elec.stat.}}$	-15.07	-6.75	-4.33	-1.69
Heitler-London :				
ΔT	165.46	68.46	39.10	8.71
ΔV	-106.77	-45.41	-26.21	-5.91
Δ échange	-35.14	-16.31	-9.99	-2.75
E_{HL}	23.55	6.74	2.90	0.05
interaction orbitale :				
ΔT	-107.17	-52.77	-33.69	-11.09
ΔV	83.41	41.27	26.30	8.68
Δ échange	15.31	8.43	5.69	2.01
$\bar{E}_{orb.int.}$	-8.45	-3.07	-1.70	-0.40
ΔE	0.03	-3.08	-3.13	-2.04

Nous n'avons pas essayé de regarder les déformations des monomères pour chercher des contributions de sorte "tel monomère perd un nombre d'électrons" etc. — il s'agit purement d'une analyse énergétique, puisque les différentes étapes sont calculés avec une densité globale.

B. CSOV de P.Bagus, K.Hermann et Ch.W.Bauschlicher

Une méthode bien similaire était proposé pour élucider les liaisons molécule-surface en termes de σ -donation et π -retro-donation d'une liaison métal-CO.⁶

Après orthogonalisation (deuxième étape dans la section précédente) on ne relaxe pas d'un seul coup vers la solution Hartree-Fock ou DFT du dimère, mais par groupes d'orbitales.



Plus finement, par exemple en regardant les orbitales σ il y a un abaissement d'énergie lié à la formation d'une liaison métal-CO avec un affaiblissement de la triple liaison interne de la molécule $|\text{C}\equiv\text{O}|$. Après on relaxe les orbitales π pour voir les électrons revenir sur la molécule CO, mais dans le système π (anti-liante), renforçant la stabilisation de la liaison métal-CO et déstabilisant encore la liaison interne du CO. Les spectroscopistes voient en effet un déplacement de la vibration interne du CO vers le rouge.

La méthode peut bien être généralisée pour décomposer des interactions intermoléculaires quelconques. Néanmoins, il faut se rappeler les limites — l'orthogonalisation implicite, la sélection des orbitales à relaxer par symétrie et leur ordre. Pour un dimère sans symétrie cette sélection est bien plus ambiguë que pour une surface métallique et une molécule linéaire en adsorption perpendiculaire à la surface.

Une décomposition plus grossière, mais plus générale est nommée RVS (Reduced Variational Space) et a été proposée indépendamment par Stevens et Fink⁷. La première étape est la formation de la fonction proprement antisymétrisée (étapes 1 et 2 de l'analyse précédente). En relaxant ensuite les orbitales d'un monomère en présence de l'autre on a sa polarisation, puis la polarisation de l'autre monomère, puis un transfert de charge en autorisant les orbitales virtuelles de l'autre monomère.

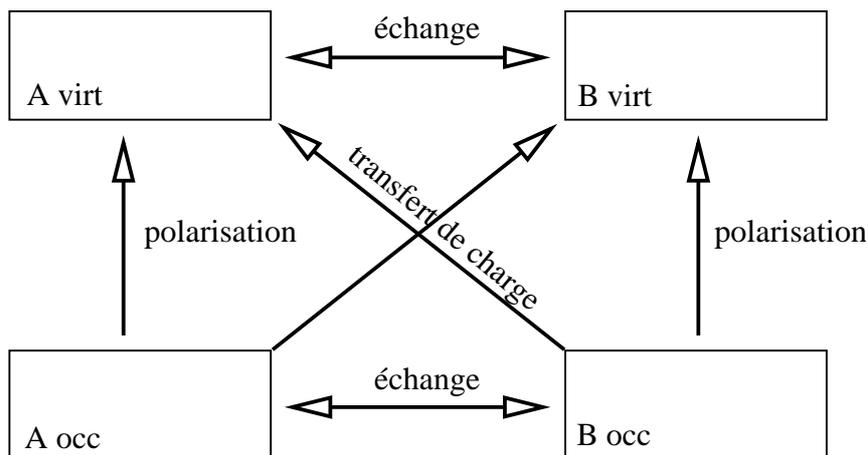
Les différentes contributions sont alors obtenues par une suite de différents cycles SCF en incluant de plus en plus d'orbitales dans l'espace variationnel, et les contributions énergétiques sont les différences des différentes étapes.

TABLEAU VII. Décomposition RVS pour le dimère de NH_3 , en base grande, mais Hartree-Fock. Les énergies sont en kcal/mol.

	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

C. Décomposition de Morokuma ou le transfert de charge

Une décomposition proposée par Morokuma⁵ repose sur un gel partiel de morceaux de la matrice Fock du système dimère lors des itérations pour trouver une solution Hartree-Fock.



La partie électrostatique est la même qu'avant. L'idée nouvelle est de définir de morceaux différents de la matrice Fock sans autoriser de plus en plus de paramètres libres. Chaque quantité correspond à un calcul différent et indépendant à partir des orbitales des monomères orthogonalisées. En revanche, à la fin la somme des contributions n'est pas l'énergie d'interaction totale comme pour CSOV et Heitler-London.

$$\Delta E = E_{ES} + E_{PL} + E_{EX} + E_{CT} + E_{EXPL} + E_{mix} \quad (15)$$

Il reste une partie, appelée par Kitaura et Morokuma E_{mix} , qui est la différence entre l'interaction totale et toutes les contributions obtenues individuellement.

Pour le dimère de NH_3 nous obtenons ainsi :

TABLEAU VIII. Décomposition de Morokuma pour le dimère de NH_3 , en base grande, mais Hartree-Fock. Les énergies sont en kcal/mol.

	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

Cette décomposition a eu un grand succès, puisque les termes obtenus parlent aux chimistes. C'est une décomposition pas trop détaillée, mais néanmoins supposée précise.

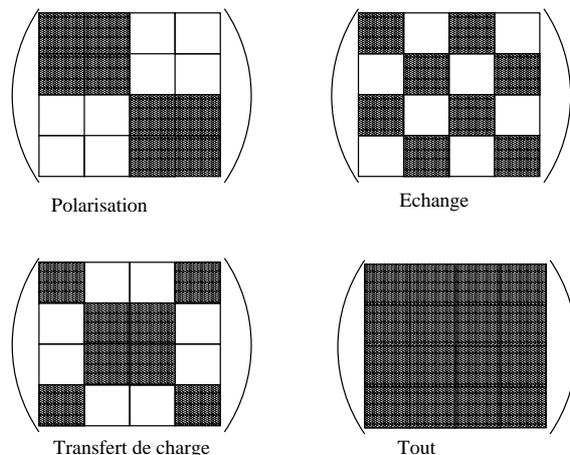


FIG. 8. La disposition de maintien d'éléments de Fock et de zéros dans les différentes étapes qui amènent aux différents termes de la décomposition de Morokuma. L'ordre des blocs est occ-A, virt-A, occ-B, virt-B.

D. Remarques générales - orthogonalisation

Dans les trois schémas de décomposition, les orbitales sont inévitablement délocalisées par une orthogonalisation. Pour ne pas trop perturber la séparation, l'orthogonalisation doit se faire dans trois étapes, hiérarchiquement :

- Orthogonalisation symétrique par $\mathbf{S}^{-1/2}$ des orbitales occupées entre elles.

$$\phi_i = \sum_j \mathbf{S}_{ij}^{-1/2} \varphi_j$$

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{kl} \mathbf{S}_{ik}^{-1/2} \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle \mathbf{S}_{lj}^{-1/2} = \sum_{kl} \mathbf{S}_{ik}^{-1/2} \mathbf{S}_{kl} \mathbf{S}_{lj}^{-1/2} = \delta_{ij} \quad (16)$$

- Projection de l'espace occupé hors des orbitales virtuelles — les orbitales occupées ne sont pas touchées :

$$|\phi_{virt}\rangle = |\varphi_{virt}\rangle - \sum_{i \in occ} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \varphi_{virt}\rangle \quad (17)$$

- Et finalement, les orbitales virtuelles sont orthogonalisées entre elles, encore par $\mathbf{S}^{-1/2}$.

Séparer alors des transferts de charge, de la polarisation etc. est toujours délicat, puisque les modèles sont faits pour des grandes distances, où l'orthogonalisation n'est pas importante. Les chiffres montrent, notamment pour la décomposition RVS, que l'impact de l'orthogonalisation est grand sur l'énergie totale.

L'interaction totale, comme somme des différents termes peut être petite, est un résultat des compensations énormes.

Lors du calcul de l'interaction intermoléculaire, les orbitales sont au fur et à mesure déformées, ce qui repose la question de l'orthogonalisation, voire délocalisation. La diagonalisation d'un opérateur de Fock délocalise nécessairement des orbitales de même énergie, par le simple fait que les valeurs et vecteurs propres d'une matrice

$$F = \begin{pmatrix} -\epsilon & K \\ K & -\epsilon \end{pmatrix}$$

sont simplement $\epsilon \mp K$ et $\phi_1 \pm \phi_2$, formant ainsi tout de suite par exemple une paire d'orbitales σ et σ^* à partir d'orbitales localisées sur chaque monomère.

Mieux serait d'éviter la diagonalisation de la matrice Fock, en passant par une méthode d'interaction de configurations : en partant d'un ensemble d'orbitales canoniques des monomères séparés, on les orthogonalise d'abord selon la procédure décrite, puis on construit une matrice Fock. Au lieu de la diagonaliser, on construit et diagonalise une matrice d'interaction de configuration de monoexcitations en n'utilisant que des éléments de la matrice Fock sans intégrales biélectroniques :

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle \approx F_{ab} \delta_{ij} - F_{ij} \delta_{ab} \quad (18)$$

La construction et diagonalisation de cette matrice d'IC n'est pas plus coûteuse que la diagonalisation de la matrice Fock elle-même. Les coefficients de déterminants excités dans

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a \quad (19)$$

servent comme corrections des orbitales occupées et virtuelles par

$$\begin{aligned} \phi'_i(\vec{r}) &= \phi_i(\vec{r}) + \sum_a c_i^a \phi_a(\vec{r}) \\ \phi'_a(\vec{r}) &= \phi_a(\vec{r}) - \sum_i c_i^a \phi_a(\vec{r}) \end{aligned} \quad (20)$$

Les orbitales occupées et les orbitales virtuelles ne sont plus orthogonales, ce qui nécessite à revenir sur l'étape d'orthogonalisation, et créer ainsi une boucle d'autocohérence par des séquences d'orthogonalisation, de construction de matrice de Fock et de la construction et diagonalisation de la matrice d'IC de monoexcitations. A l'arrivée on a une solution Hartree-Fock (ou DFT en utilisant un opérateur Kohn-Sham avec une fonctionnelle) et des orbitales qui ressemblent les plus possibles aux orbitales de départ.

Des changements de propriétés des monomères lors de la formation du complexe multimère peuvent ainsi être étudiées, par exemple l'évolution d'un moment dipolaire.⁸

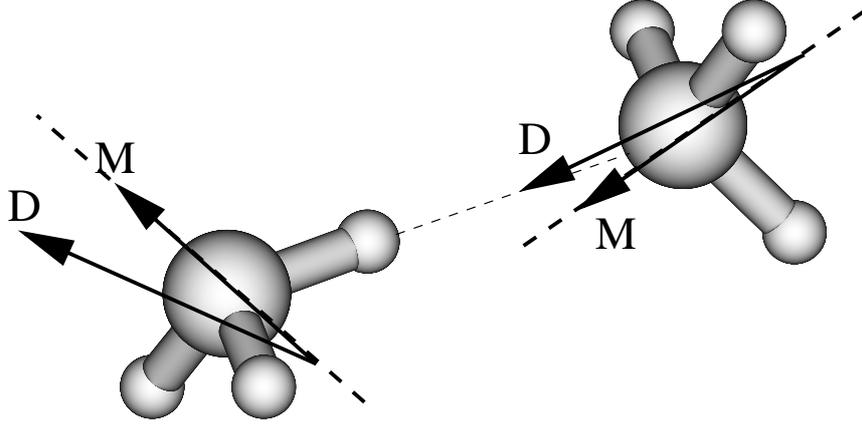


FIG. 9. Changement de moments dipolaires lors de la formation du complexe: M désigne les moments des monomères seuls, et D les dipôles attribués aux différents monomères dans le dimère.

IV. PERTURBATION INTERMOLÉCULAIRE (SAPT)

Continuons notre recherche des décompositions. Pour l’instant nous avons vu des méthodes soit classiques ou basées sur la théorie Hartree-Fock, voire DFT, donc des méthodes à un seul déterminant. Or, la DFT a le défaut de l’absence de la dispersion, et Hartree-Fock manque cruellement de la corrélation électronique, également responsable pour sa majeure partie des forces van-der-Waals ou dite de London.

A. Le principe général

Par la théorie de perturbations nous pouvons essayer de combler ces défauts systématiquement. Les déterminants Hartree-Fock nous donnent des orbitales des monomères (orthogonales sur le monomère, mais pas entre les monomères) comme point de départ d’une multiple série de perturbation :

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}^A + \mathbf{H}^B + \mathbf{V} \\ &= \mathbf{H}_0^A + \mathbf{W}^A + \mathbf{H}_0^B + \mathbf{W}^B + \mathbf{V} \end{aligned} \quad (21)$$

Nous avons donc deux hamiltoniens d’ordre zéro, pour lesquels nous connaissons des fonctions propres (Mccler-Plesset ou Epstein-Nesbet sur les monomères). Ensuite il y a une perturbation *intramoléculaire* par fragment (\mathbf{W}^A et \mathbf{W}^B) connues pour la corrélation “normale” de chaque fragment. Et finalement la perturbation *intermoléculaire* \mathbf{V} .

D’abord sans la corrélation intramoléculaire: nous avons les déterminants des monomères $|\Phi^A\rangle$ et $|\Phi^B\rangle$, et l’hamiltonien $\mathbf{H}_0 = \mathbf{H}^A + \mathbf{H}^B$ avec $E_0 = E^A + E^B$. \mathbf{V} : est l’interaction électrostatique entre A et B . Avec ceci nous écrivons l’équation de Schrödinger :

$$(\mathbf{H}_0 - E_0)\Psi(\xi) = (E_{int} - \xi \mathbf{V})\Psi(\xi)$$

avec un paramètre ξ pour moduler la perturbation $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \xi \mathbf{V}$. Le théorie de perturbations Rayleigh-Schrödinger nous fournit une série de corrections pour l’énergie et la fonction d’onde¹⁰

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

qui converge lentement, et en plus parfois diverge, ou converge vers un état incorrect (Kutzelnigg 1980, réf. 13). Néanmoins il y a de l’espoir pour une asymptote :

$$E_{int} = \sum_{n=1}^N E_{pol}^{(n)} + O(1/R^{2(N+1)})$$

$$\Psi = \mathcal{A}\Phi_0 + \sum_{n=1}^N \mathcal{A}\Phi_{pol}^{(n)} + O(1/R^{2(N+1)}) \quad (22)$$

La perturbation en soi ne donne pas encore un échange d'électrons entre les monomères; il faut introduire l'antisymétrisation en plus, communément après avoir calculé les corrections $\Phi_{pol}^{(n)}$:

$$E_{SRS}^{(n)} = \frac{1}{\langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_0 \rangle} \left[\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \mathcal{A} \Phi_{pol}^{(n-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E_{SRS}^{(k)} \langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_{pol}^{(n-k)} \rangle \right] \quad (23)$$

SRS = symmetrized Rayleigh-Schrödinger, d'où le nom SAPT (symmetry adapted perturbation theory).¹¹

Par conséquent, les termes d'interaction $E_{pol}^{(n)}$ sont complétés ordre par ordre par des termes d'échange :

$$\begin{aligned} E_{SRS}^{(1)} &= E_{pol}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} \\ E_{SRS}^{(2)} &= E_{pol}^{(2)} + E_{exch}^{(2)} \\ &etc. \end{aligned} \quad (24)$$

L'antisymétriseur \mathcal{A} est représenté en pratique par un seul échange d'électron, parce que toute autre approche devient rapidement ingérable. Pour retrouver des termes classiques induction et dispersion, l'énergie en deuxième ordre est encore décomposée en deux parties selon les excitations impliquées.

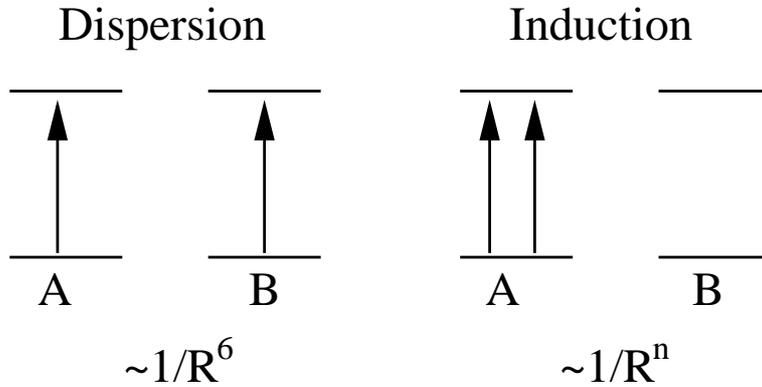


FIG. 10. $E_{pol}^{(2)} = E_{ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)}$, de même pour l'échange.

En troisième ordre de perturbation interviennent encore seulement les déterminants diexcités, mais ils peuvent être mélangés entre induction et dispersion:

$$E^{(3)} = \frac{\langle \Phi_0 | V | \Phi_I \rangle \langle \Phi_I | V | \Phi_J \rangle \langle \Phi_J | V | \Phi_0 \rangle}{\text{dénominateur}}$$

Si Φ_I et Φ_J sont de type dispersion, nous avons une contributions à $E_{disp}^{(3)}$. Si les deux sont de type inductions, alors ils contribuent à $E_{ind}^{(3)}$. Mais si un est de type dispersion et l'autre de type induction, nous le comptabiliseront dans $E_{ind-disp}^{(3)}$.

Maintenant nous sommes capables d'introduire la corrélation *intramoléculaire*, une fois la corrélation *intermoléculaire* traitée.

Sur chaque ordre de perturbation intermoléculaire, on peut rajouter la série de perturbation intramoléculaire par deux indices supplémentaires, e.g. $E_{pol}^{(kmn)}$ est la perturbation intermoléculaire d'ordre k , à l'intérieur du monomère A de l'ordre m et à l'intérieur du monomère B de l'ordre n . La somme sur tous les ordres intramoléculaires donne alors la perturbation d'ordre k avec des fonctions d'onde parfaitement corrélées et nous écrivons

$$E_{pol}^{(k)} = \sum_{m,n} E_{pol}^{(kmn)}, \quad E_{exch}^{(k)} = \sum_{m,n} E_{exch}^{(kmn)}$$

En théorie cela paraît directement applicable. Hélas, les formules explicites deviennent rapidement très compliqués et chères à évaluer comme toute série de perturbation au delà du troisième ordre.¹²

B. Choix pratiques

Donc dans les applications que quelques termes exacts sont calculés correctement, et des sommations infinies implicites en utilisant des fonctions d’ondes corrélées sur les monomères sont utilisées. Par exemple le schéma suivant donne des bons résultats en comparant les décompositions traitées dans le chapitre précédent :

$$\begin{aligned}
E_{int} = & \underbrace{E_{pol}^{(10)} + E_{pol,resp}^{(12)} + E_{pol,resp}^{(13)}}_{E_{pol}^{(1)}} + \\
& + \underbrace{E_{exch}^{(10)} + E_{exch,resp}^{(12)} + E_{exch,resp}^{(13)}}_{E_{exch}^{(1)}} + \\
& + E_{ind}^{(20)} + E_{ind}^{(22)} + E_{ind}^{(30)} + \text{termes d'échange} \\
& + E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)} + E_{ex-disp}^{(20)}
\end{aligned} \tag{25}$$

Les termes dans équation 25 peuvent être regroupés différemment pour retrouver des termes comme l’induction, déjà présents en Hartree-Fock.

$$\begin{aligned}
E_{int}^{(2)} = & E_{int}(\text{HF-like}) + E_{Corr-inter}^{(20)} + E_{Corr-intra}^{(2m)} \\
\text{avec } E_{int}(\text{HF-like}) = & E_{Pol}^{(10)} + E_{exch}^{(10)} + E_{ind}^{(20)} + E_{ind}^{(30)} + E_{exch-ind}^{(20)} + E_{exch-ind}^{(30)} \\
\text{et } E_{Corr-inter} = & E_{disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(20)} \\
\text{et } E_{Corr-intra} = & E_{Pol,resp}^{(12)} + E_{Pol,resp}^{(13)} + E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)} \\
& + E_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind}^{(22)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)}
\end{aligned} \tag{26}$$

où nous avons séparées Hartree-Fock, dispersion “pure” et effets de corrélation intra-moléculaire.

Pour réduire l’effort numérique, souvent les termes “HF-like” sont remplacés par un calcul Hartree-Fock du dimère, réintroduisant les approximations d’orthogonalisation et couplage entre ordres différents de dispersion et induction par exemple.

Au delà du deuxième ordre en \mathbf{V} , les termes dispersion et induction et “disp-ind” perdent un peu leur signification physique et deviennent des grandeurs numériques qui augmentent ou baissent tel ou tel effet au 2e ordre.

C. Applications

D’abord encore le dimère de NH_3 , comme nous l’avons vu précédemment.

TABLEAU IX. Décomposition SAPT en termes simples pour le dimère de NH_3 , en grande base. Les énergies sont en kcal/mol.

	2.80 Å	3.17 Å	3.40 Å	4.00 Å
$E_{Pol}^{(1)}$	-14.91	-6.62	-4.25	-1.69
$E_{éch.}^{(1)}$	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

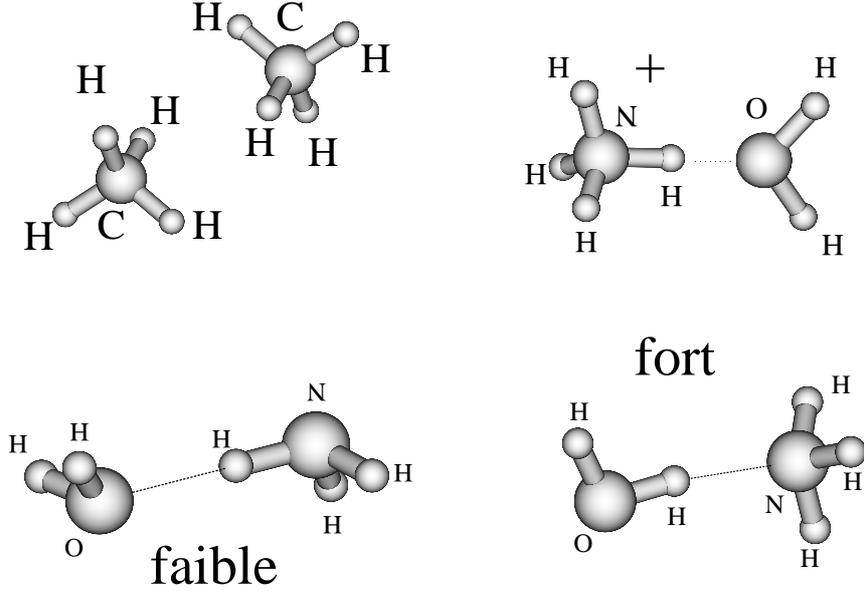


FIG. 11. Quatre systèmes de caractères différents : dimère de CH_4 comme complexe lié par dispersion, NH_3 donneur + H_2O accepteur, NH_3 accepteur + H_2O donneur, et H_2O avec un ion.

TABLEAU X. Contributions individuelles à l'énergie d'interaction, en kcal/mole, pour $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ et $\text{NH}_4^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$. Les termes d'échange sont donnés entre parenthèses à côté des termes de la série de polarisation. Le terme $E_{disp}^{(30)}$ est négligeable.

	$\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ $R_{(C \cdots C)} = 3.700 \text{ \AA}$	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}\text{NH}_3^+$ $R_{(N \cdots O)} = 2.700 \text{ \AA}$
niveau Hartree-Fock		
$E_{Pol}^{(10)}$ ($E_{exch}^{(10)}$)	-0.146 (+0.566)	-24.565 (+16.407)
$E_{ind,resp}^{(20)}$ ($E_{exch-ind,resp}^{(20)}$)	-0.067 (+0.053)	-12.087 (+4.623)
$E_{ind}^{(30)}$ ($E_{ex-ind}^{(30)*}$)	-0.079 (+0.062)	-6.231 (+2.100)
Corrélation		
$E_{disp}^{(20)}$ ($E_{exch-disp}^{(20)}$)	-0.923 (+0.058)	-3.988 (+0.625)
$E_{disp}^{(30)}$	-0.074	0.081
$E_{Pol,resp}^{(12)} + E_{Pol,resp}^{(13)}$	0.027	1.625
$E_{exch}^{(1)}$ (CCSD)	0.100	1.408
$E_{ind}^{(22)}$ ($E_{ex-ind}^{(22)*}$)	-0.011 (+0.011)	-1.080 (+0.413)
$E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)}$	-0.064	-0.235

* estimations: $\frac{E_{exch-ind}^{(30)}}{E_{ind}^{(30)}} = \frac{E_{exch-ind}^{(22)}}{E_{ind}^{(22)}} = \frac{E_{exch-ind}^{(20)}}{E_{ind}^{(20)}}$

TABLEAU XI. Contributions individuelles à l'énergie d'interaction, en kcal/mole, pour les deux cas $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$. Les termes d'échange sont donnés entre parenthèses à côté des termes de la série de polarisation. Le terme $E_{disp}^{(30)}$ est négligeable.

	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HNH}_2$ $R_{(N \cdots O)} = 3.300 \text{ \AA}$	$\text{HOH} \cdots \text{NH}_3$ 3.000 \AA
niveau Hartree-Fock		
$E_{Pol}^{(10)}$ ($E_{exch}^{(10)}$)	-3.353 (+2.735)	-10.188 (+8.554)
$E_{ind,resp}^{(20)}$ ($E_{exch-ind,resp}^{(20)}$)	-0.932 (+0.498)	-4.161 (+2.430)
$E_{ind}^{(30)}$ ($E_{ex-ind}^{(30)*}$)	-0.920 (+0.490)	-3.763 (+2.115)
Corrélation		
$E_{disp}^{(20)}$ ($E_{exch-disp}^{(20)}$)	-1.339 (+0.194)	-2.754 (+0.558)
$E_{disp}^{(30)}$	0.025	0.070
$E_{Pol,resp}^{(12)}$ + $E_{Pol,resp}^{(13)}$	0.078	0.234
$E_{exch}^{(1)}$ (CCSD)	0.563	1.244
$E_{ind}^{(22)}$ ($E_{ex-ind}^{(22)*}$)	-0.145 (+0.078)	-0.503 (+0.293)
$E_{disp}^{(21)}$ + $E_{disp}^{(22)}$	-0.213	-0.395

* estimations: $\frac{E_{exch-ind}^{(30)}}{E_{ind}^{(30)}} = \frac{E_{exch-ind}^{(22)}}{E_{ind}^{(22)}} = \frac{E_{exch-ind}^{(20)}}{E_{ind}^{(20)}}$

TABLEAU XII. Comparaison de différentes méthodes de calcul pour les 4 systèmes proposés.

	$(\text{CH}_4)_2$ $d = 3.70 \text{ \AA}$	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HNH}_2$ $d = 3.30 \text{ \AA}$	$\text{HOH} \cdots \text{NH}_3$ $d = 3.00 \text{ \AA}$	$\text{NH}_4^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ $d = 2.70 \text{ \AA}$
SAPT				
1st order	-0.17	-0.61	-1.64	-8.16
induction	+0.05	-0.86	-3.37	-11.60
dispersion	-0.87	-1.15	-2.19	-3.36
total	-0.44	-2.62	-7.20	-23.12
DFT				
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 $r_1 - r_2$: F12-CCSD(T)				
F12-CCSD(T)	-0.52	-2.29	-6.25	-20.76

TABLEAU XIII. Les termes SAPT du tableau précédent.

1st order:	$E_{pol}^{10} + E_{exch}^{10}$
induction:	$(E_{ind}^{20} + E_{ind}^{30}) \times (1 + E_{ind}^{20}/E_{ex-ind}^{20})$
dispersion:	$E_{disp}^{20} + E_{ex-disp}^{20}$

D. Comparaison avec les autres méthodes

En SAPT, comme nous utilisons partout des orbitales des monomères sans orthogonalisation ou relaxation, un terme de transfert de charge est absent.

Mais nous avons les termes classiques “induction” et “dispersion” explicitement inclus, de même l’interaction électrostatique des monomères est calculée d’une façon explicite et, en principe, exact en incluant la corrélation intramoléculaire.

En réalité deux fragments changent de géométrie en s’approchant. Donc il faudrait faire un premier calcul par des méthodes super-moléculaires en optimisant la géométrie du complexe du dimère, par exemple par CCSD(T). Pour chaque géométrie individuelle par la suite, un calcul SAPT peut détailler les différents termes d’interaction, un travail bien long et fastidieux.

E. Couplage avec la DFT

En 2004 un couplage avec la DFT a été proposé avec l’idée que l’interaction *intramoléculaire* est bien décrite cette dernière, et en plus, la méthode fournit des orbitales et une densité corrélée. Le terme électrostatique en premier ordre $E_{Pol}^{(100)}$ contient donc déjà toute la série intramoléculaire. Il ne reste de tout SAPT que les termes intermoléculaires, relativement facile à évaluer.

V. DFT AVEC SÉPARATION DE PORTÉE

En section IID nous avons déjà fait référence à une possibilité d'inclure la dispersion dans des calculs de DFT, en introduisant une séparation de l'interaction électron-électron en une partie de courte portée (DFT avec fonctionnelle adaptée, en incluant l'échange Hartree-Fock complet, construisant ainsi une fonctionnelle hybride), puis en ajoutant la corrélation de longue portée par MP2, RPA ou CCSD(T).

La procédure habituelle de Kohn et Sham

$$E_{\text{exact}} = \min_{\Phi} \{ \langle \Phi | T + V_{\text{ne}} | \Phi \rangle + E_{\text{HXC}} [n_{\Phi}] \} \quad (27)$$

est considérée comme cas spécial d'une théorie plus générale

$$E_{\text{exact}} = \min_{\Psi} \{ \langle \Psi | T + V_{\text{ne}} + W_{\text{ee}}^{\text{lr}} | \Psi \rangle + E_{\text{HXC}}^{\text{sr}} [n_{\Psi}] \} \quad (28)$$

où Ψ est une fonction d'onde multi-déterminantale.

En gardant la séparation de portée, mais en utilisant un seul déterminant Φ , nous arrivons au schéma hybride de séparation de portée

$$E^{\text{RSH}} = \min_{\Phi} \{ \langle \Phi | T + V_{\text{ne}} + W_{\text{ee}}^{\text{lr}} | \Phi \rangle + E_{\text{HXC}}^{\text{sr}} [n_{\Phi}] \} \quad (29)$$

où la partie longue portée $\langle \Phi | W_{\text{ee}}^{\text{lr}} | \Phi \rangle$ est composée du terme Hartree-Fock (interaction électrostatique) et échange.

Après introduction de la séparation de portée par la fonction d'erreur erf/erfc

$$1/r_{ij} = w_{ee}^{\text{lr}} + (1 - w_{ee}^{\text{lr}}) \text{ with } w_{ee}^{\text{lr}}(r_{ij}) = \text{erf}(\mu r_{ij})/r_{ij} \quad (30)$$

nous obtenons les équations RSH telles que

$$(T + V_{\text{ne}} + V_{\text{H}} + V_{\text{X}}^{\text{lr}} + V_{\text{XC}}^{\text{sr}}) |\phi_i^{\text{RSH}}\rangle = \epsilon_i |\phi_i^{\text{RSH}}\rangle \quad (31)$$

avec la partie d'échange de longue portée V_{X}^{lr} , le potentiel non-local Hartree-Fock, évalué avec la partie "erf" de l'interaction électron-électron.

La solution des équations RSH donne ainsi orbitales moléculaires et énergies orbitales comme les éléments diagonaux de l'opérateur de Fock/Kohn-Sham. L'énergie exacte est la somme de E^{RSH} et d'une partie de corrélation à longue portée : $E_{\text{exact}} = E^{\text{RSH}} + E_{\text{Corr}}^{\text{lr}}$. Par perturbation en 2e ordre (MP2), on trouve exactement les expressions analogues à MP2 standard :

$$E^{(2)} = \left[2 \sum_{ij} \sum_{ab} \frac{(ia|jb)^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} - \sum_{ij} \sum_{ab} \frac{(ia|jb)(ib|ja)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \right]$$

Les intégrales $(ia|jb)$ sont à évaluer avec la partie "erf" de l'interaction $1/r$, et les ϵ sont les éléments diagonaux de l'opérateur Kohn-Sham de courte portée.

L'énergie totale est la somme de l'énergie RSH et la corrélation à longue portée, $E^{\text{RSH+MP2}} = E^{\text{RSH}} + E_{\text{Corr}}^{\text{lr,MP2}}$

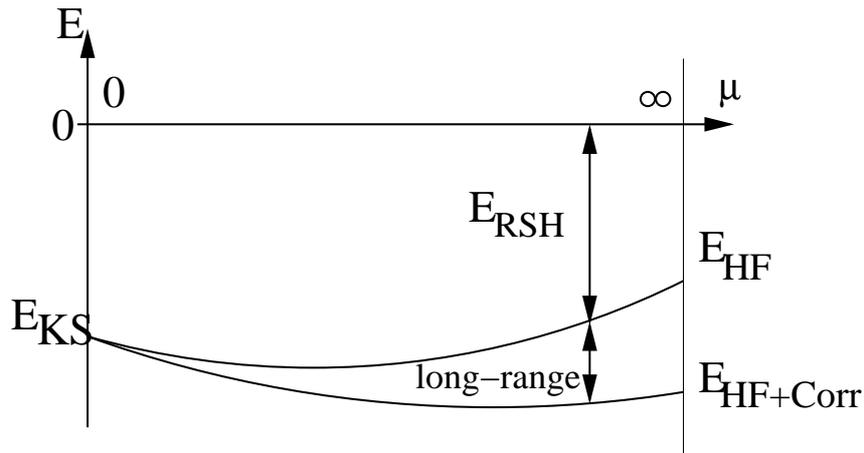


FIG. 12. Passage de DFT ($\mu = 0$) en RHF+corrélation ($\mu \rightarrow \infty$), en fonction du paramètre de séparation μ . Un choix de $\mu \approx 0.5$ a.u. semble une bonne valeur.

On espère ainsi réduire la dépendance de la base atomique des calculs d'interaction intermoléculaire (par la partie DFT), puis inclure la dispersion correctement par la corrélation de longue portée.

A. $\text{CH}_4 - \text{CH}_4$ plus en détail

Nous pouvons regarder, pour le dimère de CH_4 , l'interaction en fonction de μ , et pour deux fonctionnelles différentes.

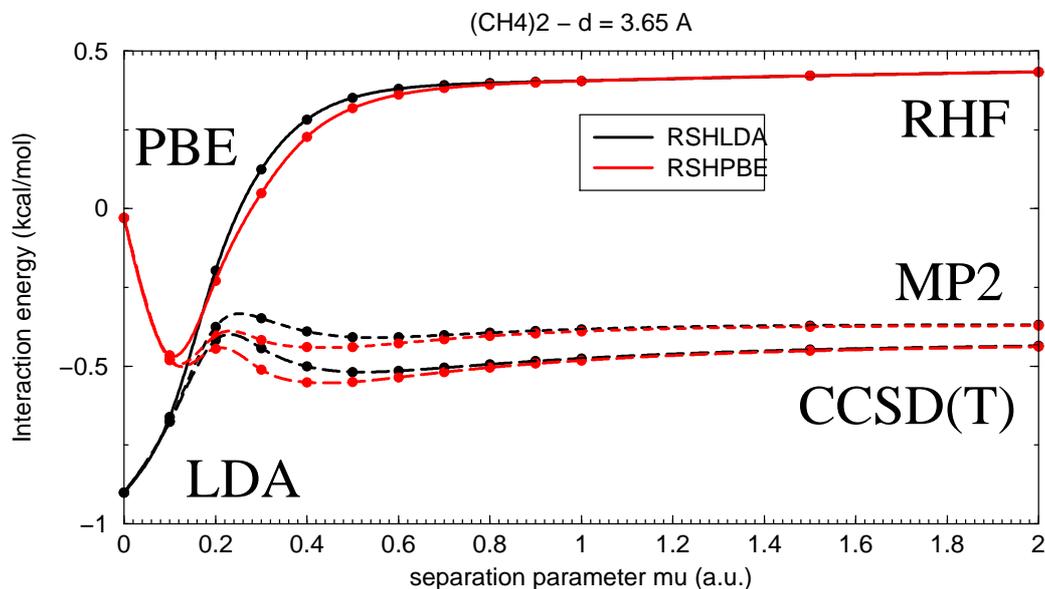


FIG. 13. Energie d'interaction en fonction de μ , pour deux fonctionnelles différentes. Pour $\mu \rightarrow \infty$ nous retrouvons un calcul RHF habituel.

Si l'on trace tout le courbe de potentiel pour un μ fixe (ici $\mu = 0.5$), on trouve un très bonne coïncidence avec des calculs de référence.

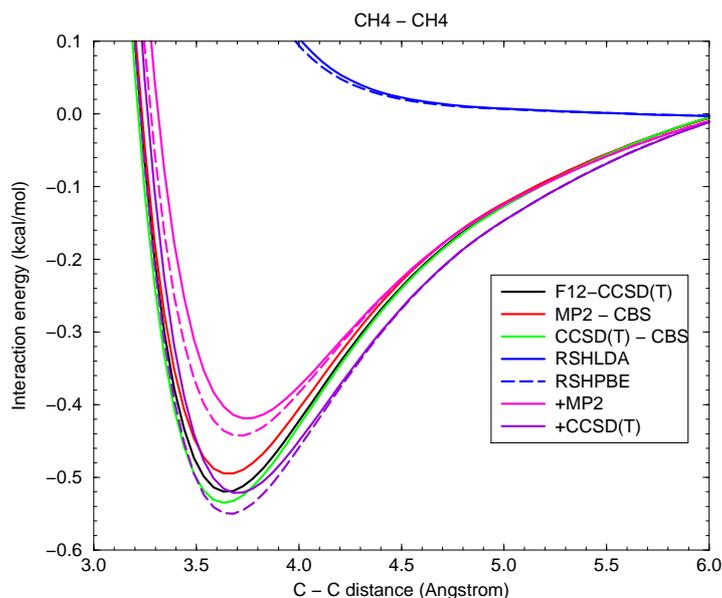


FIG. 14. Potentiel en fonction de la distance $C - C$. Les lignes continues représentent des interactions par la fonctionnelle LDA, tandis que les lignes en petits traits donnent des résultats PBE. L'acronyme CBS indique une extrapolation avec le base vers une base atomique infiniment grande.

On peut ainsi tracer les minima dans un graphe bi-dimensionnel, distance contre profondeur du puits. Les calculs RSHDFT+corrélation se situent autour du minimum de référence.

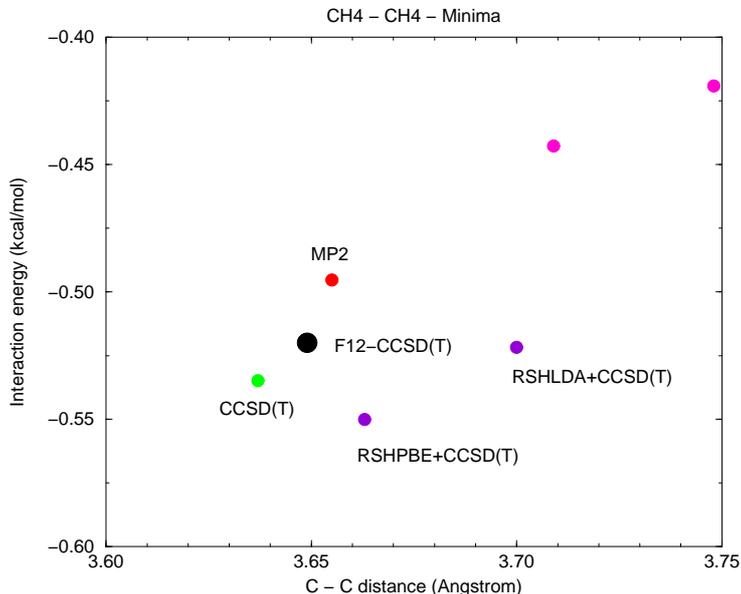


FIG. 15. Minima pour des différentes méthodes.

Non seulement la position et la profondeur du minimum sont bien reproduites – nous obtenons également la forme asymptotique de la courbe d’interaction en bon accord avec nos attentes, puisqu’elle est gouvernée par la dispersion et sa loi de décroissance de $1/R^6$. Dans le tableau suivante nous la comparons avec les calculs DFT “simples” :

	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
LDA	3.333	-1.13	9.0
PBE	4.056	-0.16	6.6

On constate que la fonctionnelle B3LYP ne donne par exemple aucun minimum attractif dans ce cas. En étendant les calculs à toute une série de systèmes de dimères, une tendance générale peut être observée : pour des systèmes à dispersion (gaz rares, CH₄ etc), la combinaison RSHDFT et corrélation de longue portée donne des résultats très satisfaisants, dépassant ainsi les 95 % d'énergie d'interaction globalement observée par MP2 simple. En revanche, si une ou plusieurs liaisons hydrogène sont impliquées, RSHDFT+CCSD(T) donne environ 120 % de l'énergie de référence. Ce comportement global donne lieu à des recherches encore en cours.

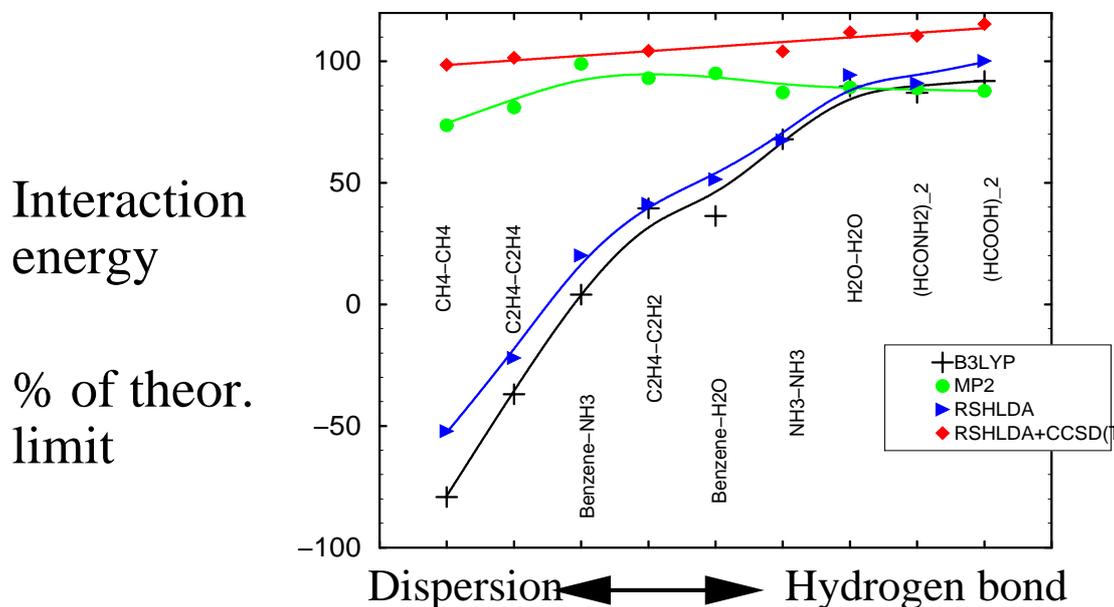


FIG. 16. Comparaison de plusieurs systèmes de dimères, d'un jeu de référence par P. Hobza et al (2006)

¹ J.E.Lennard-Jones, Proc.Camb.Phil.Soc **27** (1931) 469

² F.B.van Duijneveldt, J.G.C.M.van Duijneveldt, J.H.van Lenthe, Chem.Rev. **94** (1994) 1873

³ W.Heitler, F.London, Zeitschrift für Physik **44** (1927) 455

⁴ F.M.Bickelhaupt, E.J.Baerends, Rev.Comp.Chem. **15** (1) 2000

⁵ K.Kitaura, K.Morokuma, Int.Journal.Quant.Chem. **10** (1976) 325

⁶ P.S.Bagus, K.Hermann, C.W.Bauschlicher, J.Chem.Phys. **80** (1984) 4378 et P.S.Bagus, K.Hermann, C.W.Bauschlicher, J.Chem.Phys. **81** (1984) 1966; sur l'ambiguïté de la décomposition: C.W.Bauschlicher, Chem.Phys. **106** (1986) 391

⁷ W.J.Stevens, W.H.Fink, Chem.Phys.Letters **139** (1987) 15

⁸ P.Reinhardt, J.-P.Piquemal, A.Savin, J.Chem.Theo.Comp. (2008)

⁹ A.J.Stone, "The Theory of intermolecular forces", Oxford University Press, 2000

¹⁰ D.M.Chipman, J.D.Bowman, J.O.Hirschfelder, J.Chem.Phys. **59** (1973) 2830

¹¹ B.Jeziorski, R.Moszynski, K.Szalewicz, Chem.Rev. **94** (1994) 1887

¹² R.Moszynski, P.E.S. Wormer, A. van der Avoird, Comp Mol.Spect., ed. P.Jensen and P.R.Bunker (John Wiley & Sons Ltd) **70** (2000)

¹³ W.Kutzelnigg, J.Chem.Phys. **73** (1980) 343