

Reseau français de chimie théorique (IdF)
cours Master II : interactions intermoléculaires

P.Reinhardt

*Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI,
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 donner des grandes lignes et pour introduire à ce sujet de recherche actuelle.

January 18, 2010

Table de Matières

I	Termes classiques : électrostatique, induction et dispersion	3
	A Induction	5
	B Dispersion	5
II	Méthodes supermoléculaires	7
	A Choix du modèle géométrique	8
	B Basis set superposition error — BSSE	9
	C 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	16
	C Décomposition de Morokuma ou le transfert de charge	18
	D Remarques générales	19
IV	Perturbation intermoléculaire (SAPT)	19
	A Le principe général	19
	B Choix pratiques	21
	C Applications	22
	D Comparaison avec les autres méthodes	24
	E Couplage avec la DFT	24

INTRODUCTION

Les interactions intermoléculaires sont omni-présents 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 entr'elles. 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 abordons 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 schémata utilisées actuellement et nous arrivons finalement à la méthode considérée la plus exacte aujourd'hui, la perturbation à symétrie adaptée (SAPT, symmetry-adapted perturbation theory).

Pour saisir les ordres de grandeurs de ces interactions intermoléculaires, il est utile de regarder le point de fusion de quelques cristaux moléculaires tel que la carboglace (CO₂), des gaz diatomiques (N₂, H₂, O₂), des premiers hydrocarbures (CH₄, propane, butane), hydrocarbures fluorées (H₃CF) ou gaz simples (NH₃, SO₂, HCl, H₂S). 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 $T = 300$ K on trouve environ $1/40$ eV $\approx 2 \dots 3$ kJ/mol. L'unité employé dans ce genre de systèmes est souvent encore le kcal/mol : 1 Hartree = 27.21 eV = 627.51 kcal/mol. 1 kcal/mol = 4.184 kJ/mol.

TABLEAU I. Quelques températures de fusion de gaz, en °C.

T _{fus}		T _{fus}		T _{fus}	
O ₂	-218.4	SO ₂	-72.4	CO ₂	-78.0
N ₂	-209.9	HCl	-114.2	CO	-205.0
F ₂	-219.6	H ₂ S	-82.3	H ₃ CF	-141.8
H ₂	-259.1	H ₂ O	0.0	CH ₄	-182.5
Cl ₂	-101.0	HCN	-13.2	C ₃ H ₈	-187.6
He	-272.0	NH ₃	-77.7	C ₄ H ₁₀	-138.3

Dans un liquide il y a toujours des interactions attractives pour le tenir ensemble. Une analyse plus fine⁸ met alors en relation la température d'ébullition et l'enthalpie ΔH par la règle empirique de Trouton (1884)

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

Avec un nombre n de voisins dans un liquide raisonnable (4 pour H₂O, 12 pour e.g. CH₄) 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 (réf. 8)

	T_{eb}/K	n	$(20T_{eb}/n)/K$	$(\epsilon_{exp.}/k)/K$	$\epsilon/(kJ/mol)$
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

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.

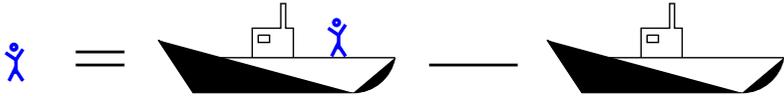


FIG. 1. Pour déterminer le poids du capitaine d'un navire, on pèse le bateau avec et sans capitaine — c'est à peu près la comparaison des énergies totales et l'interaction intermoléculaire.

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 dû 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 équation 1 par une molécule qui crée un potentiel $V_A(\vec{r})$ et une autre molécule avec une distribution de charge $\rho_B(\vec{r})$ qui est soumis au potentiel du premier. Eq. 1 devient alors

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

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 multipolaire en extrayant de l'intégrale (éq. 2) les termes constants :

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

avec les différents moments

$$\begin{aligned} q_B &= \int \rho_B(\vec{r}) d^3r && \text{charge totale} \\ \vec{p}_B &= \int \vec{r} \rho_B(\vec{r}) d^3r && \text{dipôle} \\ (Q_B)_{ij} &= \int (3\vec{r}_i \vec{r}_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_B(\vec{r}) d^3r && \text{quadripôle} \end{aligned} \quad (4)$$

De même le potentiel $V(\vec{r})$ pourrait être écrit par un développement de ρ_A sur le 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.

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

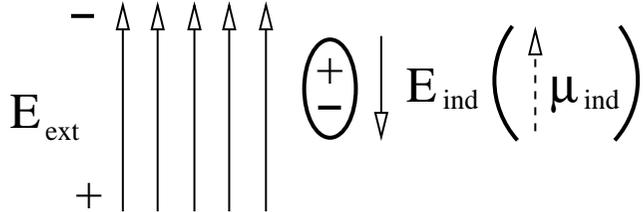
En connaissant donc la distribution de charge des deux molécules en interaction, une (grande) partie de l'énergie, et surtout leur interaction à grande distance, peut être calculée via des méthodes de l'électrostatique classique. Le terme dipôle-dipôle est le plus important pour des molécules neutres,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

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

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

A. Induction

Si les 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 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 première 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 des 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, peuvent être décrits 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'ils sont 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 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

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

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

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

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, 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 pronons 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 de l'approchement des deux fragments. Les grandeurs des fragments comme moments multipolaires et polarisabilités peuvent être utilisées pour trouver des effets classiques et quantiques.

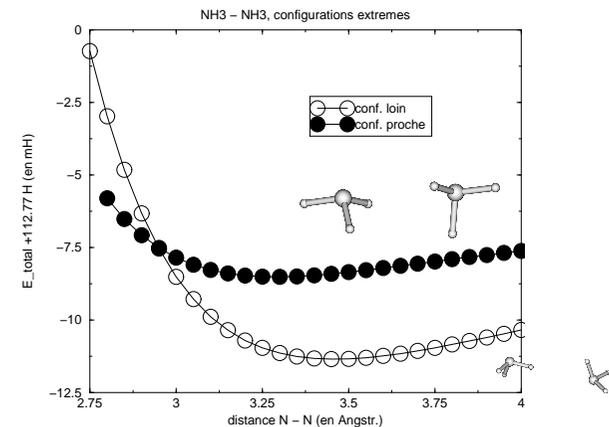


FIG. 2. Le dimère de NH_3 , avec deux courbes d’interactions différentes. Pour des distances $<3\text{Å}$, la configuration avec les deux N proches est plus bas en énergie, tandis que pour une distance $>3\text{Å}$ la configuration présentant une liaison hydrogène devient favorable. Optimisation en base 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 toutes les paramètres géométriques ($17 = 3 \times 8 - 6 - 1$ pour la paire NH_3 – 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, puisaue 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 que pour chaque distance intermoléculaire considérée il faut calculer l’énergie totale du dimère et des monomères. Sans cette correction nous aurons une erreur artificielle, nommée “basis set superposition error”. Par fois, la correction proposée va trop loin et annule toute interaction attractive — rappelons que seulement l’énergie totale des monomères est corrigée.

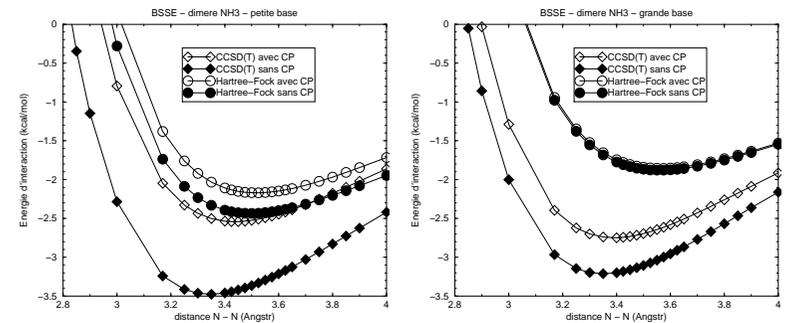
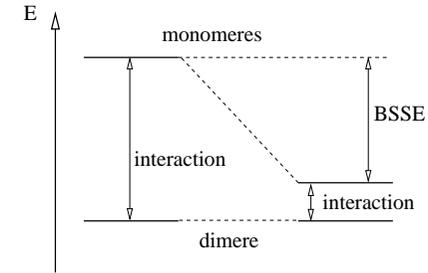


FIG. 3. L’effet de la BSSE sur une paire de molécules NH_3 , dans deux bases différentes. La petite base est une base DZP, la grande une base particulièrement conçue pour décrire des interactions intermoléculaires.

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

	sans correction	avec correction	sans correction	avec correction
	d (Å)	E_{int} (kcal/mol)	d (Å)	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. 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) de 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 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. (Nearsightedness of DFT (W.Kohn))

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).

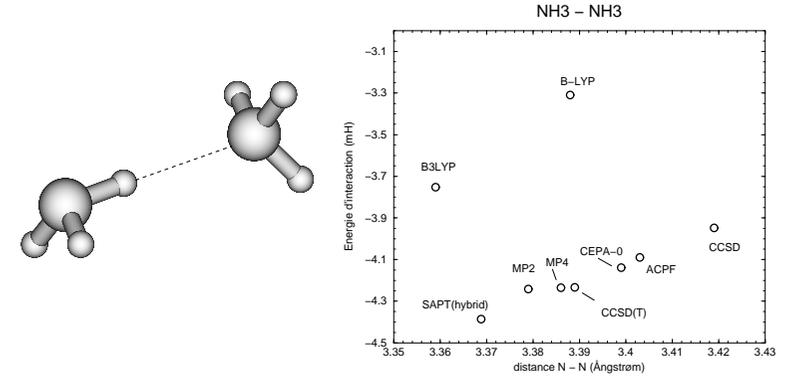


FIG. 4. Le dimère de NH_3 pris dans une géométrie proche du minimum, avec les résultats de différentes méthodes pour calculer l'énergie d'interaction en variant seulement la distance N—N. Le minimum Hartree-Fock se trouve à une distance N—N de 3.56 Å et une énergie de -2.85 mH.

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.

$$E_{Elec} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i \in A} \int \frac{\rho_B(\vec{r}) Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} d^3r + \sum_{j \in B} \int \frac{\rho_A(\vec{r}) Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} d^3r + \int \int \frac{\rho_A(\vec{r}_1) \rho_B(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (8)$$

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 entr'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 orbitalaire*. 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 :

$$\begin{aligned} H_A &= -\frac{1}{2}\Delta - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_{Z_A}|} + \frac{1}{r_{ij}} \\ H_B &= -\frac{1}{2}\Delta - \sum_B \frac{Z_B}{|\vec{r} - \vec{R}_{Z_B}|} + \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (9)$$

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

$$\begin{aligned} E_{Mono} &= T_{Mono} + V_{Mono} + EX_{Mono} \\ &= \sum_{i \in occ} -\frac{1}{2} \langle \phi_i | \Delta | \phi_i \rangle - \sum_{A, i \in A} \langle \phi_i | \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_{Z_A}|} | \phi_i \rangle - \sum_{B, i \in B} \langle \phi_i | \frac{Z_B}{|\vec{r} - \vec{R}_{Z_B}|} | \phi_i \rangle + \\ &\quad + \left(\sum_{i, j \in A} 2 J_{ij} + \sum_{i, j \in B} 2 J_{ij} \right) - \left(\sum_{i, j \in A} 2 K_{ij} + \sum_{i, j \in B} 2 K_{ij} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

- 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 :

$$H_{AB} = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_{Z_A}|} - \sum_B \frac{Z_B}{|\vec{r} - \vec{R}_{Z_B}|} + \frac{1}{r_{ij}} \quad (11)$$

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.

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

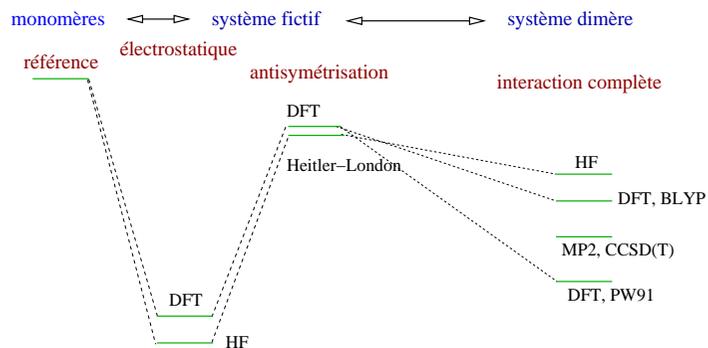
- A la fin des itérations SCF on recupère les orbitales et on évalue de nouveau l'Hamiltonien complet du système dimère.

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 principale, l'électrostatique sans aucune relaxation.

TABLEAU V. 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.

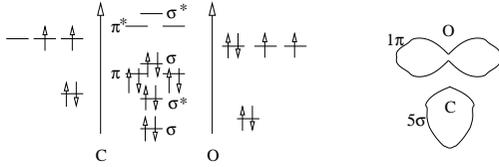
	2.80 Å	3.17 Å	3.40 Å	4.00 Å
Hartree-Fock :				
$E_{\text{élec.stat.}}$	-14.80	-6.64	-4.3	-1.75
Heitler-London :				
ΔT	150.61	58.27	31.57	5.98
ΔV	-96.42	-38.17	-20.82	-3.96
Δ échange	-28.39	-12.26	-7.04	-1.50
E_{HL}	25.79	7.84	3.71	0.52
interaction orbitaire :				
ΔT	-81.44	-36.37	-21.99	-6.49
ΔV	65.10	29.74	18.20	5.60
Δ échange	9.72	4.52	2.70	0.65
$E_{\text{orb.int.}}$	-6.61	-2.11	-1.09	-0.24
ΔE	4.37	-0.91	-1.68	-1.47
Perdew-Wang 91 :				
$E_{\text{élec.stat.}}$	-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 orbitaire :				
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
$E_{\text{orb.int.}}$	-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 déformation 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.

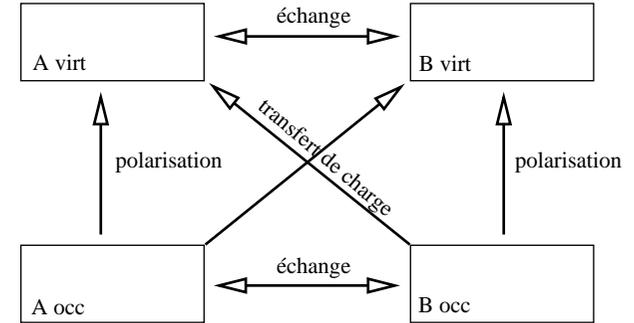
Les différentes contributions sont alors obtenues par une suite de différents cycles SCF en incluant de plus en plus d'orbitales dans l'espace variationnel, et les contributions énergétiques sont les différences des différentes étapes.

TABLEAU VI. 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.

$$\Delta E = E_{ES} + E_{PL} + E_{EX} + E_{CT} + E_{EXPL} + E_{mix} \quad (12)$$

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 VII. 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.

D. Remarques générales

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 entr'elles.

$$\begin{aligned}\phi_i &= \sum_j \mathbf{S}_{ij}^{-1/2} \varphi_j \\ \langle \phi_i | \phi_j \rangle &= \sum_{kl} \mathbf{S}_{ik}^{-1/2} \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle \mathbf{S}_{lj}^{-1/2} = \sum_{kl} \mathbf{S}_{ik}^{-1/2} \mathbf{S}_{kl} \mathbf{S}_{lj}^{-1/2} = \delta_{ij}\end{aligned}\quad (13)$$

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

$$|\phi_{virt}\rangle = |\varphi_{virt}\rangle - \sum_{i \in occ} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \varphi_{virt}\rangle \quad (14)$$

- Et finalement, les orbitales virtuelles sont orthogonalisées entr'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 petit, et un résultat des compensations énormes.

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 :

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= \mathbf{H}^A + \mathbf{H}^B + \mathbf{V} \\ &= \mathbf{H}_0^A + \mathbf{W}^A + \mathbf{H}_0^B + \mathbf{W}^B + \mathbf{V}\end{aligned}\quad (15)$$

Nous avons donc deux hamiltoniens d'ordre zéro, pour lesquels nous connaissons des fonctions propres (Møller-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'onde⁹

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

qui converge lentement, et en plus parfois diverge, ou converge vers un état incorrect (Kutzelnigg 1980, réf. 12). Néanmoins il y a de l'espoir pour une asymptote :

$$\begin{aligned}E_{int} &= \sum_{n=1}^N E_{pol}^{(n)} + O(1/R^{2(N+1)}) \\ \Psi &= \mathcal{A}\Phi_0 + \sum_{n=1}^N \mathcal{A}\Phi_{pol}^{(n)} + O(1/R^{2(N+1)})\end{aligned}\quad (16)$$

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 $\Phi_{pol}^{(n)}$:

$$E_{SRS}^{(n)} = \frac{1}{\langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_0 \rangle} \left[\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \mathcal{A} \Phi_{pol}^{(n-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E_{SRS}^{(k)} \langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_{pol}^{(n-k)} \rangle \right] \quad (17)$$

SRS = symmetrized Rayleigh-Schrödinger, d'où le nom SAPT (symmetry adapted perturbation theory).¹⁰

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

$$\begin{aligned}E_{SRS}^{(1)} &= E_{pol}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} \\ E_{SRS}^{(2)} &= E_{pol}^{(2)} + E_{exch}^{(2)} \\ &etc.\end{aligned}\quad (18)$$

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.

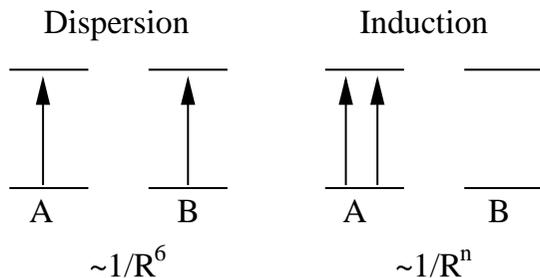


FIG. 5. $E_{pol}^{(2)} = E_{ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)}$, de même pour l'échange.

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.¹¹

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 :

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

$$+ E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)} + E_{ex-disp}^{(20)} \quad (19)$$

Les termes dans équation 19 peuvent être regroupés différemment pour retrouver des termes comme l'induction, déjà présents en Hartree-Fock.

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

où nous avons séparées Hartree-Fock, dispersion "pure" et effets de corrélation intramoléculaire.

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 VIII. Décomposition SAPT en termes simples pour le dimère de NH_3 , en base grande. 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

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 intramoléculeire.

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

Très récemment (2004) un couplage avec la DFT a été proposé avec l’idée que l’interaction intramoléculeire 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 intramoléculeire. Il ne reste de tout SAPT que les termes intermoléculeires, relativement facile à évaluer.

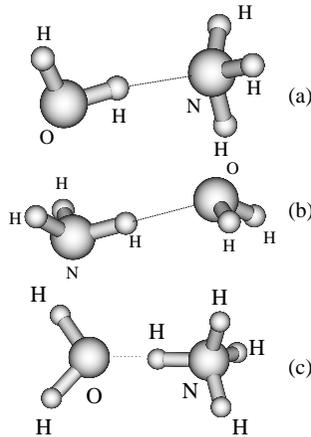


FIG. 6. Trois systèmes de caractères différents : NH₃ donneur + H₂O accepteur, NH₃ accepteur + H₂O donneur, et H₂O avec un ion.

TABLEAU IX. Contributions individuelles à l’énergie d’interaction, en kcal/mole. Les termes d’échange sont donnés entre parenthèses à côté des termes de la série de polarisation. Le terme $E_{disp}^{(30)}$ est négligeable.

	H ₂ O ··· HNH ₂ R _(N···O) = 3.300 Å	HOH ··· NH ₃ 3.000 Å	H ₂ O ··· HNH ₃ ⁺ 2.700 Å
niveau Hartree-Fock			
$E_{Pol}^{(10)}$ ($E_{exch}^{(10)}$)	-3.353 (+2.735)	-10.188 (+8.554)	-24.565 (+16.407)
$E_{ind,resp}^{(20)}$ ($E_{exch-ind,resp}^{(20)}$)	-0.932 (+0.498)	-4.161 (+2.430)	-12.087 (+4.623)
$E_{ind}^{(30)}$ ($E_{ex-ind}^{(30)*}$)	-0.920 (+0.490)	-3.763 (+2.115)	-6.231 (+2.100)
Corrélation			
$E_{disp}^{(20)}$ ($E_{exch-disp}^{(20)}$)	-1.339 (+0.194)	-2.754 (+0.558)	-3.988 (+0.625)
$E_{disp}^{(30)}$	0.025	0.070	0.081
$E_{Pol,resp}^{(12)} + E_{Pol,resp}^{(13)}$	0.078	0.234	1.625
$E_{exch}^{(1)}$ (CCSD)	0.563	1.244	1.408
$E_{ind}^{(22)}$ ($E_{ex-ind}^{(22)*}$)	-0.145 (+0.078)	-0.503 (+0.293)	-1.080 (+0.413)
$E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)}$	-0.213	-0.395	-0.235

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

- 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 A.J.Stone, “The Theory of intermolecular forces”, Oxford University Press, 2000
- ⁹ D.M.Chipman, J.D.Bowman, J.O.Hirschfelder, J.Chem.Phys. **59** (1973) 2830
- ¹⁰ B.Jeziorski, R.Moszynski, K.Szalewicz, Chem.Rev. **94** (1994) 1887
- ¹¹ 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)
- ¹² W.Kutzelnigg, J.Chem.Phys. **73** (1980) 343