

Université Paris VI — Pierre et Marie Curie
UFR de Chimie
Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616

Candidature au titre d'habilitation à diriger des recherches

présentée par

Peter Reinhardt
Maître de Conférences

**Des interactions locales et leur calcul dans des systèmes
quantiques étendus**

Composition du Jury:

Dr. János Ángyán, Université Nancy I
Prof. Rosa Caballol, Université de Tarragona
Prof. Henry Chermette, Université Lyon I (Rapporteur)
Prof. Georg Jansen, Universität Duisburg–Essen (Rapporteur)
Dr. Jean-Paul Malrieu, I.R.S.A.M.C., Toulouse
Prof. Bernard Silvi, Université Paris VI
Dr. Michiel Sprik, University of Cambridge (Rapporteur)

Date de la soutenance : 26 novembre 2004

Table de Matières

I	Evolution des thèmes	6
II	Description des activités de recherche	7
A	Introduction	7
B	La corrélation électronique en orbitales localisées	9
1	Construction des orbitales localisées	10
2	Exemple de brisure de symétrie	13
3	Les méthodes CEPA en orbitales localisées	16
4	La perturbation Epstein-Nesbet et l'étude d'un dimère	20
5	Perspective	30
C	La décompositions des interactions intermoléculaires	31
1	Décompositions utilisant SAPT	31
2	Décomposition de l'énergie de corrélation en utilisant des orbitales localisées	34
3	Théorie Heitler-London et DFT	35
D	Modélisations locales des systèmes ioniques étendus	40
1	Le magnétisme du cristal anti-ferromagnétique CuF_2	40
2	Les surfaces polaires	47
3	La description des surfaces ioniques	48
E	Perspectives pour les calculs Monte Carlo Quantique	63
F	Etat des lieux et perspectives	75
III	Encadrement et enseignement	80
IV	Liste de publications	81
V	Liste de Conférences, Posters et Séminaires	83
VI	Un logiciel de calcul en orbitales localisées	86
A	Plan général	86
B	Dimères	87
C	Multipôles	88
D	Etat actuel	89

RESUME

Dans ce mémoire je présente les possibilités et les limites de l'utilisation des orbitales localisées en chimie théorique. Le travail est divisé en trois parties, presque indépendantes, qui regroupent mes activités de recherche sous le thème général de la corrélation électronique dans les structures étendues. Un bref "interlude" centré sur les interactions intermoléculaires montre une application dérivée de cet axe principal.

La première partie est consacrée directement à la corrélation dans les solides, en présentant les travaux commencés en 1996 (après ma thèse) à Toulouse et poursuivis depuis. Le passage par la construction des orbitales de Wannier semble inévitable dans ce contexte.

Tout en restant dans la logique d'une interaction de configurations (IC) des simples et doubles excitations, on peut inclure des interactions d'ordres supérieurs par un schéma de **perturbation** complété par l'**habillage** de la matrice d'IC, jusqu'au niveau Coupled-Cluster. Même la perturbation au deuxième ordre, peu coûteuse, peut donner des résultats corrects, si on utilise la partition Epstein-Nesbet de l'Hamiltonien en orbitales localisées. Par contre, la dépendance des résultats avec le choix des orbitales rend cette méthode délicate à appliquer. L'exemple des dimères démontrera ces difficultés : à l'aide d'une paire de molécules d'ammoniac (NH_3), différentes variantes avec sommations infinies de diagrammes d'ordres supérieurs de la perturbation Epstein-Nesbet sont présentées et examinées.

L'étude des systèmes dimérisés a permis de regarder la problématique des **interactions à liaison hydrogène**, la décomposition en différentes contributions et leur modélisation par des expressions simples à utiliser dans des simulations de dynamique moléculaire. Certaines contributions de la méthode de référence SAPT (théorie de perturbations à symétrie adaptée) sont très coûteuses. Des décompositions à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique peuvent être utilisées pour les remplacer de façon aussi précise mais plus accessible.

La modélisation locale par des **agrégats dans un environnement adéquat** est une approche alternative pour décrire des interactions dans les systèmes périodiques : c'est cet environnement qui représente le champ électrostatique d'une surface ou d'un solide ionique, et qui influence fortement la répartition des charges dans l'agrégat traité explicitement par la mécanique quantique. Dans le cas du calcul des constantes de couplage magnétique dans CuF_2 (composé anti-ferromagnétique) un entourage standard est utilisé et comparé avec l'approche périodique. En revanche, pour étudier l'adsorption de CO sur une surface de TiO_2 , une nouvelle voie est exploitée. Elle consiste à entourer de multipôles (reproduisant le mieux possible le champ électrostatique de la surface) un agrégat TiO_5^{6-} . Dans les deux cas, magnétisme et adsorption, il s'agit d'interactions locales, mais dans un système étendu.

L'ensemble de ces réflexions conduit au troisième chapitre de ce document, à savoir l'application des **méthodes Monte Carlo Quantique** aux problèmes de chimie théorique. Les orbitales localisées et les modélisations locales incluant un champ effectif du système infini pourraient devenir des outils puissants dans un proche avenir.

Tout au long de ce travail de plusieurs années un logiciel de calcul et d'expérimentation a été créé, en FORTRAN 77, en interaction avec des programmes standards de la chimie théorique. Les différentes possibilités de ce logiciel sont présentées à la fin de ce mémoire.

CV PROFESSIONNEL

Peter Reinhardt,

né à Erlangen (Allemagne), le 11 juin 1965, Nationalité allemande.

- Adresse professionnelle :
Laboratoire de Chimie Théorique
Université Paris VI (Pierre et Marie Curie)
4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05
Tél : 01 44 27 96 57, FAX : 01 44 27 41 17
mail : Peter.Reinhardt@upmc.fr
- 1984 : Abitur (baccalauréat) de l'école allemande aux Pays-Bas (La Haye).
- de 1984 à 1990 : études de physique et de mathématiques à l'université de Bonn, Allemagne.
- 1990 : mémoire de fin d'études (Diplomarbeit) : "Monte-Carlo Simulationen zur Thermischen Desorptionsspektroskopie" (Simulations Monte-Carlo de la Spectroscopie à Désorption Thermique), sous la direction de M. le professeur K. Wandelt à l'institut de Chimie Physique et Théorique de l'université de Bonn. Mention "très bien".
- de 1990 à 1995 : étudiant en thèse à l'institut de Chimie Physique et Théorique de l'université de Bonn, dans le groupe de M. le professeur B. A. Heß.
- 1994, 1995 : deux séjours à l'université de Turin, Italie, pour une collaboration avec le Professeur R. Dovesi et M. Causà.
- 15.9.1995 : soutenance de la thèse "Ab-initio Untersuchungen an Rutilflächen" (Etude ab initio des surfaces de rutile). Mention "très bien".
- de 1996 à 1998 : PostDoc avec une bourse individuelle Marie-Curie de la CEE, pour travailler avec M. le Dr. J.-P. Malrieu sur la corrélation électronique en orbitales localisées, à l'I.R.S.A.M.C. à Toulouse.
- en 1998 : séjour de six mois chez M. le professeur F. Illas à l'université de Barcelone, Espagne.
- été 1998 au 31.8.1999 : PostDoc à l'institut Max-Planck de la Physique des systèmes complexes (directeur : M. le professeur P. Fulde) à Dresde, Allemagne, dans le groupe de Dr. M. Dolg.
- depuis 1.9.1999 : Maître de Conférences à l'université Paris VI (Pierre et Marie Curie), dans le laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616 du CNRS.
- 1.9.2003 – 31.8.2004 : Délégation au CNRS avec un programme de recherche sur les orbitales localisées pour des méthodes Monte-Carlo Quantique (Laboratoire de Chimie Théorique de Paris VI, UMR 7616) et les entourages d'un agrégat par multipôles pour simuler une surface ionique (Laboratoire d'Etude Théorique de Milieux EXtrêmes, Muséum National d'Histoire Naturelle, USM 205 et FRE 2709).

I. EVOLUTION DES THÈMES

Je résume ici mon parcours scientifique et l'évolution de mes thèmes de recherche.

Travail précédant la thèse :

- 1990 : les études de la désorption thermique par méthodes Monte-Carlo sont une première application de potentiels très simplifiés, réduits aux interactions entre atomes voisins, en combinaison avec des méthodes thermodynamiques.
- 1991 : calculs ab-initio pour des systèmes périodiques, relaxation de la surface (110) du rutile, structures de bandes, études de méthodes DFT. Familiarisation avec le programme CRYSTAL et contact avec ses auteurs.
- 1994/95 : étude des surfaces de rutile au niveau Hartree-Fock couplée à une prise en compte de la corrélation électronique par un traitement local. Des modules originaux sont introduits dans le programme CRYSTAL92, pour extraire et modifier des multipôles, puis dans TURBOMOLE pour calculer les intégrales des opérateurs multipolaires entre fonctions gaussiennes.

Travail après la thèse :

- 1996 : à Toulouse j'ai introduit les effets de la corrélation d'une manière rigoureuse dans les calculs de l'énergie de cohésion de solides, par des méthodes CEPA et perturbatives. J'envisage la perturbation Epstein-Nesbet comme alternative aux méthodes CEPA, et je commence à construire un système de programmes d'expérimentation théorique.
- 1998 : à Barcelone je reviens à la modélisation des surfaces par des potentiels simples, de type Born-Mayer, Buckingham ou Lennard-Jones, pour calculer les relaxations d'une surface (0001) de α -Al₂O₃. En même temps j'explore une autre facette de la chimie théorique, le calcul des constantes de couplage magnétiques sur l'exemple de CuF₂.
- 1998 : à Dresde je mets au point les méthodes CEPA pour les solides et les programmes pour des systèmes 1D et 3D, et je termine les travaux sur CuF₂.
- 1999 : nommé Maître de Conférences à Paris, je commence à travailler avec M.Caffarel sur les méthodes Monte Carlo Quantique. Les interactions van der Waals semblent alors un champ d'application intéressant pour les méthodes en orbitales localisées (déjà centrées sur des fragments), et je commence à travailler sur la décomposition de l'énergie avec la méthode SAPT, en séparant l'énergie de corrélation en différentes contributions. Les surfaces polaires restent un défi.
- 2003 : sachant que les méthodes CEPA dans leur approximation diagonale ne sont rien d'autre que l'application de la méthode de perturbation Epstein-Nesbet, j'essaie cette méthode maintenant avec différents habillages.
- 2004 : les travaux sur les interactions de van der Waals m'amènent à revenir sur l'électrostatique classique et à reprogrammer le schéma d'entourage d'un agrégat par des multipôles dans l'optique de fournir un logiciel plus accessible à la communauté.

II. DESCRIPTION DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE

A. Introduction

La chimie théorique a connu un grand succès depuis l'arrivée des moyens de calcul performants qui permettent de résoudre rapidement des systèmes d'équations linéaires de dimensions importantes, jusqu'à quelques milliards de variables. Pour les molécules, les calculs standards offerts par des logiciels simples à utiliser tels que GAUSSIAN ou MOLPRO, ne demandent plus de connaissances en mécanique quantique ni de maîtrise de l'architecture des ordinateurs. Le mot de P. A. M. Dirac¹ ne serait-il donc plus valable : "Les lois fondamentales nécessaires pour le traitement mathématique d'une grande partie de la physique et de toute la chimie sont maintenant complètement connues, et la difficulté ne reste que dans le fait que leurs applications conduisent à des équations trop complexes pour être résolues"?

Il reste pourtant des questions et des champs d'application de la chimie théorique où les résultats ne sont pas obtenus quasi-automatiquement, juste en précisant la méthode et les fonctions de base dans un logiciel presse-bouton. Les outils de la chimie théorique sont très développés pour les molécules isolées. Or ces systèmes sont rarement réalisés dans la nature, il faut les préparer et les observer en laboratoire. Ce fait explique l'intérêt global de la recherche des algorithmes pour décrire la structure et la dynamique des (grandes) biomolécules en incluant la thermodynamique. Il explique également les efforts conceptuels pour réduire les systèmes intéressants à des modèles représentatifs dans des domaines tels que nanostructures, molécules isolées déposées sur des surfaces ou sous-systèmes en interaction de type van der Waals.

On peut aborder ces systèmes "plus réalistes" par des calculs de haute précision sur des petits fragments ou des systèmes périodiques sans défauts ou irrégularités, néanmoins l'application de la mécanique quantique demande toujours des moyens de calcul importants. L'approximation d'un champ moyen est l'étape initiale, et l'introduction de la corrélation électronique au-delà de l'approximation Hartree-Fock (i.e. le champ moyen avec l'hamiltonien non-relativiste) reste un thème de recherche d'actualité. Sans connaître la répartition exacte de la densité des électrons dans un système quantique, corrélation incluse, les lois des interactions électrostatiques classiques et des développements en multipôles restent des approximations trop grossières (voir par exemple Réf. 2), même si ces simplifications avec de bonnes paramétrisations seraient suffisantes pour des modélisations de dynamique ou des interactions à une échelle plus grande.

Il est donc souhaitable de pouvoir étendre directement les méthodes si performantes pour petites molécules aux systèmes plus étendus. L'état solide est particulièrement intéressant pour la théorie avec ses éléments de symétrie et une maille élémentaire de taille relativement peu différente de la taille d'une petite molécule.[†] Dans ce mémoire je présenterai mes activités de recherche correspondant à cette thématique. Le premier chapitre est consacré à la construction d'orbitales localisées orthogonales et leur utilisation pour le calcul de

[†]Le chemin inverse a été pris il n'y a pas longtemps pour certaines des méthodes de fonctionnelle de la densité, développées initialement pour les métaux et les systèmes périodiques, voir les travaux de R. O. Jones, N. Handy, J. Pople, A. Becke, J. P. Perdew et A. Savin.

l'énergie de corrélation dans des systèmes périodiques. La méthode des interactions de configurations doit, dans ce cas, être remplacée par son "homologue" nommé Coupled-Electron Pair Approximation (CEPA-0) pour avoir une croissance correcte avec la taille du système. Une méthode entre ces deux extrêmes, IC et CEPA-0, est le "Full CEPA" ou (SC)²CI de Toulouse, dont l'approximation diagonale — une variante de la perturbation Epstein-Nesbet — est étudiée à l'aide de l'exemple d'un dimère d'ammoniac. A cette étude se joint la présentation d'une expérience numérique avec l'intention de décomposer une interaction intermoléculaire en contributions, soit ayant un sens physique, soit étant faciles à calculer.

Dans le deuxième chapitre consacré aux solides je n'essaie plus de construire la fonction d'onde et l'énergie de corrélation pour le solide entier, mais uniquement pour une région relativement petite, entourée de multipôles. Les orbitales obtenues sont nécessairement locales, et je démontrerai à quel point elles peuvent être représentatives du système étendu.

La troisième partie traite de l'utilisation des orbitales moléculaires localisées pour des calculs Monte-Carlo Quantique. L'utilisation de cette approche de la chimie théorique, bien que relativement rare encore, n'a plus besoin d'une solution analytique de l'équation de Schrödinger. Elle peut profiter d'une description locale de la densité électronique, même si cette densité n'est qu'approximative. Ces défauts introduits par la localisation des orbitales de départ peuvent être compensés suffisamment par la flexibilité donnée par le facteur de Jastrow d'une part, et par exemple de l'approche DMC (Diffusion Monte Carlo) d'autre part.

Pour ne pas brouiller trop ce résumé de mes activités de recherche par des détails techniques, je décris la série de programmes de calcul adaptés aux besoins de cette recherche dans un chapitre à la fin de ce mémoire. Ces programmes ont été rédigés à partir de 1996 et ont constamment évolué depuis; tous les résultats présentés, concernant des orbitales localisées, ont été obtenus avec cette "boîte à outils".

B. La corrélation électronique en orbitales localisées

Depuis longtemps la localisation des orbitales et le calcul de la structure électronique dans les systèmes étendus est un thème de recherche important; il suffit de regarder la longue liste de publications commençant par les calculs Pariser-Parr-Pople, puis plus tard par des méthodes connues sous les noms INDO, ZDO, ZINDO, MNDO, où l'on essaie de réduire le plus possible le calcul des intégrales moléculaires multicentriques. La corrélation électronique peut être ajoutée par exemple par la méthode PCILO³ en développant une matrice d'IC par perturbation en deuxième ordre, dans une base de déterminants construits à l'aide d'orbitales simples : orbitales de cœur, orbitales liantes et anti-liantes et orbitales représentant des paires d'électrons libres.

Avec ou sans localisation des orbitales, l'énergie totale ou de corrélation croît toujours à peu près linéairement avec le nombre d'atomes dans un système. Par contre en orbitales délocalisées le calcul demande des efforts proportionnels au moins au cube du nombre de particules, souvent bien supérieur, c'est-à-dire qu'on tente de "construire des pyramides de plus en plus grandes avec des pierres plus en plus petites", selon une image proposée par J.-P. Malrieu.⁴ Ce n'est que très récemment que les méthodes dites "linear scaling" ont permis de calculer l'énergie de corrélation avec un coût proportionnel au nombre de particules.^{5,6} Le principe est d'introduire des restrictions sur la portée des interactions dans l'espace et de réécrire les équations de perturbation et les algorithmes Coupled-Cluster pour obtenir un schéma calculatoire évitant tout terme à croissance surlinéaire. Un ingrédient essentiel à ces méthodes est la représentation de l'espace occupé par des orbitales localisées, et de l'espace complémentaire des orbitales virtuelles par une base quelconque. Une fois les équations reformulées dans ce cadre, le calcul donne exactement les mêmes énergies qu'un calcul en orbitales canoniques, délocalisées, modulo les approximations introduites.

Un autre chemin est exploité dans les travaux resumés ici : on génère un ensemble d'orbitales localisées et mutuellement orthogonales qui forment l'espace occupé et l'espace virtuel. La corrélation électronique est introduite par des diagrammes de perturbation au deuxième ordre, puis par des sommations infinies de certains diagrammes, en essayant de ne retenir que les interactions les plus importantes. La croissance linéaire de l'énergie de corrélation avec la taille du système en question est ainsi une conséquence directe.

Je présente ici différentes méthodes de constructions d'orbitales, puis la démarche pour le calcul de l'énergie de corrélation, à partir des orbitales localisées et des variantes des interactions des configurations (IC), sous la forme de la théorie des paires d'électrons couplées (Coupled Electron Pair Approximation ou CEPA). Les applications envisagées sont les systèmes étendus, et les méthodes développées ici ont été conçues dans ce but. La réduction au champ d'application traditionnelle de la chimie quantique, les molécules, en découle naturellement.

J'utilise un compromis entre petites molécules et systèmes étendus comme base d'expérience pour comparer les différentes variantes de la perturbation Epstein-Nesbet : des molécules en interaction relativement faible. Les orbitales sont dans ce cas faciles à localiser et à attribuer aux monomères, même avec des grandes bases. La perturbation Epstein-Nesbet présente une approximation extrême des méthodes CEPA en cherchant à inclure le plus de diagrammes de perturbation possibles, en n'utilisant qu'une sélection restreinte d'intégrales moléculaires biélectroniques.

Un calcul Hartree-Fock (ou sans interaction biélectronique explicite : Extended Hückel) fournit généralement des orbitales moléculaires complètement délocalisées, ϕ_i , en diagonalisant l'opérateur de Fock \mathbf{F} avec des valeurs propres ϵ_i ; ces orbitales sont développées sur des orbitales atomiques χ_α locales

$$\phi_i = \sum_{\alpha} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad \text{avec} \quad \mathbf{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad . \quad (1)$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_1, \dots, \sigma_n)$ étant construite par un déterminant en fonction des positions des électrons \vec{r}_i et de leurs spins σ_i (orbitales $\phi_i(\vec{r})$ et fonctions de spin $f(\sigma)$)

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_1, \dots, \sigma_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)f(\sigma_1) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_n)f(\sigma_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{r}_1)f(\sigma_1) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_n)f(\sigma_n) \end{vmatrix} , \quad (2)$$

les orbitales de même spin peuvent être mélangées par une transformation unitaire, i.e. localisées — a posteriori — à l'aide d'une fonctionnelle ou par projection, sans changer cette fonction d'onde, d'après les règles de calcul des déterminants. La recherche des méthodes de localisation soit pour interpréter le sens chimique des orbitales soit pour rendre les calculs de corrélation moins longs amenait au développement de plusieurs voies différentes dont je présenterai une sélection. Parmi des articles de revue plus complets j'en mentionne explicitement deux : l'article de Ph. Millié et al. dans deux volumes consacrés à la problématique de trouver et utiliser des localisations (Réf. 7), et l'article d'A. Ramírez-Solís et R. Hernández-Lamonedá (Réf. 8).

S. F. Boys décrit en 1960 une méthode de localisation,⁹ qui essaie de maximiser la distance moyenne entre les barycentres des orbitales. Dans le même article Boys démontre déjà que la solution obtenue n'est pas toujours unique : il existe par exemple un ensemble continu de solutions pour les orbitales de valence d'une molécule de benzène. Dans une molécule de monoxyde de carbone, trois orbitales de forme "bananoïde" représentent la triple liaison $|\text{C}\equiv\text{O}|$. Par contre, les paires libres d'électrons se localisent comme le prévoit le modèle VSEPR de Gillespie¹⁰ et al., et l'on retrouve des concepts généraux de la chimie. Il y a un petit prix à payer pour localiser : pour déterminer les barycentres des orbitales il faut disposer des intégrales du moment dipolaire $\langle \chi_\alpha | \vec{r} | \chi_\beta \rangle$, en plus des intégrales utilisées pour le calcul Hartree-Fock.

Une autre méthode, dont nous nous servons également par la suite, a été proposée par J. Pipek et P. Mezey.¹¹ Elle vise à minimiser la fragmentation des orbitales sur les différents centres atomiques. Puisque les fragmentations sont l'inverse des populations $p_\alpha = \sum_{\gamma} P_{\alpha\gamma} S_{\gamma\alpha}$ cette localisation n'utilise que la matrice de densité $P_{\alpha\beta} = 2 \sum_{i \in \text{occ.}} c_{\alpha i} c_{\beta i}$ et les intégrales de recouvrement $S_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | \chi_\beta \rangle$. Les deux matrices, S et P , sont d'habitude disponibles et utilisées dans le calcul de la fonction d'onde, ce qui fait qu'il n'y a pas d'intégrales supplémentaires à évaluer. La localisation Pipek-Mezey respecte bien les séparations en orbitales π et σ des liaisons triples, mais elle ne fournit plus des paires libres séparées. En effet dans le cas d'une molécule possédant plusieurs paires libres comme H_2O il n'y a aucune

raison que les paires libres occupent des endroits différents autour du même centre atomique (modulo des éléments de symétrie).

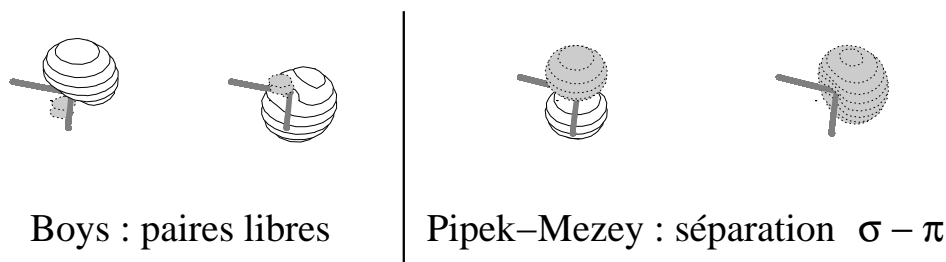


FIG. 1. Les deux orbitales de la molécule H_2O représentant les deux paires libres autour de l'atome d'oxygène.

Les deux méthodes, en partant d'un ensemble d'orbitales canoniques et orthonormées, produisent par des rotations deux à deux des orbitales localisées, également orthonormées.[†]

Une alternative aux méthodes *a posteriori* comme celle de Boys ou Pipek-Mezey est d'inclure la localisation dès la première itération de la solution des équations Hartree-Fock. Ceci est possible par la méthode "Super-CI",¹³ mise au point à Toulouse (Réf. 14 et publication [7],[‡] et indépendamment à Tokyo par T. Sano et O. Matsuoka¹⁵), applicable non seulement à des systèmes moléculaires, mais également aux systèmes périodiques, à condition d'introduire quelques approximations.

Avant de décrire l'approche "Super-CI", nous devons mentionner l'inclusion d'un potentiel de localisation par projection dans la matrice Fock d'un système périodique, proposée par A. Shukla et al.¹⁶ L'idée est d'ajouter à l'opérateur de Fock de la maille élémentaire des projecteurs sous forme de multiplicateurs de Lagrange, qui introduisent la condition d'orthogonalité des orbitales de la maille élémentaire aux orbitales des mailles voisines. En diagonalisant cet opérateur de Fock modifié, on obtient des orbitales "canoniques" de la maille élémentaire, seulement délocalisées à l'intérieur de cette maille. La périodicité est prise en compte, à la fois dans les projecteurs et dans les sommations infinies des intégrales de Coulomb et d'échange lors de la construction de l'opérateur de Fock. Les applications publiées concernent le trans-polyacétyle (1D) et LiF et LiH (3D).¹⁷

Revenons à la méthode "Super-CI", qui introduit une voie alternative de construction des orbitales localisées sans passage par les fonctions de Bloch : l'idée centrale est de baisser l'énergie totale d'un déterminant donné par une interaction de configurations dans l'espace des configurations mono-excitées et de construire un schéma d'itération par deux approximations :

[†]Une généralisation de la méthode de Boys est élaborée par S. Liu et al.¹² en levant cette contrainte d'orthonormalité.

[‡]Les références entre crochets [] sont détaillées dans la partie IV : Publications et ne figurent pas dans la liste des références à la fin de l'exposé des travaux.

- le développement sur les déterminants $\Psi = \Phi_0 + \sum_{i,a} c_i^a \Phi_i^a$ est approché au premier ordre par une correction des orbitales moléculaires avec les coefficients de l'IC :

$$\tilde{\phi}_i = \phi_i + \sum_a c_i^a \phi_a ; \quad \tilde{\phi}_a = \phi_a - \sum_i c_i^a \phi_i \quad (3)$$

ϕ_i représente une orbitale occupée (ou “trou”) et ϕ_a une orbitale virtuelle (ou “particule”).

- les intégrales biélectroniques autres que celles intervenant dans l'opérateur de Fock sont négligées.

La première approximation assure que l'on reste dans la recherche d'une solution Hartree-Fock en corrigeant les orbitales itération par itération jusqu'à ce que les corrections apportées par l'IC des mono-excitations soient négligeables. Ce critère de convergence exploite le théorème de Brillouin, stipulant que seul un déterminant Hartree-Fock n'a pas d'interaction avec ses configurations mono-excitées.

La deuxième approximation permet de rendre le calcul aussi efficace qu'une diagonalisation directe de l'opérateur de Fock, mais avec la possibilité d'obtenir directement des orbitales localisées à partir d'un jeu d'orbitales localisées approchées. Si par exemple les orbitales de départ sont issues d'un calcul en base minimale ou construites “a priori”, la solution obtenue à la fin des itérations conserve le plus possible leur caractère initial. Un avantage supplémentaire tient à ce que la procédure peut être facilement appliquée aux systèmes étendus, en cherchant des orbitales moléculaires centrées dans une maille élémentaire, avec des queues décroissantes sur les mailles voisines. Dans les *molécules*, l'orthogonalité entre orbitales occupées et orbitales virtuelles est assurée dès le départ, parce que les corrections $\tilde{\phi}_i = \phi_i + \sum_a c_{ia} \phi_a$ pour les occupées et $\tilde{\phi}_a = \phi_a - \sum_i c_{ia} \phi_i$ pour les virtuelles laissent les deux espaces bien séparés. Par contre, dans un système étendu avec les orbitales localisées dans des mailles \vec{g} , soit l'orthogonalité soit la symétrie translationnelle sont détruites par la génération simultanée des nouveaux coefficients des orbitales occupées et virtuelles :

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_i^{\vec{g}} &= \phi_i^{\vec{g}} + \sum_{a, \vec{a}} c_{i\vec{a}}^{\vec{a}-\vec{g}} \phi_a^{\vec{a}} \\ \tilde{\phi}_a^{\vec{a}} &= \phi_a^{\vec{a}} - \sum_{i, \vec{g}} c_{i\vec{a}}^{\vec{a}-\vec{g}} \phi_i^{\vec{g}} = \phi_a^{\vec{a}} - \sum_{i, \vec{g}} c_{i\vec{a}}^{\vec{g}} \phi_i^{-\vec{a}-\vec{g}} = \phi_a^{\vec{a}} - \sum_{i, \vec{g}} c_{i\vec{a}}^{\vec{g}} \phi_i^{\vec{a}-(\vec{g}+2\vec{a})} \end{aligned} \quad (4)$$

Pour conserver la symétrie translationnelle il faut considérer uniquement les coefficients des fonctions de base de la maille d'origine $\tilde{\phi}_a^{\vec{a}} = \phi_a^{\vec{a}} - \sum_i c_{i\vec{a}}^{\vec{0}} \phi_i^{\vec{0}}$ et orthogonaliser les orbitales à chaque itération. L'orthogonalisation est effectuée par un processus itératif, utilisant le développement en série de la matrice $\mathbf{S}^{-1/2} \approx \mathbf{1} - \frac{1}{2}\mathbf{S} + \frac{3}{8}\mathbf{S}^2 + \dots$. Le calcul direct par inversion est impossible parce que \mathbf{S} est d'ordre infini.

Avant d'aborder le problème de la corrélation dans les systèmes périodiques tridimensionnels infinis, il me semblait plus raisonnable de développer les méthodes de corrélation dans des molécules périodiques unidimensionnelles et limitées dans l'espace. Les conditions aux limites cycliques (ou de Born-von Karmann) utilisées dans tous les calculs périodiques infinis doivent être également satisfaites par des chaînes fermées en anneaux, même de petite taille. Un atome aussi peut être vu comme un anneau, moins trivialement un dimère. Une

fois les méthodes établies pour ces applications, la généralisation aux systèmes infinis semble directe, puisqu'on peut toujours énumérer les mailles d'un réseau infini, partant d'une maille de référence. Le passage d'un anneau à un système tridimensionnel infini se fait en changeant le nombre et les indices des mailles voisines de la maille de référence.

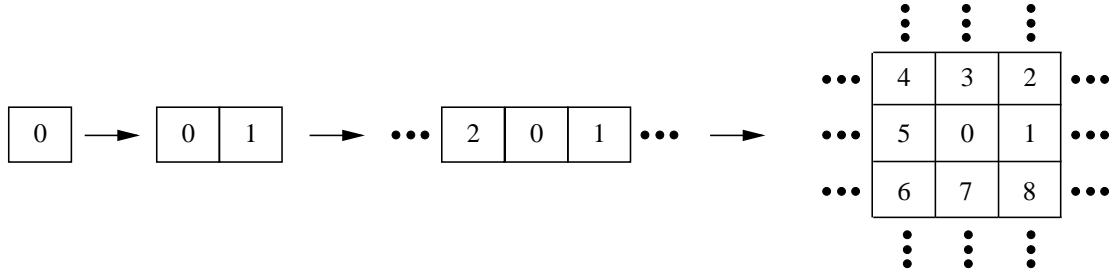


FIG. 2. Passage d'un atome vers un système multidimensionnel en changeant le voisinage de la maille de référence $\mathbf{0}$.

Le jeu d'orbitales centré sur la maille de référence détermine alors toutes les orbitales moléculaires du système périodique, les coefficients de développement sur les orbitales atomiques portant de plus un indice de maille \vec{g} :

$$\phi_i = \sum_{\alpha\vec{g}} c_{\alpha i}^{\vec{g}} \chi_{\alpha}^{\vec{g}} \quad \text{avec} \quad \phi_i^{\vec{n}} = \sum_{\alpha\vec{g}} c_{\alpha i}^{\vec{g}} \chi_{\alpha}^{\vec{g}+\vec{n}} \quad . \quad (5)$$

En introduisant des rayons de coupure dans les indices \vec{g} et dans les éléments de la matrice Fock, ainsi que dans la matrice d'IC dont on veut déterminer la valeur propre la plus basse, les itérations sont effectuées avec les étapes suivantes :

- orthogonalisation des orbitales occupées entre elles, occupées et virtuelles, et virtuelles entre elles,
- construction de la matrice Fock,
- construction et détermination de la valeur propre la plus basse de la matrice d'IC des mono-excitées.
- correction des orbitales moléculaires par les coefficients du vecteur propre de l'IC (éq. 3).

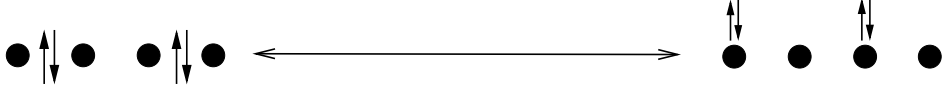
On obtient ainsi une solution Hartree-Fock. Pour les systèmes infinis, la construction de la matrice Fock nécessite des sommes infinies — implémentées par exemple dans le programme CRYSTAL.¹⁹ Les autres étapes impliquent des routines d'algèbre linéaire standard ou de diagonalisation itérative par la méthode de Davidson.²⁰

2. Exemple de brisure de symétrie

Il faut préciser que je ne considère que des systèmes à couches fermées, pour éviter les difficultés dues aux différents couplages de spins célibataires. Pour un anneau d'atomes d'hydrogène équidistants comme exemple d'étude, il est possible de définir une maille

élémentaire en regroupant deux noyaux avec leurs électrons. Nous utilisons une base minimale d'une fonction atomique $1s$ par atome.[†]

Il y a deux possibilités de choix d'orbitales de départ : les deux électrons sont soit sur la liaison à l'intérieur de la maille élémentaire, soit sur l'un des atomes de la maille (alternance entre des ions H^+ et H^-). Dans les deux cas, les itérations par l'IC des monoexcités produisent une fonction d'onde Hartree-Fock d'une symétrie réduite, qui garde le caractère des orbitales initiales (publication [11]). Pour construire une solution avec la symétrie correcte il faut superposer une solution avec son équivalent centré sur l'atome voisin. Les trois solutions différentes correspondent à des structures différentes de la matrice de la densité, dont je montre un morceau comprenant deux mailles à deux atomes :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} a & b & & \\ b & a & & \\ & & a & b \\ & & b & a \end{pmatrix}}_{\text{centré sur une liaison}} \longleftrightarrow \underbrace{\begin{pmatrix} a & b & & \\ b & a & b & \\ & b & a & b \\ & & b & a \end{pmatrix}}_{\text{symétrie complète}} \longleftrightarrow \underbrace{\begin{pmatrix} a & b & & \\ b & c & & \\ & & a & b \\ & & b & c \end{pmatrix}}_{\text{centré sur un atome}} \quad (6)$$


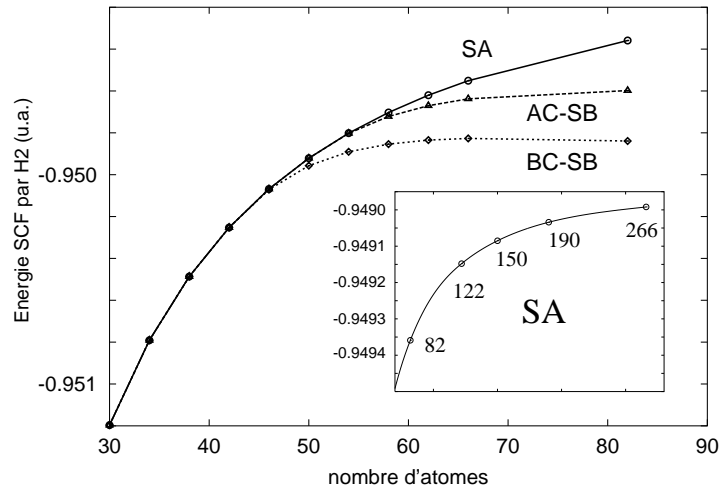


FIG. 3. Energie des trois solutions Hartree-Fock pour des anneaux d'atomes d'hydrogène en base minimale. SA est la solution symétrique, avec un électron par atome, et AC-SB et BC-SB sont des solutions à symétrie brisée, avec deux électrons centrés sur un atome (atom centered symmetry broken) ou sur une liaison sur deux (bond centered symmetry-broken). D'après la publication [11].

[†]La distance interatomique de 0.7474 \AA correspond au minimum de l'énergie Hartree-Fock dans la base minimale pour la molécule H_2 .

Les deux solutions Hartree-Fock à symétrie brisée ont des énergies plus basses que la solution représentant la symétrie de la molécule. L'effet ne se manifeste qu'à partir d'une certaine taille; pour des petits anneaux les trois points de départ amènent au même résultat.[‡]

Nous voyons ainsi que l'approche choisie pour résoudre les équations Hartree-Fock nous laisse la liberté d'obtenir des solutions dont la nature peut être anticipée; nous ne sommes pas forcés dans l'une ou dans l'autre solution par la procédure.

La brisure de symétrie est un artefact de la méthode Hartree-Fock due à la non-linéarité des équations. Pour obtenir un état fondamental de la symétrie de la molécule, il faut considérer la corrélation électronique, c'est-à-dire aller au-delà de l'approximation Hartree-Fock. Mais même la perturbation au quatrième ordre (MP4) ou la sommation infinie des diagrammes de perturbation des diexcités (LCCD ou CEPA-0) ne suffisent pas à retrouver une solution unique.[§]

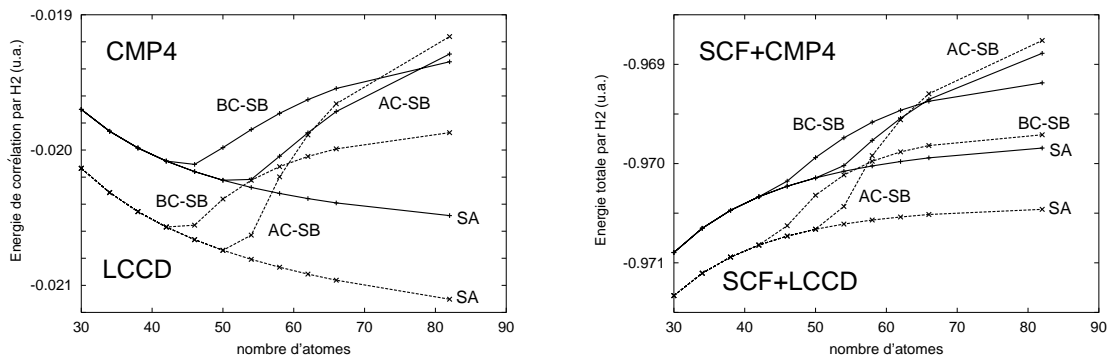


FIG. 4. L'énergie de corrélation (gauche) et l'énergie totale pour les trois solutions Hartree-Fock différentes, d'après la publication [11]. Le calcul des énergies est fait en orbitales canoniques. Même si l'énergie Hartree-Fock ne diffère que peu pour H_{42} ou H_{46} entre les différentes solutions (voir Fig. 3), l'énergie de corrélation peut avoir des variations plus importantes.

Les méthodes Monte Carlo peuvent donner une nouvelle ouverture vers ce genre de problématiques, puisqu'à partir d'une fonction d'onde approximative la variante Diffusion Monte Carlo (DMC) est en principe capable d'extraire la fonction d'onde de l'état fondamental et son énergie totale avec grande précision. La source principale d'erreurs systématiques est la position des nœuds (endroits dans l'espace $\{\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n\}$, où la fonction d'onde est égale à zéro) de la fonction d'onde de départ. Avec les trois solutions Hartree-Fock différentes, nous aurions une estimation de l'erreur liée à la contrainte d'utiliser des nœuds (fixés a priori) de la fonction d'onde de départ pour la simulation DMC.

Un autre exemple de brisures de symétrie, cette fois plus réaliste que celui observé dans les systèmes fictifs tels que des anneaux d'hydrogène, sont les modifications tridimensionnelles

[‡]Les brisures de symétrie ainsi que des conditions de stabilité ont été formulées par Thouless²¹ et détaillé par Paldus et Cizek dans une série d'articles dans les années 1970.²²

[§]Nous n'avons pas encore besoin d'une approche spécifique à la corrélation dans les solides, un calcul en orbitales canoniques par un programme standard suffit.

du phosphore, où dans une structure cubique les trois électrons de valence de chaque atome s'apparient pour former des solides déformés et isolants (phosphore violet de Hittorf ou phosphore noir), ou bien se délocalisent pour former la structure électronique du phosphore métallique dans une structure cubique.

Dans les publications [6], [7] et [11] la construction des orbitales localisées est décrite en détail, pour des anneaux d'hydrogène, métallique et moléculaire, des anneaux d'atomes de béryllium et des hydrocarbures cycliques simples. Des applications à des systèmes réellement étendus ont été présentées dans la publication [14].

3. Les méthodes CEPA en orbitales localisées

Une fois un jeu d'orbitales orthogonales et localisées disponible, nous pouvons envisager le calcul de l'énergie de corrélation en exploitant la périodicité du système périodique. Nous allons construire la matrice de l'hamiltonien dans la base des déterminants, pour la maille élémentaire, et formuler ensuite un système d'équations linéaires correspondant à une Interaction de Configurations mono- et diexcitées. En notant "0" le déterminant Hartree-Fock de référence et "1" l'ensemble des déterminants excités, les équations aux valeurs propres de l'IC pour un système général s'écrivent

$$\begin{pmatrix} 0 & H_{01} \\ H_{01}^\dagger & H_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = E_{\text{Corr}} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} . \quad (7)$$

En introduisant les indices de mailles et en exploitant la symétrie translationnelle (par exemple pour des déterminants diexcités)

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_{i\vec{0} j\vec{j}}^{a\vec{a} b\vec{b}} \rangle &= \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_{i\vec{n} j\vec{j}+\vec{n}}^{a\vec{a}+\vec{n} b\vec{b}+\vec{n}} \rangle \rightarrow H_{01}^0 \\ \langle \Phi_{i\vec{0} j\vec{j}}^{a\vec{a} b\vec{b}} | \mathbf{H} | \Phi_{k\vec{k} l\vec{l}}^{c\vec{c} d\vec{d}} \rangle &= \langle \Phi_{i\vec{n} j\vec{j}+\vec{n}}^{a\vec{a}+\vec{n} b\vec{b}+\vec{n}} | \mathbf{H} | \Phi_{k\vec{k}+\vec{n} l\vec{l}+\vec{n}}^{c\vec{c}+\vec{n} d\vec{d}+\vec{n}} \rangle \rightarrow H_{01}^k \\ c_{i\vec{0} j\vec{j}}^{a\vec{a} b\vec{b}} &= c_{i\vec{n} j\vec{j}+\vec{n}}^{a\vec{a}+\vec{n} b\vec{b}+\vec{n}} \rightarrow c_1 \end{aligned} \quad (8)$$

nous avons ensuite

$$\begin{pmatrix} 0 & H_{01} & H_{01} & H_{01} & \cdots \\ H_{01}^\dagger & H_{11}^0 & H_{11}^1 & H_{11}^2 & \cdots \\ H_{01}^\dagger & H_{11}^{(-1)} & H_{11}^0 & H_{11}^1 & \cdots \\ H_{01}^\dagger & \vdots & \vdots & H_{11}^0 & \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_1 \\ c_1 \\ \vdots \end{pmatrix} = E_{\text{Corr}} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_1 \\ c_1 \\ \vdots \end{pmatrix} , \quad (9)$$

ce qui peut se mettre dans le cas d'un anneau de N mailles élémentaires sous la forme du système réduit :

$$\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{N}H_{01} \\ \sqrt{N}H_{01}^\dagger & H_{11}^0 + H_{11}^1 + \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ \sqrt{N}c_1 \end{pmatrix} = E_{\text{Corr}} \begin{pmatrix} c_0 \\ \sqrt{N}c_1 \end{pmatrix} . \quad (10)$$

Il est intéressant d'ajouter des termes $\Delta_1 + E_{\text{corr}}$ aux éléments diagonaux $H_{11}^0 = \langle \Phi_1^0 | \mathbf{H} | \Phi_1^0 \rangle$ de la matrice (Eq. 9), ce qui permet de réécrire le système d'équations aux valeurs propres sous la forme d'un système linéaire

$$\begin{aligned} H_{01} c_1 &= \frac{E_{\text{Corr}}}{N} \\ H_{01}^\dagger + (H_{11}^0 + H_{11}^1 + \dots + \Delta_1) c_1 &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

avec une matrice “habillée” par Δ_1 en ne faisant intervenir que *l'énergie de corrélation par maille*, défini par la première équation de (11). Les coefficients c_1 sont déterminés par les autres équations de (11). En utilisant l'habillage $\Delta_1 = -E_{\text{Corr}}$, les équations de l'IC (éq. 10) reapparaissent.

Sans habillage (i.e. $\Delta_1 = 0$) on obtient les équations CEPA-0, pour des systèmes périodiques dérivées en 1995 par K. Fink et V. Staemmler.²³ La théorie des hamiltoniens intermédiaires développée à Toulouse²⁴ amène à d'autres habillages, qui permettent de retrouver successivement les différentes méthodes CEPA (CEPA-2 et CEPA-3) jusqu'au (SC)²CI (“Self-Consistent Size Consistent CISD” ou “Full CEPA”) de la Référence 25. Dans ces cas des déterminants quadriexcités (et au-delà) sont inclus implicitement dans le calcul de l'énergie de corrélation comme (multiples) produits de coefficients de déterminants diexcités avec des éléments de la matrice \mathbf{H} calculés auparavant :

$$\langle \Phi_{ij}^{\text{ab}} | \mathbf{H} | \Phi_{ijkl}^{\text{abcd}} \rangle c_{ij}^{\text{ab}} \cdot c_{kl}^{\text{cd}} = \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_{kl}^{\text{cd}} \rangle c_{ij}^{\text{ab}} \cdot c_{kl}^{\text{cd}} = \Delta_{ij}^{\text{ab}} c_{ij}^{\text{ab}} \quad (12)$$

définissant ainsi l'habillage Δ_{ij}^{ab} de l'élément diagonal correspondant au déterminant Φ_{ij}^{ab} . En général ces produits de déterminants diexcités sont des diagrammes non-liés, détruisant la croissance correcte de l'énergie avec la taille du système (size consistence). Or des diagrammes avec au moins un indice parmi i, j, a ou b répété dans k, l, c, et d peuvent être connectés différemment, et on obtient des diagrammes quadriexcités liés, à retenir dans la somme infinie des diagrammes de perturbation,²⁷ qui n'inclut par construction que des diagrammes liés.

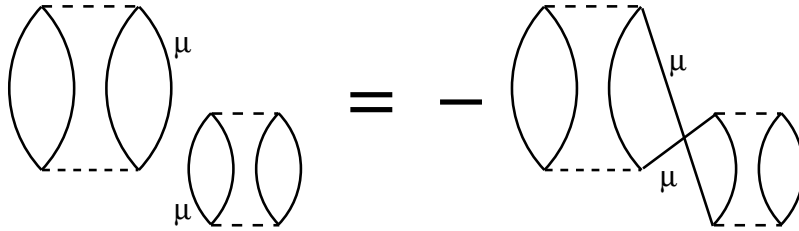


FIG. 5. Une configuration quadriexcitée non-lié devient une configuration quadriexcitée liée, à condition qu'un indice (μ dans ce cas) soit répété. Ces diagrammes sont appelés “Exclusion Principle Violating diagrams” (EPV).

Pour l'IC des configurations mono- et diexcitées, le point de départ par éq. 7, tous les produits de coefficients de déterminants diexcités $c_{ij}^{ab} \cdot c_{kl}^{cd}$ sont retenus sur la diagonale par l'habillage par $\Delta_{ij}^{ab} = -E_{\text{Corr}} = -\sum_{kled} c_{kl}^{cd} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle$, EPV ou pas, et donc la méthode n'est pas "size consistent" en incluant également des diagrammes non-liés.

Pour faire le lien correctement entre l'IC des déterminants diexcités et les compensations par des déterminants quadriexcités il faut une étape supplémentaire, correspondant à la réduction d'indices de l'équation 12. Un diagramme de deux diexcités non-liés de l'IC (modulo le dénominateur $E(I) - E(0)$ du déterminant I à habiller) peut être exprimé comme la somme de deux diagrammes quadriexcités non-liés en utilisant l'identité

$$\frac{1}{AB} = \frac{1}{A(A+B)} + \frac{1}{B(A+B)}$$

pour les dénominateurs d'énergies Møller-Plesset. Avec la recombinaison différente de la figure 5 nous obtenons à partir des diagrammes "EPV" non-liés de l'IC des diagrammes parfaitement liés et à inclure dans la série de perturbations.

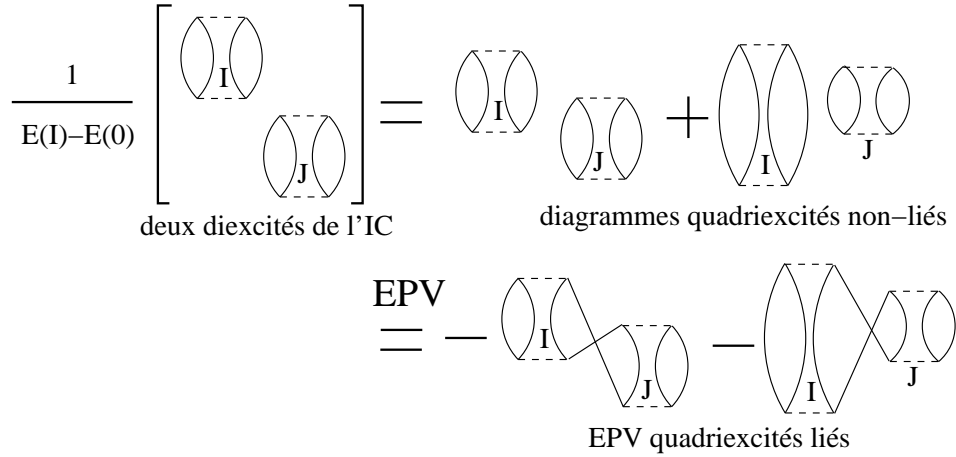


FIG. 6. Diagrammes de l'IC des diexcités amènent à des diagrammes quadriexcités. La deuxième ligne est valable pour une répétition d'au moins un indice dans les excitations I et J.

La preuve au deuxième ordre de perturbation peut être donnée si l'on regarde le problème deux par deux concernant le déterminant I , habillé par le déterminant J (nous mettons $H'_{II} = H_{II} - E_0$) :

$$\begin{aligned} E_{\text{Corr}} &= H_{0I} c_I \quad \text{et} \quad H_{0I} + (H'_{II} + \Delta_I) c_I = 0 \\ E_{\text{Corr}} &= H_{0I} c_I = -H_{0I} \cdot \frac{H_{0I}}{H'_{II} + \Delta_I} = -H_{0I} \cdot \frac{H_{0I}}{H'_{II} \left(1 + \frac{\Delta_I}{H'_{II}}\right)} \\ &= \frac{H_{0I}^2}{H'_{II}} \left(1 - \frac{\Delta_I}{H'_{II}} + \frac{\Delta_I^2}{(H'_{II})^2} - \dots\right) \end{aligned} \quad (13)$$

Avec l'habillage $\Delta_I = -c_j \cdot H_{0J} = -H_{0J}^2/H'_{JJ}$ nous obtenons alors en ne prenant que le premier terme de la série géométrique

$$\frac{H_{0I}^2 \Delta_I}{H'_{II} H'_{II}} = -\frac{H_{0I}^2 H_{0J}^2}{H'_{II}} \frac{1}{H'_{JJ} H'_{II}} = -\frac{H_{0I}^2 H_{0J}^2}{H'_{II}} \left[\frac{1}{H'_{JJ} H'_{I+J,I+J}} + \frac{1}{H'_{II} H'_{I+J,I+J}} \right] \quad (14)$$

L'habillage amène aux diagrammes quadriexcités non-liés qui peuvent être dessinés comme des diagrammes liés pour des EPV (figure 6, deuxième ligne). La série géométrique complète donne ensuite la sommation infinie en diagrammes EPV.

La même logique d'habillage diagonal permet d'accéder à d'autres variantes du calcul de la corrélation, basées sur la matrice de l'hamiltonien, telles que ACPF, AQCC et CCSD.²⁶ Les habillages différents sont donnés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I. Différents habillages Δ_{ij}^{ab} qui introduisent les variantes des CEPA par la logique d'un CEPA-0. Pour CEPA-2 les déterminants quadriexcités (EPV) sont explicitement donnés pour montrer la réduction à des éléments de matrice déjà calculés. Les tables "e" (d'après la Référence 28) sont introduites, permettant d'effectuer les sommations préalablement en réduisant les 6 indices i, j, a, b, c, d dans ce cas en un tableau à deux indices i et j. Les indices i, j, k, l désignent les orbitales occupées (trous) et les indices a, b, c, d des orbitales virtuelles (particules).

CEPA-0	0
CEPA-2	$-\sum_{cd} \langle \Phi_{ij}^{ab} \mathbf{H} \Phi_{ij}^{abcd} \rangle c_{ij}^{cd} = -\sum_{cd} \langle \Phi_0 \mathbf{H} \Phi_{ij}^{cd} \rangle c_{ij}^{cd} = -e(i,j)$
CEPA-3	$-\sum_{kcd} \langle \Phi_0 \mathbf{H} \Phi_{ik}^{cd} \rangle c_{ik}^{cd} - \sum_{kcd} \langle \Phi_0 \mathbf{H} \Phi_{kj}^{cd} \rangle c_{kj}^{cd} + \sum_{cd} \langle \Phi_0 \mathbf{H} \Phi_{ij}^{cd} \rangle c_{ij}^{cd} = -e(i) - e(j) + e(i,j)$
(SC) ² CI	$-\sum_{\text{EPV}(i,j,a,b)} \langle \Phi_0 \mathbf{H} \Phi_{kl}^{cd} \rangle c_{kl}^{cd}$

TABLEAU II. Quelques autres méthodes de corrélation accessibles par le même schéma d'habillage. N_e et N_v sont le nombre total d'électrons et d'orbitales virtuelles, et n_e et n_v les mêmes quantités par maille élémentaire. N est le nombre de mailles dans le système. Des limites pour $N \rightarrow \infty$ existent pour les méthodes AQCC et AQCC-v.

CISD	$-E_{\text{Corr}}$
ACPF	$-\frac{2}{n_e} (E_{\text{Corr}}/N)$
AQCC	$-E_{\text{Corr}} \left(1 - \frac{(N_e-2)(N_e-3)}{N_e(N_e-1)} \right) \longrightarrow -\frac{4}{n} (E_{\text{Corr}}/N)$
AQCC-v	$-E_{\text{Corr}} \left(1 - \frac{(N_e-2)(N_e-3)}{N_e(N_e-1)} \frac{(N_v-2)(N_v-3)}{N_v(N_v-1)} \right) \longrightarrow -\frac{4}{n} (E_{\text{Corr}}/N) \left(1 + \frac{n}{2n_v} \right)$
	N_e, n_e : électrons; N_v, n_v : orbitales virtuelles

Le fait que l'expression de l'habillage repose sur des éléments de matrice calculés auparavant, rend les méthodes CEPA particulièrement intéressantes : on somme à l'infini des séries de diagrammes de perturbation d'ordre et de degré d'excitation élevé, dans lesquelles se trouvent des indices d'orbitales en commun. Ceci n'introduit que des diagrammes liés et utilisables pour des systèmes périodiques avec une croissance correcte avec la taille du système. L'habillage par le (SC)²CI ou Full CEPA inclut la totalité de ces diagrammes à construire sans évaluation nouvelle d'éléments de \mathbf{H} . En étant capables de résoudre les équations CEPA-0, nous pouvons inclure alors avec peu d'effort supplémentaire une grande partie de la corrélation électronique issue des diagrammes EPV liés.

Deux remarques importantes :

1. La seule méthode variationnelle reste l'IC des configurations mono- et diexcitées. Cette méthode ainsi que CEPA-0 donnent des fonctions d'onde explicites, puisqu'elles n'impliquent que des déterminants diexcités. Les autres méthodes introduisent des excitations supérieures implicitement dans l'expression de l'énergie de corrélation, mais pas pour déterminer leurs coefficients dans la fonction d'onde.
2. Les habillages et surtout les pré-sommations ne sont possibles qu'en travaillant avec des orbitales orthogonales. Sinon, l'égalité $\langle \Phi_{ij}^{ab} | \mathbf{H} | \Phi_{ij}^{abcd} \rangle = \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_{ij}^{cd} \rangle$ n'est plus valable et il faut calculer explicitement les éléments de matrice un par un.

La publication [14] décrit les différents habillages et présente des applications aux anneaux d'hydrogène et de LiH, ainsi qu'à un cristal tridimensionnel de béryllium dans une structure cubique simple. Dans le cas de l'hydrogène les habillages par l'ACPF reproduisent presque un calcul d'IC complet. Cependant dans le calcul du cristal infini de Be nous avons montré que les queues des orbitales, mêmes occupées, sont relativement étendues, même pour ce système à couches fermées et dans une base relativement petite.

Il est donc possible de calculer l'énergie de corrélation d'un solide, à condition de disposer d'orbitales localisées, et orthogonales. Mais les applications sont très exigeantes en temps de calcul, et il sera souhaitable de pouvoir exploiter la symétrie du solide au-delà de la symétrie translationnelle.

Récemment, la localisation de Boys a connu une véritable renaissance dans la communauté des physiciens grâce à l'article de N. Marzari et D. Vanderbilt,²⁹ où cette localisation est appliquée aux systèmes périodiques. De même, les groupes travaillant avec des développements en ondes planes, sont intéressés par des jeux d'orbitales moléculaires transférables d'un système à un autre, comme lorsque dans les calculs de type Hückel on identifie des liaisons C-H, C-C et C=C des hydrocarbures. Actuellement, l'équipe de Turin incorpore la localisation de Boys/Marzari-Vanderbilt dans la nouvelle version de CRYSTAL afin de traiter la corrélation, à l'aide d'orbitales virtuelles non-orthogonales.⁵

4. La perturbation Epstein-Nesbet et l'étude d'un dimère

La théorie des perturbations fournit une alternative économique aux calculs basés sur la diagonalisation ou sur l'habillage de la matrice hamiltonienne entière. En ne considérant que la diagonale et la première ligne/colonne de la matrice complète de l'Hamiltonien, on obtient la perturbation Epstein-Nesbet au second ordre sans effort supplémentaire, et toute

une gamme de variations s’ouvre avec des habillages différents du chapitre précédent. Nous voyons également que nous n’avons besoin que des intégrales $(ia|jb)$ au lieu de toutes les intégrales moléculaires possibles, notamment nous pouvons ignorer les intégrales sur quatre orbitales virtuelles $(abcd)$, puisque les habillages sont calculés à partir des éléments $\langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle = (ia|jb) - (ib|ja) \delta_{\sigma_i \sigma_j}$.

Ce chapitre n’est pas seulement consacré à la recherche et la mise en place d’une procédure de perturbation performante, mais également à discuter les limites et les caractéristiques des différents types de localisation. Puisque ces calculs sur un solide tridimensionnel sont relativement lourds, comme nous l’avons montré avec CEPA-0, les anneaux ou même les dimères nous ont semblé des systèmes accessibles et représentatifs.

Les dimères en interaction posent un défi supplémentaire : les interactions entre molécules à couches fermées, sans liaison chimique, sont en général faibles, proche de la précision numérique du calcul. L’utilisation des méthodes de type “supermolécule”, qui consiste à calculer l’énergie d’interaction en soustrayant de l’énergie totale du dimère celles des monomères, nécessite de tenir compte en plus de la correction de l’erreur de superposition de base (BSSE).

Nous présentons alors l’exemple de ce chapitre : le dimère de NH_3 dans des bases optimisées pour des calculs d’interactions intermoléculaires³¹, utilisées dans l’article [16]. La figure donne une idée générale de la performance des différentes méthodes de calcul de l’énergie d’interaction, montrant une précision de ± 5 pm pour la longueur de liaison et de ± 0.2 mH (env. 0.15 kcal/mol) à envisager.

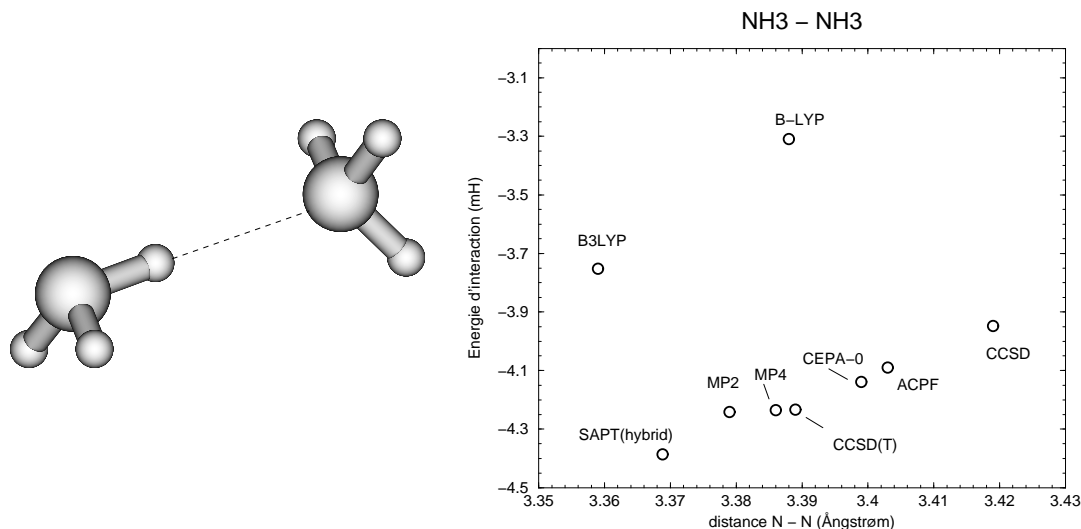


FIG. 7. Energie d’interaction du dimère d’ammoniac. La symétrie est C_s avec des distances N-H de 1.017 Å, un angle intramolécule H-N-H de 107.81° et un angle intermolécule N-H-N de 180°. Le tableau montre les minima obtenus par des méthodes de calcul différentes. SAPT, détaillé dans le chapitre suivant, est spécifiquement conçu pour les interactions intermoléculaires, tandis que les autres méthodes sont des méthodes supermoléculaires. B-LYP et B3LYP viennent de la théorie de la fonctionnelle de la densité, et les autres du domaine de la chimie théorique traditionnelle. 1 H = 1 a.u. = 627.51 kcal/mol.

Avant de montrer le calcul de l'énergie d'interaction nous introduisons les différentes variantes de la perturbation Epstein-Nesbet, en ne partant plus des méthodes CEPA comme il l'était indiqué au début de ce chapitre, mais en les construisant successivement à partir de la théorie des perturbations dans sa forme diagrammatique.

L'hamiltonien \mathbf{H} est séparé en une partie \mathbf{H}_0 , dont la solution est connue, et la perturbation \mathbf{V} . Le choix Møller-Plesset³², le plus simple dans le contexte ici, est de prendre $\mathbf{H}_0^{MP} = \sum_{\mu} \mathbf{F}_{\mu\mu} a_{\mu}^{\dagger} a_{\mu}$, l'opérateur mono-électronique de la solution Hartree-Fock connue. Avec cet opérateur l'énergie totale en premier ordre est l'énergie Hartree-Fock, et la corrélation en deuxième ordre est représentée par deux diagrammes génériques,

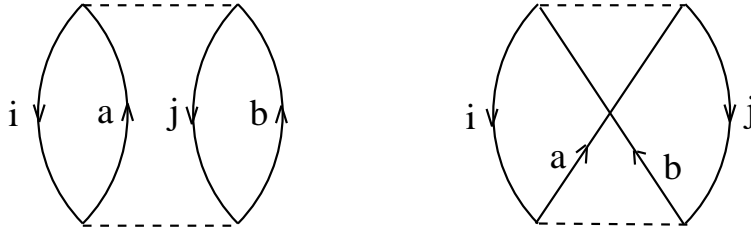


FIG. 8. Représentation diagrammatique de l'énergie MP2.

à évaluer selon les règles de Goldstone.^{33,34} Pour des systèmes à couches fermées la sommation sur des différentes combinaisons des spins des orbitales i , j , a et b peut être exécutée, donnant ainsi une formule simple :

$$E_{Corr}(MP2) = \sum_{ijab} \frac{(ia|jb)^2 + (ib|ja)^2 - (ia|jb)(ib|ja)}{F_{ii} + F_{jj} - F_{aa} - F_{bb}} \quad (15)$$

En orbitales canoniques les diagrammes ne sont constitués que des interactions biélectroniques et d'indices uniques, puisque les interactions monoélectroniques diagonales par l'opérateur de Fock sont incluses dans \mathbf{H}_0 et celles qui peuvent changer *un* indice sur une ligne de propagation sont strictement nulles. En orbitales localisées ce deuxième point n'est plus valable : il peut bien y avoir des changements d'indices sur les lignes de propagation via des interactions par des éléments non-diagonaux de \mathbf{F} . Ceci indique un des problèmes de la théorie de perturbations en orbitales localisées : les résultats sont dépendants de la localisation choisie.[†] Deux solutions sont à envisager.

Soit on garde tous les éléments de \mathbf{F} dans \mathbf{H}_0 , alors le dénominateur $\langle \Phi_I | \mathbf{H}_0 - E_0 | \Phi_I \rangle$ n'est plus composé de simples différences d'énergies d'orbitales et le résultat est une solution autocohérente d'un système d'équations linéaires — il s'agit du même système d'équations que celui donné en Equation 11, avec la différence que l'on utilise les éléments de la matrice \mathbf{F} au lieu des H_{11}^n , ne couplant ainsi que des déterminants avec une seule différence d'occupation

[†]Il est possible d'inverser cette logique en cherchant une procédure produisant des orbitales qui donneraient les mêmes résultats qu'un calcul CCSD(T) par exemple, mais moins coûteux. Les orbitales Brueckner ou les Pair Natural Orbitals (PNO) ont été conçues dans cet esprit.

des orbitales. Cette variante est utilisée relativement souvent puisque les résultats sont invariants par rapport aux rotations d'orbitales par exemple par localisations. Au-delà de MP2 S. Saebo et P. Pulay ont montré³⁵ comment on peut écrire les équations de MP4 (sans les triples excitations) d'une façon invariante en orbitales localisées.

Comme alternative nous pouvons exclure les éléments non-diagonaux de \mathbf{H}_0 en les rajoutant à la perturbation \mathbf{V} — une deuxième série de diagrammes est à évaluer, cette fois-ci impliquant \mathbf{F} :

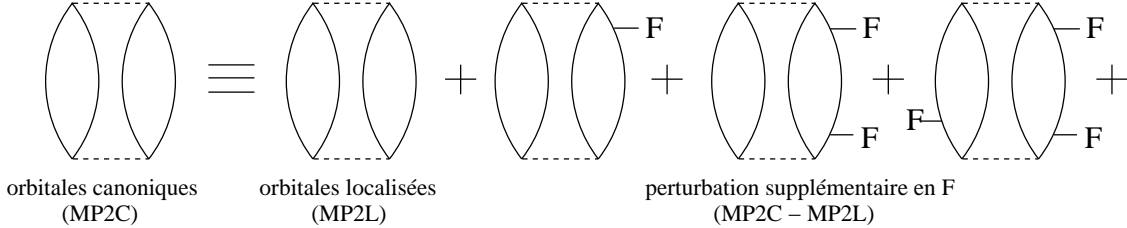


FIG. 9. La série de perturbation en éléments non-diagonaux de \mathbf{F} . MP2 en orbitales canoniques sera nommé MP2C dans la suite et la sommation sur le premier diagramme à droite s'appellera MP2L.

En ne gardant que le premier diagramme du coté droit de “l'équation” dans la figure 9, une grande partie de l'énergie de corrélation est négligée. Mais le défaut plus sévère est l'introduction d'une dépendance de la localisation utilisée. Nous avons essayé de réduire cette dépendance par des sommations ordre par ordre des éléments non-diagonaux de \mathbf{F} , ce qui se montre relativement lourd, comme tout traitement de la perturbation ordre par ordre. Chaque augmentation de l'ordre introduit grosso modo un facteur de N (nombre de fonctions de base) dans le calcul par la sommation d'un indice supplémentaire; N^5 pour MP2, N^6 pour MP3 et N^7 inévitablement pour MP4, également à cause des triples excitations. Une solution itérative ramène le coût de MP4 à N^6 , si l'on ne tient pas compte des états tri-excités. Il est possible d'effectuer des sommations infinies partielles ne considérant que les diagrammes de perturbation les plus importants, ce qui stabilise les résultats sans augmenter significativement le coût global du calcul. Les publications [8], [9] et [11] proposent quelques possibilités.

La sommation infinie et complète conduit au système d'équations linéaires mentionnés, analogue du CEPA, qui est la sommation infinie de tous les diagrammes de perturbation liés impliquant des déterminants diexcités (DMBPT $-\infty$).

Gardant ceci en mémoire, nous pouvons également ne sommer que certaines *interactions bi-électroniques* vers infini, en utilisant une partition différente de l'hamiltonien. En restant au deuxième ordre de perturbation la décomposition Epstein-Nesbet³⁶ de l'hamiltonien exact

$$\mathbf{H} = \underbrace{\sum_I H_{II} |\Phi_I\rangle\langle\Phi_I|}_{\mathbf{H}_0^{EN}} + \underbrace{\sum_{I \neq J} H_{IJ} |\Phi_I\rangle\langle\Phi_J|}_{\mathbf{V}^{EN}} \quad (16)$$

introduit des sommations infinies de diagrammes de même indices, dont les termes sont donnés dans la figure suivante:

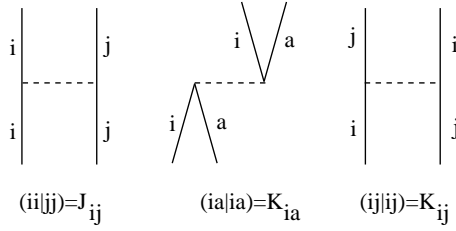


FIG. 10. L'évaluation des interactions par les mêmes indices. Le signe et le dénominateur dépendent du reste du diagramme.

Par rapport à la perturbation Møller-Plesset, on s'aperçoit cependant des inconvénients de la formulation Epstein-Nesbet : il faut un développement en déterminants au lieu d'un développement en indices d'orbitales. Pour une diexcitation $ij \rightarrow ab$ il est nécessaire de respecter les six combinaisons de spins individuellement, ce qui introduit une dépendance supplémentaire, celle des couplages de spins. Néanmoins il est possible (Référence 30 et publication [7]) de réduire la dépendance des couplages de spin à une combinaison unique.

La sommation des diagrammes d'interaction biélectroniques en orbitales localisées sera appelée alors dans la suite EN2L. L'évaluation exacte de la série infinie de l'opérateur de Fock en perturbation Epstein-Nesbet (EN2L) pourrait se faire en remplaçant la diagonale \mathbf{H}_0^{MP} par \mathbf{H}_0^{EN} dans le système des équations linéaires du MP2. L'effort calculatoire supplémentaire est presque négligeable.

Avant de tester les différentes possibilités, il faut être conscient qu'il n'est pas nécessairement souhaitable de reproduire en orbitales localisées les résultats que l'on obtient en orbitales canoniques. Deux particularités importantes de la perturbation Epstein-Nesbet ne doivent pas être oubliées. Les corrections Epstein-Nesbet changent les dénominateurs de chaque contribution Møller-Plesset par les interactions supplémentaires \mathbf{J} et \mathbf{K} .

$$\underbrace{F_{ii} + F_{jj} - F_{aa} - F_{bb}}_{\text{Møller-Plesset}} \rightarrow \underbrace{F_{ii} + F_{jj} - F_{aa} - F_{bb} - \tilde{J}_{ij} - \tilde{J}_{ab} + \tilde{J}_{ia} + \tilde{J}_{ib} + \tilde{J}_{ja} + \tilde{J}_{jb}}_{\text{Epstein-Nesbet}} \quad (17)$$

pour un jeu d'indices $ijab$ et la combinaison généralisée d'une intégrale de Coulomb et d'une intégrale d'échange $\tilde{J}_{ij} = J_{ij} - K_{ij}\delta_{\sigma_i\sigma_j}$.

Or, en orbitales canoniques, \mathbf{J} et \mathbf{K} diminuent avec la délocalisation sur N atomes comme $1/N$. Par conséquent, dans la limite d'un système infini, la sommation infinie de diagrammes devient nulle et on se retrouve encore avec le résultat MP2. En prenant par contre des orbitales localisées les \mathbf{J} et \mathbf{K} , couplant trous et particules spatialement proches, restent grandes, indépendamment de la taille totale du système. Dans ce cas la perturbation Epstein-Nesbet reste différente de la perturbation Møller-Plesset.

La deuxième particularité concerne les interactions intermoléculaires, mais vient d'un argument similaire.³⁷ L'interaction Coulombienne \mathbf{J} des trous et particules situés sur deux fragments séparés par une distance R est proportionnelle à $1/R$. Nous mettons sur chaque centre une orbitale s , appelées alors s_1 et s_2 . Une orbitale ϕ complètement délocalisée sur les deux centres provoquera donc une interaction artificielle (nous négligeons les densités de recouvrement en mettant $s_1(\vec{r})s_2(\vec{r}) = 0$) :

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_1 + s_2)$$

$$J_{\phi\phi} = (\phi\phi|\phi\phi) \approx \frac{1}{4} [J_{s_1} + J_{s_2} + 2 J_{s_1 s_2}] = \frac{1}{2} \left[J_s + \frac{1}{R} \right] . \quad (18)$$

En orbitales localisées, sans occupation des orbitales sur des sites voisins, cette interaction artificielle n'existe pas. En orbitales parfaitement localisées (molécules sans interactions), la perturbation Epstein-Nesbet est alors size-consistent. Mais en réalité les orbitales débordent toujours un peu et donc, contrairement à la décomposition Møller-Plesset, l'énergie de corrélation par atome dépend toujours (faiblement) de la taille du système.

Aux “corrections” de l'énergie MP2 par des diagrammes d'ordres supérieurs peuvent se rajouter celle correspondant à toute la classe des diagrammes EPV des habillages du chapitre précédent : il suffit de reconnaître que les équations Epstein-Nesbet sont données par la diagonale de la matrice CEPA de l'équation 11. En utilisant les expressions des tableaux I et II, nous ajoutons successivement les EPV, ou des estimations moyennes par ACPF ou AQCC.[†] Ce faisant, les éléments non-diagonaux de l'opérateur de Fock ne sont pas introduits et pourraient être ajoutés en cherchant les coefficients de l'expression de l'énergie de corrélation. Ceci consiste à remplacer en remplaçant les éléments non-diagonaux $\langle I|\mathbf{H}|J\rangle$ par $\langle I|\mathbf{F}|J\rangle$ dans équation 11.

Une estimation plus simple de l'effet des éléments non-diagonaux de \mathbf{F} est donnée par la différence entre l'énergie de corrélation MP2 en orbitales canoniques (MP2C) et celle en orbitales localisées (MP2L), c'est-à-dire la sommation infinie à droite de la figure 9. Même si on ne regarde alors qu'une petite partie de l'action de l'opérateur de Fock sur la série construite par la sommation infinie Epstein-Nesbet, puis les contributions diverses des EPV, cette approximation semble déjà utile. En effet, les sommations des EPV diminuent les surestimations par la perturbation Epstein-Nesbet d'un côté; de l'autre côté, l'impact des éléments non-diagonaux de \mathbf{F} peut être modéré en ne diagonalisant que partiellement l'opérateur de Fock, sans délocaliser les orbitales moléculaires. Par conséquent les éléments de \mathbf{F} les plus grands, couplant trous et particules proches, disparaissent.

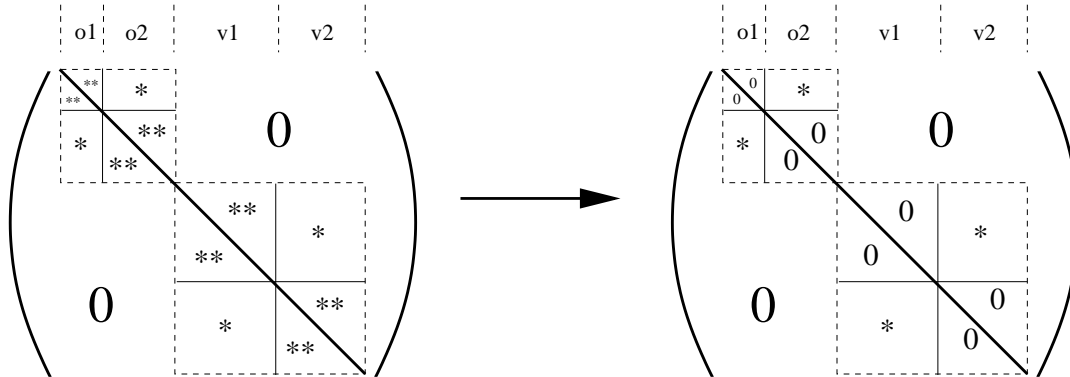


FIG. 11. Diagonalisation de la matrice Fock sur des monomères. o1 et o2 sont les blocs des orbitales occupées des monomères 1 et 2, et v1, v2 sont les espaces virtuels respectifs.

[†]Une approche complémentaire, passant par des rotations 2×2 de petites matrices d'IC habillées a été donnée par M.-B. Lepetit et J.-P. Malrieu dans Réfs. 38 et 28.

Pour l'étude des interactions *inter*-moléculaires dans un dimère il est intéressant d'avoir des orbitales localisées sur les monomères, alors que la localisation à l'intérieur d'une molécule est moins intéressante. J'ai donc proposé d'attribuer les orbitales moléculaires, occupées et virtuelles, aux deux monomères et de ne diagonaliser l'opérateur de Fock que sur les monomères.

Les deux molécules NH_3 de l'exemple sont inéquivalentes, ce qui fait que déjà les orbitales canoniques sont plus ou moins localisées sur l'un ou l'autre des deux monomères. Mais on peut utiliser évidemment toutes les stratégies disponibles pour localiser davantage les orbitales. Entre deux jeux d'orbitales $\{\phi\}$ et $\{\psi\}$ correspondant au même déterminant de Slater, résultant de deux procédures de localisation différentes, il y a toujours une transformation orthogonale \mathbf{T} donnée par $T_{ij} = \langle \phi_i | \psi_j \rangle$. Et, puisque n'importe quelle matrice orthogonale peut être diagonalisée dans l'espace complexe par une transformation unitaire \mathbf{U} ($\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1}$)

$$\mathbf{T} = \mathbf{U}^\dagger \begin{pmatrix} e^{i\lambda_1} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\lambda_n} \end{pmatrix} \mathbf{U} \quad , \quad (19)$$

nous pouvons changer d'échelle les valeurs propres par un paramètre continu : $\lambda_i \rightarrow \alpha \lambda_i$, ce qui donne $\mathbf{T}(\alpha)$.

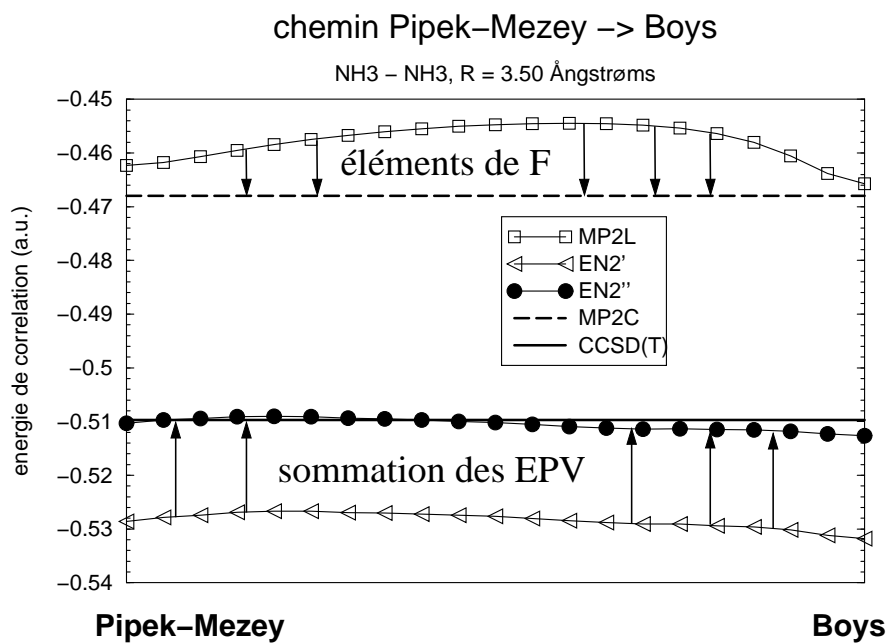


FIG. 12. La perturbation Epstein-Nesbet habillée : EN2' désigne la perturbation Epstein-Nesbet au deuxième ordre incluant les éléments de F par la différence $\text{MP2C} - \text{MP2L}$, et dans EN2'' l'habillage auto-cohérent par tous les EPV est ajouté. Le résultat est comparé à un calcul CCSD(T) en orbitales canoniques.

En identifiant les orbitales entre $\alpha = 0$ (i.e. $\{\phi\}$) et $\alpha = 1$ (i.e. $\{\psi\}$) nous avons alors un chemin continu entre les deux localisations, sans passer par une délocalisation accidentelle par croisement d’orbitales le long de ce chemin. Cet outil permet de suivre l’énergie de corrélation en fonction du type de localisation des orbitales. Pour illustration, les orbitales Pipek-Mezey et les orbitales Boys (occupées et virtuelles), sont construites à partir des orbitales canoniques du dimère $\text{NH}_3 \cdots \text{NH}_3$. La procédure de diagonalisation de \mathbf{F} sur les monomères est appliquée pour chaque α après l’opération de localisation avec $\mathbf{T}(\alpha)$. Dans ce cas $\mathbf{T}(0)$ transforme les orbitales canoniques en orbitales Pipek-Mezey et par $\mathbf{T}(1)$ nous obtenons les orbitales de la localisation de Boys.

De la multitude de variantes possibles selon les habillages différents nous ne montrons que l’inclusion de l’ensemble complet des EPV (habillage autocohérent du $(\text{SC})^2\text{CI}$ de tableau I) dans figure 12.

Il faudrait peut-être préciser que l’autocohérence de l’habillage ne nécessite pas d’itération par diagonalisation de la matrice CEPA (éq. 11), mais seulement la réintroduction des coefficients c_I dans l’habillage. Le processus reste donc toujours très peu coûteux, d’autant plus que le calcul de l’énergie MP2C (MP2 en orbitales canoniques) peut se faire au même coût en utilisant des orbitales canoniques directement. La figure montre bien que l’énergie de corrélation obtenue n’est pas que le résultat d’une compensation entre sommes différentes : la sommation sur \mathbf{F} a une structure bien différente de celle de la sommation des EPV. La présence des deux permet la comparaison directe avec les résultats CCSD(T); les autres habillages par des sous-ensembles d’EPV donnent des résultats intermédiaires.

TABLEAU III. Energie de corrélation pour le dimère de NH_3 à 3.00 Å avec différentes orbitales. Les nombres en parenthèses donnent le pourcentage de l’énergie CCSD(T). EN2L est l’énergie de corrélation Epstein-Nesbet au deuxième ordre sans habillage. ACPF(app.) et $(\text{SC})^2(\text{app.})$ ont inclus l’habillage et la différence MP2C–MP2L pour tenir compte de la perturbation par les éléments non-diagonaux de \mathbf{F} . L’énergie de corrélation CCSD(T) est de -0.511835 a.u. Les nombres les plus proches de CCSD(T) sont en gras.

	MP2L	EN2L ^a	ACPF(app.)	$(\text{SC})^2(\text{app.})$
canoniques	-0.470276 (91.9)	-0.513718 (100.4)	-0.505705 (98.8)	-0.495812 (96.9)
Pipek-Mezey	-0.460691 (90.0)	-0.519278 (101.5)	-0.520674 (101.7)	-0.511116 (99.9)
Boys	-0.465437 (90.9)	-0.529144 (103.4)	-0.525170 (102.6)	-0.514898 (100.6)
par CIS ^b	-0.465504 (90.9)	-0.528425 (103.2)	-0.524427 (102.5)	-0.514207 (100.5)

^asans sommation infinie d’éléments non-diagonaux de \mathbf{F} via MP2C – MP2L

^bInteraction de Configurations monoexcitées

Evitant les procédures a posteriori de localisation (Boys et Pipek-Mezey), nous proposons d’essayer la même stratégie avec des orbitales obtenues à partir de l’interaction de déterminants monoexcités, en partant des orbitales canoniques des monomères. L’opérateur

de Fock est également diagonalisé sur les monomères, après avoir obtenu la solution Hartree-Fock du dimère.

En orbitales canoniques, malgré la délocalisation, la perturbation Epstein-Nesbet donne sans habillage une bonne énergie de corrélation avec une légère surestimation. Dans ce cas il n’y a pas de sommation via les éléments non-diagonaux de \mathbf{F} , mais il existe celle des EPV, d’où la performance moins bonne d’ACPF et (SC)².

En orbitales localisées, en incluant la série de \mathbf{F} et des EPV, nous obtenons en revanche à 0.5 % près l’énergie CCSD(T) par un calcul de perturbation.

Après avoir constaté la bonne performance de l’approximation proposée pour le système $\text{NH}_3\text{--NH}_3$, un autre problème doit être résolu. L’opérateur de Fock du dimère est diagonalisé dans l’espace des monomères. Il convient donc, pour calculer l’énergie d’interaction, d’utiliser des orbitales canoniques dans la base des monomères, c’est-à-dire d’introduire l’erreur de superposition de bases (BSSE). Pour compenser cette erreur, les calculs des monomères se font dans la base complète du dimère. Mais, en diagonalisant l’opérateur de Fock nous délocalisons les orbitales virtuelles sur l’ensemble des deux monomères, et les arguments évoqués auparavant, concernant les intégrales \mathbf{J} et \mathbf{K} restent parfaitement valables, même pour les orbitales virtuelles. Alors nous avons proposé une procédure différente pour générer des orbitales de chaque monomère : aux orbitales canoniques du monomère nous ajoutons la base de l’autre monomère. L’IC des monoexcitations relaxe ensuite les orbitales moléculaires dans la grande base, en touchant le moins possible aux orbitales initiales. Ainsi les orbitales virtuelles restent à leur place (dans l’espace) et conservent leur énergie monoélectronique le plus possible. Ensuite on pourrait même diagonaliser l’opérateur de Fock sur l’espace des orbitales occupées, sur l’espace des orbitales virtuelles centrées sur la molécule, et sur l’espace des orbitales virtuelles centrées sur la base fantôme.

TABLEAU IV. Énergie de corrélation des monomères, dans des orbitales moléculaires différentes, pour une distance N – N de 3.0 Å et pour les mêmes méthodes que dans le tableau III. L’énergie CCSD(T) est de -0.508877 a.u. dans la base du dimère et -0.507724 a.u. dans la base des monomères.

	MP2L	EN2L	ACPF(approx.)	(SC) ² (approx.)
canoniques, monomère	-0.466007	-0.531440	-0.522287	-0.511821
canoniques, dimère	-0.467137	-0.509344	-0.501588	-0.492834
par CIS, dimère	-0.453774	-0.514753	-0.520054	-0.510832
par CIS, avec diagonalisation de \mathbf{F}	-0.462438	-0.523865	-0.520013	-0.510172

Ceci conduit à (tableau IV) un effet inattendu, mais facilement explicable — en ajoutant la base fantôme au monomère, l’énergie de corrélation diminue en Epstein-Nesbet, et également avec les habillages ACPF et (SC)². Donc même en gardant le plus possible l’équivalent des orbitales du dimère nous n’obtenons jamais de correction BSSE dans la bonne direction, les valeurs dans la base du dimère sont toujours moins importantes que dans la base des monomères. Alors la notion du BSSE devient différente : la délocalisation sur l’autre monomère, avec orbitales localisées ou canoniques, étant plus grande aux courtes distances, introduit une correction opposée à celle des autres méthodes de corrélation, pour lesquelles la règle générale est valable : plus la base est grande, plus la corrélation est grande, jusqu’à la limite d’une base infinie.

La figure suivante résume cette discussion, en comparant les courbes CCSD(T) avec celles de la perturbation Epstein-Nesbet avec habillage $(SC)^2$ et corrigée “en \mathbf{F} ” par la différence $MP2C - MP2L$. Les courbes ne sont pas parallèles, le BSSE inverse contribue à une diminution de l'écart vers des petites distances. Et clairement l'évolution du BSSE inverse est visible pour la courbe des monomères. La différence des deux courbes (dimères et monomères) reste à peu près comparable avec le calcul CCSD(T), il y a une différence d'environ 0.25 kcal/mol. Ceci se retrouve également avec la version ACPF approchée, même si les valeurs absolues sont plus importantes dans cette formulation. Dans la limite des grandes distances ACPF approché montre une très légère erreur de dissociation; par contre, avec $(SC)^2$ approché le dimère se dissocie correctement.

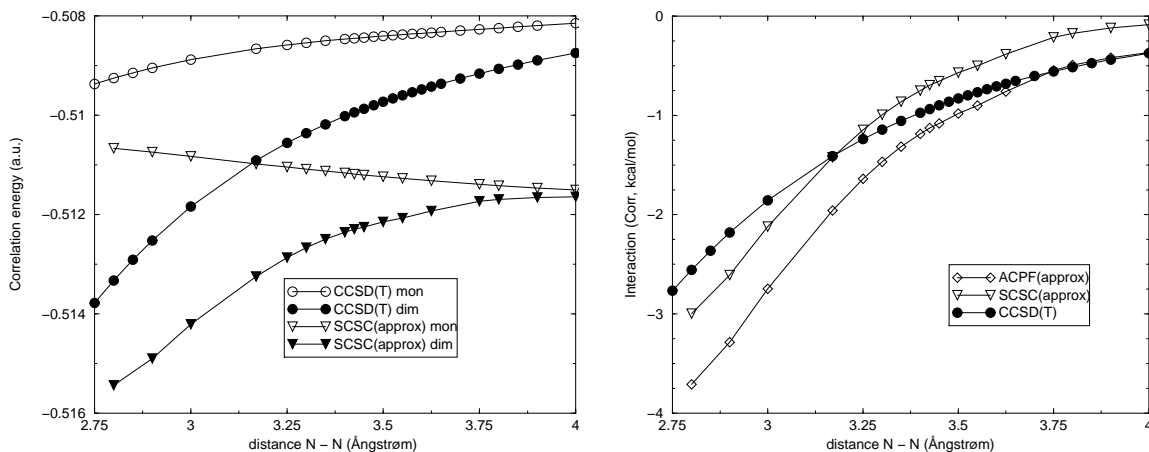


FIG. 13. Les contributions de la corrélation au potentiel d'interaction. A gauche les contributions individuelles pour le dimère et la somme des monomères (en a.u.), et à droite figure leur différence, qui est à ajouter à l'interaction Hartree-Fock selon $E_{int} = E_{int}(HF) + E_{Corr}(\text{dimère}) - \sum_i E_{Corr}(\text{monomère } i)$.

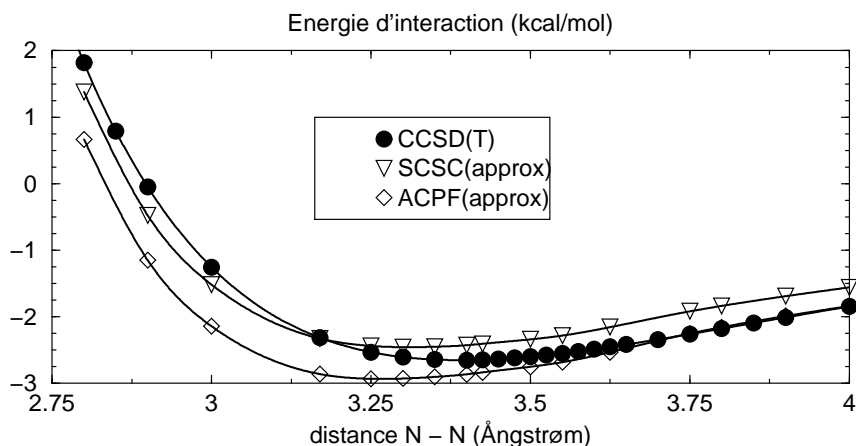


FIG. 14. Le potentiel intermoléculaire du dimère, en comparaison avec CCSD(T).

Nous obtenons pour le minimum de la courbe du potentiel les valeurs suivantes, à comparer avec la fourchette donnée en Figure 7 :

TABLEAU V. Minima de la courbe de potentiel intermoléculaire du dimère de NH_3 , en mH et en kcal/mol.

	R (Å)	ΔE (mH)	ΔE (kcal/mol)
ACPF (approché)	3.269	-4.68	-2.94
(SC) ² CI (approché)	3.309	-3.92	-2.46
CCSD(T)	3.389	-4.23	-2.66

5. Perspective

Nous voyons que la méthode proposée demande une grande délicatesse en jonglant avec la matrice Fock et les orbitales, afin de produire une courbe d'interaction intermoléculaire pour un système, pour lequel un calcul CCSD(T) n'est pas une demande extraordinaire. Mais la suite est relativement directe : avec des orbitales localisées pour un système périodique, les mêmes opérations seront réalisables, sauf le calcul de l'énergie de corrélation MP2C, qui doit être déterminée par des équations linéaires de grande dimension, mais qui restent malgré tout moins coûteuses qu'un calcul CCSD(T) ou CEPA. Cette perspective fait l'objet des travaux en cours.

Cette voie de recherche est située un peu hors de la mode actuelle qui demande d'utiliser des méthodes au moins de type Coupled Cluster ou de la fonctionnelle de la densité. Néanmoins, calculer une énergie de corrélation dans un système périodique est encore loin d'être une procédure standard et plusieurs groupes de recherche sont actuellement en train d'introduire des idées différentes dans des programmes de calcul commerciaux tels que GAUSSIAN ou MOLPRO. Le chemin choisi ici permet de développer des idées indépendamment de ces grands logiciels en se concentrant sur le problème lui-même.

Le résultat principal de ce chapitre, c'est-à-dire d'utiliser l'approximation diagonale d'un CEPA habillé en orbitales localisées, doit être testé encore avec des systèmes réellement étendus et par exemple dans des bases différentes avant de diffuser les routines plus largement. Par contre, l'absence de traitement de la perturbation Epstein-Nesbet dans les codes de calcul existants (d'où l'absence de résultats publiés) est une conséquence des défauts de l'utilisation des orbitales canoniques. J'espère que ma contribution peut aider à remettre cette méthode attractive à sa place méritée dans la communauté scientifique.

C. La décompositions des interactions intermoléculaires

Le travail sur les orbitales localisées m’a permis d’aborder les schémas de décomposition de l’énergie d’interaction intermoléculaire. Le problème d’origine, l’interaction des molécules d’eau avec un complexe de platine, est intraitable par la méthode de référence SAPT. En décomposant l’énergie de corrélation à l’aide des orbitales localisées, puis en utilisant une approche de type Heitler-London faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons essayé de trouver des équivalents aux termes ou aux sommes de termes de SAPT à partir des calculs aussi précis mais moins exigeants. Ce travail a fait l’objet d’une collaboration interne au laboratoire avec Mmes J.Langlet, J.Caillet et J.Bergès.

1. Décompositions utilisant SAPT

L’interaction intermoléculaire peut se construire étape par étape par la théorie de perturbations à symétrie adaptée (SAPT) à partir des fonctions d’onde des monomères, $|\Phi_A\rangle$ et $|\Phi_B\rangle$, solutions aux Hamiltoniens des monomères \mathbf{H}^A et \mathbf{H}^B avec les énergies E_A et E_B . La perturbation est donnée par l’interaction électrostatique \mathbf{V} entre les monomères et le développement de l’équation de Schrödinger en fonction du paramètre de perturbation ξ

$$(\mathbf{H}^A + \mathbf{H}^B - E_A - E_B) \Psi(\xi) = (E_{int} - \xi \mathbf{V}) \Psi(\xi) \quad (20)$$

permet de développer le problème en série de perturbation de Rayleigh-Schrödinger ou “série de polarisation”[†]

$$\begin{aligned} \Psi &= \Phi_0 + \sum_n \xi^n \Phi_{pol}^{(n)} \\ E_{pol}^{(n)} &= \langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \Phi_{pol}^{(n)} \rangle \end{aligned} \quad (21)$$

La méthode retenue dans la littérature pour introduire l’antisymétrisation[‡] correcte de Ψ (Φ_0 n’étant que le produit simple de Ψ_A et Ψ_B entre les deux monomères) est celle nommée “perturbation d’abord, antisymétrisation ensuite”. L’énergie à l’ordre n de cette série nommée “Symmetrized Rayleigh-Schrödiger” s’écrit :

$$E_{SRS}^{(n)} = \frac{1}{\langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_0 \rangle} \left[\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \mathcal{A} \Phi_{pol}^{(n-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E_{SRS}^{(k)} \langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_{pol}^{(n-k)} \rangle \right] \quad (22)$$

L’antisymétriseur \mathcal{A} de l’équation 22 est représenté en général — afin d’obtenir des expressions maniables — par l’échange simple d’une paire d’électrons entre les deux monomères.

[†]Ce développement de la méthode SAPT, mise en œuvre dans la version 1996 de SAPT (Réf. 39) suit l’article de revue de R. Moszynsky et al (Réf. 40).

[‡]La perturbation n’introduit pas d’échange d’électrons entre les monomères : pour un déterminant excité avec i et a sur le monomère A, j et b sur le monomère B par exemple, l’élément de matrice $\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \psi_i^a \psi_j^b \rangle$ est l’intégrale biélectronique $(ia|jb)$ sans sa contrepartie d’échange $(ib|ja)$.

La série d'échange-répulsion de la méthode SAPT est définie comme la différence des contributions $E_{SRS}^{(n)}$ et $E_{pol}^{(n)}$:

$$E_{exch}^{(n)} = E_{SRS}^{(n)} - E_{pol}^{(n)} + \dots \quad (23)$$

Les termes physiques de dispersion et d'induction constituent la contribution au deuxième ordre des contributions dipolaires, schématisées sur figure 15 :

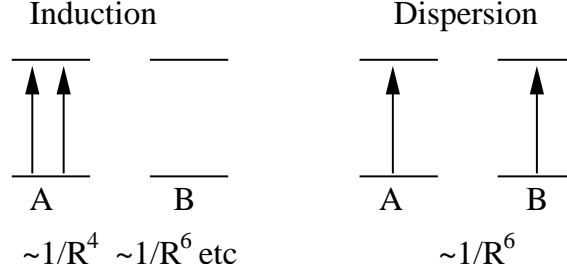


FIG. 15. $E_{pol}^{(2)} = E_{ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)}$. La dispersion a une décroissance proportionnelle à $1/R^6$ (interaction dipôle – dipôle).

En principe, les fonctions d'ondes non-perturbées des monomères devraient être les fonctions propres exactes des hamiltoniens \mathbf{H}_A et \mathbf{H}_B . Or, ces fonctions sont rarement disponibles, ce qui oblige à utiliser les fonctions d'ondes Hartree-Fock des monomères à leur place. On ajoute ensuite les séries de perturbation *intra*-moléculaires en décomposant les hamiltoniens des monomères $\mathbf{H}_0^A = \mathbf{F}^A + \mathbf{W}^A$, $\mathbf{H}_0^B = \mathbf{F}^B + \mathbf{W}^B$ en opérateur de Fock et perturbation. Deux contributions supplémentaires sont ainsi introduites dans les termes de l'interaction intermoléculaire

$$E_{pol}^{(k)} = \sum_{m,n} E_{pol}^{(kmn)} \quad , \quad E_{exch}^{(k)} = \sum_{m,n} E_{exch}^{(kmn)} \quad (24)$$

où m est l'ordre de perturbation en \mathbf{W}^A et n l'ordre de perturbation en \mathbf{W}^B . Par la suite ces deux indices sont condensés en un seul par sommation partielle : $E_{pol}^{(km)} = \sum_{n=0}^m E_{pol}^{(kn(m-n))}$. L'interaction électrostatique $E_{pol}^{(1)}$ est améliorée significativement par une relaxation supplémentaire des orbitales des monomères calculée par la théorie de la réponse (index *resp*). En revanche, l'échange au premier ordre en \mathbf{V} ne converge que très lentement avec la perturbation intramoléculaire, et s'améliore par une sommation infinie de diagrammes intramoléculaires représentant les amplitudes Coupled-Cluster des monomères (attribut *CCSD*).

Nous avons choisi d'utiliser la somme

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

en fonction de deux critères : sa disponibilité dans l’implémentation de SAPT dans les codes de Varsovie et Delaware³⁹ et l’effort du calcul nécessaire. Nos calculs ont démontré que cet ensemble de termes donne des résultats en bon accord avec les calculs ab initio élaborés de type “supermolécule”. Souvent l’énergie d’induction $E_{pol}^{(10)} + E_{exch}^{(10)} + E_{ind}^{(20)} + E_{exch-ind}^{(20)} + \dots$ est remplacée par la contribution Hartree-Fock; on parle alors dans la littérature de méthode “SAPT hydride”. Malgré de meilleures performances pour l’énergie globale d’interaction intermoléculaire nous ne l’utilisons pas, parce que cette version mélange l’antisymétrisation au niveau Hartree-Fock avec la perturbation intramoléculaire et une séparation des termes d’induction et dispersion devient difficile.

En conclusion de cette brève introduction à la méthode SAPT et avant d’aborder la discussion d’alternatives moins coûteuses de décomposition en orbitales localisées, ou leur équivalent dans la théorie Heitler-London où la corrélation est incluse par la théorie des fonctionnelles de la densité (DFT), je présente des résultats quantitatifs de contributions obtenues par la décomposition SAPT pour trois dimères. Les calculs ont été effectués avec une base relativement étendue et spécifiquement adaptée aux calculs d’énergies intermoléculaires.³¹

TABLEAU VI. 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.

	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HNH}_2$ $R_{(N \cdots O)} = 3.300 \text{ \AA}$	$\text{HOH} \cdots \text{NH}_3$ 3.000 \AA	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HNH}_3^+$ 2.700 \AA
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: $\frac{E_{exch-ind}^{(30)}}{E_{ind}^{(30)}} = \frac{E_{exch-ind}^{(22)}}{E_{ind}^{(22)}} = \frac{E_{exch-ind}^{(20)}}{E_{ind}^{(20)}}$

2. Décomposition de l'énergie de corrélation en utilisant des orbitales localisées

SAPT utilise implicitement déjà des orbitales localisées sur des monomères, qui diagonalisent les opérateurs de Fock respectifs, \mathbf{F}_A et \mathbf{F}_B . Nous pourrions donc penser utiliser le fait que l'énergie de corrélation du dimère se calcule à partir d'une référence Hartree-Fock et des coefficients t_{ji}^{ab} de déterminants diexcités

$$E_{Corr} = E_{total} - E_{HF} = \sum_{ijab} (ia|jb) \left(2t_{ij}^{ab} - t_{ji}^{ab} \right) \quad , \quad (26)$$

dans le développement de la fonction d'onde en normalisation intermédiaire, avec des intégrales biélectroniques $(ia|jb)$. Si les deux orbitales occupées i et j et les deux orbitales virtuelles a et b peuvent être attribuées aux monomères, la somme sur toutes les combinaisons se décompose en six classes d'excitations comme le montre figure 16 :

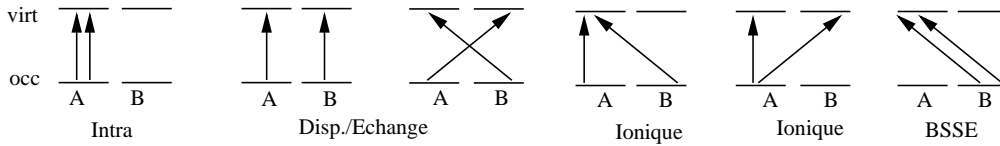


FIG. 16. Les six types de combinaisons de deux excitations avec orbitales localisées sur les deux monomères.

Deux obstacles doivent être surmontés, d'une part les orbitales utilisées par SAPT ne sont pas orthogonales, d'autre part l'ensemble des deux jeux d'orbitales virtuelles des deux monomères doit être réduit à l'espace virtuel du dimère.

Une procédure envisageable est de prendre les orbitales occupées des monomères, les orthogonaliser entre elles, et les amener par itération de la procédure de l'IC des mono-excitations à une solution Hartree-Fock du dimère. L'espace virtuel initial peut se contruire par des projections sur les orbitales atomiques suivies d'une orthogonalisation, localisant ainsi les orbitales virtuelles le plus possible et les assignant aux monomères.

Malheureusement la comparaison avec la décomposition SAPT a des limites :

- les orbitales orthogonalisées de la solution Hartree-Fock comprennent déjà les modifications des fonctions d'onde des monomères par l'induction en SAPT. La dispersion exprimée alors par la corrélation en orbitales localisées est à comparer avec des couplages induction–dispersion à partir du troisième ordre en SAPT, que nous n'avons pas retenus dans l'équation 25.
- la localisation employée pour l'espace virtuel est aussi délicate car des schémas différents peuvent conduire à des résultats assez différents [17].

Malgré la simplicité de cette procédure qui ne relie que les di-excités repartis en six classes, la comparaison avec SAPT n'est pas toujours aisée.

Considérons maintenant une méthode alternative pour remplacer des termes lourds à calculer en SAPT : la décomposition Heitler-London et la DFT. Dans cette approche la décomposition est effectuée 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.⁴¹
- 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.

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 intramoléculaire et inter-moléculaire. Les étapes du calcul suivent le schéma proposé par M. Bickelhaupt et E. J. Baerends,⁴² et utilisé par ces auteurs pour décrire les liaisons chimiques et la liaison hydrogène.⁴³ Cette décomposition est implémentée dans le code ADF (Amsterdam Density Functional),⁴⁴ pour les fonctionnelles LDA,⁴⁵ BLYP⁴⁶ et PW91.⁴⁷ Dans ce logiciel les orbitales moléculaires sont développées sur des bases numériques ou des bases de fonctions Slater.

Pour exploiter d'autres fonctionnelles, et pour pouvoir comparer les résultats avec les calculs SAPT, où la base de développement des orbitales moléculaires sont des fonctions gaussiennes, j'ai intégré le schéma dans le module SCF de mes programmes, en faisant appel aux routines DFT du package MOLPRO.⁴⁸

La comparaison avec les termes SAPT est directe pour la première étape, qui fait interagir les densités électroniques des monomères sans corrélation intramoléculaire (niveau Hartree-Fock) ou avec corrélation intramoléculaire (niveau DFT). La décomposition en échange, dispersion et induction est plus difficile parce que la dispersion n'a pas de place explicite dans la DFT. Nous pourrions comparer la "répulsion de Pauli" avec l'échange au premier ordre en SAPT ($E_{exch}^{(1)}$) et l'interaction orbitale avec la somme de dispersion et induction. Comme il n'y a pas de fondement théorique rigoureux et commun entre les deux approches SAPT et DFT, nous pouvons essayer des expériences numériques en regroupant des termes différemment.

Nous avons observé ainsi une chose surprenante : parmi la multitude de fonctionnelles sur le marché, la fonctionnelle Perdew-Wang 91⁴⁷ semble reproduire la dispersion de SAPT dans le terme "répulsion de Pauli".

Il faut d'abord remarquer que ce terme n'est pas toujours positif pour cette fonctionnelle (Fig. 17), mais montre un petit creux comme un minimum van der Waals.

Alors nous pouvons comparer la “répulsion de Pauli” avec une somme de termes en SAPT correspondant à des interactions van der Waals seulement, sans interaction électrostatique ni induction

$$E_{vdWaal} = [E_{exch}^{(10)} - rep + E_{exch}^{(1)}(CCSD)] + [E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)} + E_{exch-disp}^{(20)}] \quad (27)$$

Le rapport entre le terme “répulsion de Pauli” de la décomposition DFT et la contribution “van der Waals” en SAPT est relativement proche de 1 pour la fonctionnelle PW91, contrairement aux autres fonctionnelles, du moins lorsque la distance intermoléculaire n’est pas trop longue. Ce rapport n’est plus une bonne quantité lors du passage par zéro de E_{vdWaal} de SAPT, et au-delà la précision du calcul d’un côté, et l’incapacité de la DFT de décrire des effets de dispersion à longue portée de l’autre côté font que la comparaison a des limites.

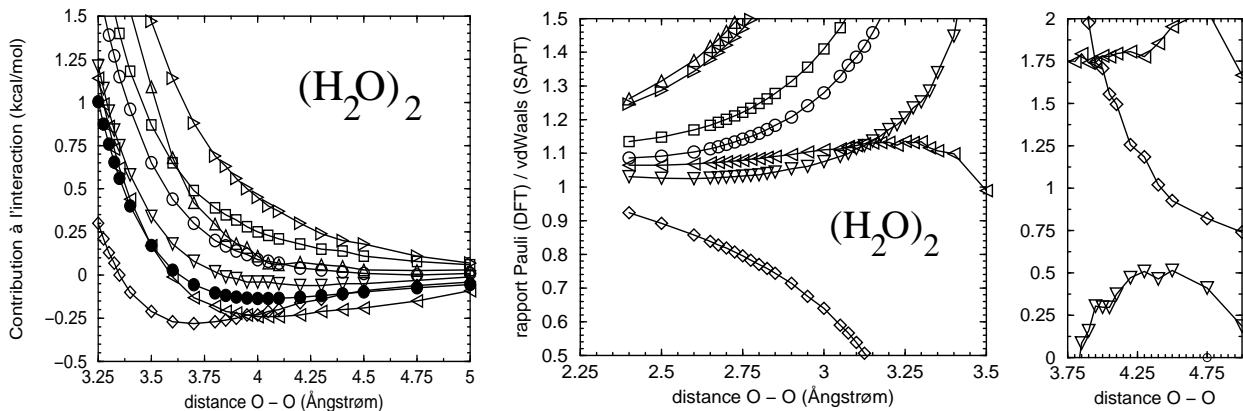


FIG. 17. Comparaison de E_{vdWaal} (SAPT) avec la “répulsion de Pauli” (DFT) avec différentes fonctionnelles pour le dimère de l’eau. La contribution à l’interaction est donnée à gauche; au milieu figure le rapport DFT/SAPT pour des distances où la contribution est répulsive, et à droite le même rapport dans la partie attractive. Les différentes fonctionnelles sont BLYP⁴⁶ ($\square - \square$), LDA⁴⁵ ($\diamond - \diamond$), VSXC⁴⁹ ($\triangle - \triangle$), PW91⁴⁷ ($\triangleleft - \triangleleft$), PBE0⁵⁰ ($\nabla - \nabla$), BW⁵¹ ($\triangleright - \triangleright$) et Hartree-Fock ($\circ - \circ$). Les symboles pleins ($\bullet - \bullet$) à gauche représentent la référence SAPT.

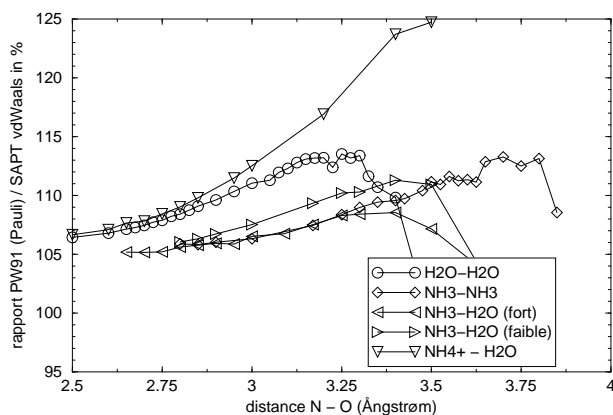


FIG. 18. Rapport “répulsion de Pauli”(DFT)/ E_{vdWaal} (SAPT) avec la fonctionnelle PW91 et pour cinq dimères $H_2O \cdots H_2O$, $NH_3 \cdots NH_3$, $H_2N \cdots H_2O$, $HOH \cdots NH_3$ et $NH_4^+ \cdots H_2O$.

La prise en compte des termes d'échange des corrections de corrélation intramoléculaire à la dispersion ($E_{disp}^{(21)}$ et $E_{disp}^{(22)}$), indisponible dans le programme actuel, pourrait corriger la contribution van der Waals et améliorer le rapport "répulsion de Pauli (DFT) / van der Waals (SAPT)".

Nous avons observé le même effet pour cinq dimères différents et nous doutons que le résultat soit dû à une pure coïncidence, même si nous sommes pour l'instant incapables de donner une raison plus fondée.

En fait nous sommes conscients que la méthode SAPT telle qu'elle existe actuellement ne contient pas tous les termes de corrélation intramoléculaires. Il nous a donc paru intéressant d'avoir une idée de la valeur des termes manquants dans cette méthode. Nous pouvons même imaginer une méthode "hybride" qui contiendrait des termes SAPT et des termes qui seraient calculés comme différences DFT/SAPT, voir le tableau VII.

TABLEAU VII. Une proposition d'obtention des termes d'interactions intermoléculaires de SAPT à partir des calculs HF/DFT/SAPT en orbitales canoniques.

terme	moyen d'obtention à partir des calculs simples
$E_{pol}^{(10)}$	SAPT ou HF
$E_{pol,resp}^{(1n)}$	différence (DFT(électr.stat.) — SAPT ou HF)
$E_{exch}^{(10)} + E_{exch}(CCSD)$	SAPT (le plus cher des termes à calculer)
$E_{disp}^{(20)} + E_{ex-disp}^{(20)}$	SAPT
$E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)}$	différence (DFT(Pauli avec PW91) — SAPT)
$E_{ind}^{(20)} + E_{ind}^{(30)} + \text{échange}$	différence (HF(Int.Orb.) — SAPT(100))
$E_{ind}^{(22)} + E_{ex-ind}^{(22)}$	différence (DFT (Int.Orb.) — HF(Int.Orb.))

Afin de vérifier nos hypothèses nous avons appliqué les expressions du tableau VII au dimère de NH_3 du chapitre précédent, pour lequel certains termes SAPT ont été recalculés. Parmi les nombreuses fonctionnelles disponibles nous avons retenu dans cette étude BLYP, PW91 et PBE0. Cette dernière est construite à l'aide de conditions analytiques pour faibles et fortes densités et elle inclut un terme d'échange exact.⁵⁰ En absence de critères de sélection plus fondés, nous pourrions expérimenter et voir, si la reconstruction des contributions de SAPT est faisable en combinant les résultats des différentes fonctionnelles.

Les approximations apportées sont (Figure 19) visiblement trop importantes pour justifier une modélisation directe des contributions SAPT coûteuses. D'autre part, la figure montre qu'une fois de plus le choix de la fonctionnelle a une grande influence sur les formes des contributions. Une analyse plus fine permettra peut-être un jour d'estimer l'ordre de grandeur et le signe des contributions SAPT manquantes (d'échange ou d'ordres supérieurs),

ou bien, de façon complémentaire de construire de nouvelles fonctionnelles en profitant des données présentées ici. Toutefois nous pouvons constater que l'ordre de grandeur de l'erreur sur les différents termes est d'environ 0.25 kcal/mole pour les deux premières reconstructions de la figure 19, et plus grand pour la corrélation intramoléculaire sur le terme d'induction.

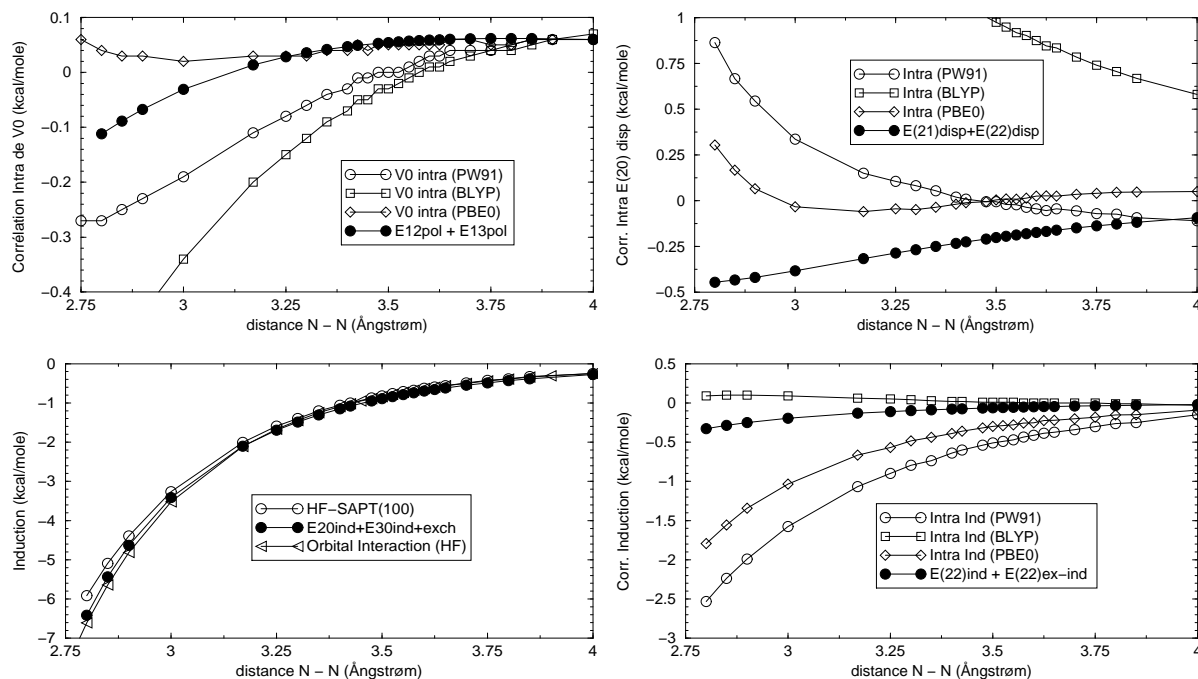


FIG. 19. La reconstruction des termes comme différences entre expressions DFT et SAPT ou Hartree-Fock pour le dimère de NH_3 . Les fonctionnelles utilisées sont PW91, B-LYP et PBE0. En haut à gauche se trouve la corrélation intra-moléculaire de l'interaction électrostatique, en haut à droite la corrélation intra-moléculaire de la dispersion, en bas à gauche l'induction Hartree-Fock, et en bas à droite la corrélation intra-moléculaire de l'induction.

Finalement nous pourrions construire ainsi l'interaction complète à partir des reconstructions de la figure précédente, en utilisant les résultats les plus proches de la référence SAPT. Cela revient à choisir la corrélation intramoléculaire de V_0 par $V_0(\text{intra})$ PW91, la corrélation intramoléculaire de la dispersion PBE0, l'interaction orbitaire de Hartree-Fock, et finalement l'interaction orbitaire BLYP pour introduire la corrélation intramoléculaire de l'induction. A cela s'ajoutent les contributions à calculer par Hartree-Fock et SAPT du tableau VII.

Cette recette élaborée à l'aide de $(\text{NH}_3)_2$ devrait être confirmée par des calculs sur d'autres systèmes. Mais la variation des résultats en fonction du choix de la fonctionnelle est tellement grande, qu'il faudrait peut-être attendre l'élaboration d'autres fonctionnelles spécifiquement conçues pour des interactions intermoléculaires comme le PBE0AC⁵² avec corrections asymptotiques.

La figure 20 montre que le mélange de fonctionnelles et SAPT peut conduire à une courbe de potentiel raisonnable, malgré les différences entre SAPT et ses reconstructions pour les contributions individuelles de figure 19. Les différences d'énergie, par rapport à CCSD(T)

supermoléculaire et SAPT sont de l'ordre de 0.5 kcal/mole et la position du minimum est au même endroit avec les trois méthodes.

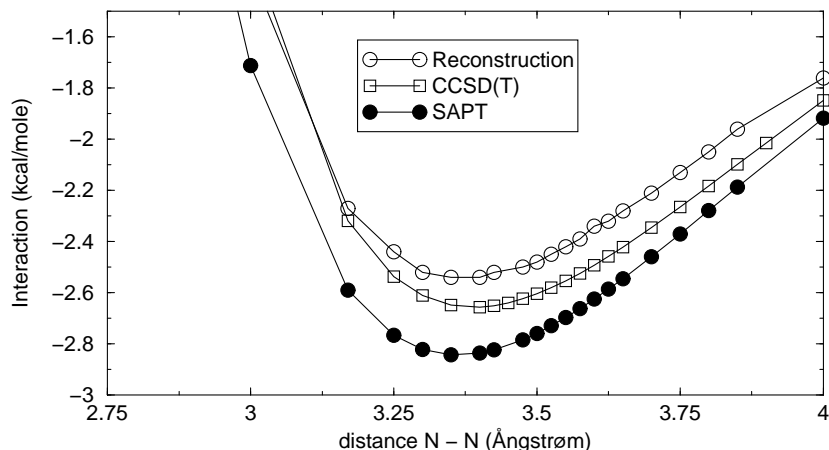


FIG. 20. Courbes de potentiel intermoléculaire SAPT, CCSD(T) et reconstruction de SAPT à l'aide de la DFT, pour le dimère de NH_3 . Les minima correspondent à $R_e = 3.362 \text{ \AA}$ et $E_{int} = -2.843 \text{ kcal/mol}$ (SAPT), $R_e = 3.389 \text{ \AA}$ et $E_{int} = -2.656 \text{ kcal/mol}$ (CCSD(T)) et à $R_e = 3.380 \text{ \AA}$ et $E_{int} = -2.543 \text{ kcal/mol}$ (SAPT approché).

Cette voie de recherche empirique peut néanmoins apporter du sens physique aux démarches théoriques rigoureuses, présentées dans le chapitre précédent. L'approche CCSD(T) que nous avons utilisée comme référence du potentiel intermoléculaire ne fournit que ce potentiel total, sans aucune information supplémentaire.

La DFT étant une méthode paramétrée en cherchant à respecter des valeurs limites et à reproduire le plus possible la densité et l'énergie de l'état fondamental d'un système ne donne pas non plus a priori des détails des potentiels intermoléculaires.

Ce n'est qu'en interaction avec d'autres méthodes telles que SAPT ou les méthodes Monte Carlo et modèles physiques (n'oublions pas l'expérience) que les fonctionnelles utilisées quotidiennement peuvent être améliorées et que leur capacités peuvent être discutées.

D. Modélisations locales des systèmes ioniques étendus

Nous avons vu comment la corrélation électronique d'un système étendu peut être calculée à l'aide d'orbitales moléculaires localisées. Dans ces systèmes périodiques, sans défauts, les orbitales localisées ont permis de réduire l'information étendue sur tout un cristal à une zone représentative centrée sur une maille élémentaire. Depuis longtemps, des approches ont été conçues pour utiliser l'information obtenue sur le solide périodique comme entourage effectif, pour étudier des défauts locaux (adsorption, lacunes, substitutions etc.).^{53,54} Les interactions quantiques, à savoir le terme d'échange, sont plutôt à courte portée, alors que les interactions classiques telles que l'interaction électrostatique sont à longue portée. Cependant pour utiliser des moments multipôlaire dans des développements classiques, il faut connaître correctement la répartition des charges du système quantique. La stratégie suivie dans ce chapitre est d'obtenir les quantités nécessaires à l'approche classique à partir des calculs quantiques sur les systèmes parfaits, et de modéliser un défaut local par un ensemble formé d'un sous-système quantique et d'un environnement classique.

Je présenterai d'abord le calcul des constantes de couplage magnétique dans le cristal CuF_2 , et j'aborderai brièvement la relaxation de surfaces polaires. Je développerai ensuite une approche originale, l'extraction des multipôles d'une surface ionique.

1. Le magnétisme du cristal anti-ferromagnétique CuF_2

Dans ce travail (en collaboration avec I. de P. R. Moreira et F. Illas à Barcelone) sur le magnétisme de CuF_2 (publications [10] et [12]) nous avons comparé deux approches complémentaires : le calcul sur le système périodique et la modélisation par un agrégat entouré de multipôles simples (charges +2 et -1) pour rendre compte des interactions à longue portée et de pseudopotentiels pour les interactions à courte portée. Cette approche d'entourage est celle la plus utilisée dans la littérature, puisque la plupart des programmes standards de la chimie théorique peuvent prendre en compte des charges ponctuelles.

Pour ce système antiferromagnétique on voudrait calculer le ou les paramètres de couplage de deux spins sur les ions de cuivre de configuration électronique $3d^9$, liés par des ponts de fluor. En regardant la structure du cristal, on peut se rendre compte qu'il y a une multitude de paramètres possibles, couplant des spins de plus en plus lointains. Nous avons extrait, dans un premier temps, le paramètre couplant les centres les plus proches, qui s'est avéré négligeable; ensuite l'analyse plus complète a permis de valider un modèle à trois paramètres importants. Dans le cas de calculs périodiques les constantes magnétiques sont extraites simultanément, en définissant des mailles magnétiques différentes, tandis que dans le cas de l'agrégat chaque paramètre est extrait à partir d'un modèle local spécifique.

Les résultats de ces calculs complémentaires montrent que la corrélation dynamique, introduite dans l'approche de l'agrégat par les calculs DDCI (Difference Dedicated Configuration Interaction), s'avère importante, multipliant à peu près par cinq les constantes de couplage Hartree-Fock du calcul périodique ou CASCI à deux états, singlet et triplet dans le cas de l'agrégat.

Dans cette collaboration ma contribution a été d'effectuer l'ensemble des calculs périodiques, de définir les agrégats par découpage du solide et de construire les environnements correspondants.



24 March 2000

Chemical Physics Letters 319 (2000) 625–630

**CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS**

www.elsevier.nl/locate/cplett

Detailed ab-initio analysis of the magnetic coupling in CuF_2

P. Reinhardt ^a, I. de P.R. Moreira ^b, C. de Graaf ^b, R. Dovesi ^c, F. Illas ^{b,*}

^a Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Straße 38, D-01187, Dresden, Germany

^b Departament de Química Física i Centre de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona, Facultat de Química, C / Martí i Franquès 1, E-08028 Barcelona, Spain

^c Dipartimento di Chimica IFM, Gruppo di Chimica Teorica, Via P. Giuria 5, I-10125, Torino, Italy

Received 8 November 1999; in final form 7 February 2000

Abstract

In this study, previously reported results on the magnetic coupling constants of CuF_2 are completed. The most prominent coupling constants are determined qualitatively by UHF calculations on the 3D periodic system and more quantitatively through accurate quantum chemical cluster calculations that explicitly include electron correlation effects. The magnetic ground state of CuF_2 thus predicted is in agreement with experimental findings. For the dominant coupling constant, J_2 , the value -130 K is obtained. This value is about five times larger than the CASCI or the UHF values themselves, showing the importance of dynamical correlation effects. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

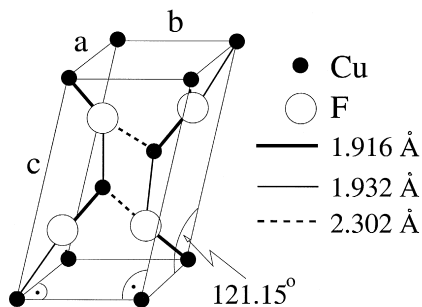
1. Introduction

In a previous study [1], the magnetic coupling in the monoclinic anti-ferromagnetic compound CuF_2 has been addressed in order to extract the different interaction parameters within the framework of state-of-the-art ab-initio calculations. The dominant magnetic coupling constants J_1 , J_2 and J_3 (vide infra) were estimated by the use of cluster configuration interaction (CI) wavefunctions for J_1 and periodic UHF calculations on the crystal for the sum of the other two, $J_2 + J_3$. This computational strategy was the result of technical limitations which did not allow us to carry out calculations for a double cell in the periodic case and hence it was not possible to

determine J_2 and J_3 separately. It was necessary to claim a particular 1D ferromagnetic order described by J_1 , in contradiction to experiment [2]. In the present Letter we complete the previous study by performing an independent and coherent extraction of the three magnetic coupling constants that correspond to lower-dimensional structural elements, without the previously employed restrictions.

The crystal structure of CuF_2 is known to have space group $P2_1/c$ with four symmetry operators, containing two CuF_2 units per conventional and primitive unit cell (Fig. 1) with four independent lattice parameters [2]. It can be described as a distorted rutile structure with fundamental octahedra of anions surrounding the cations, each anion being again threefold coordinated to cations. Jahn–Teller distortion of the CuF_6 octahedra breaks the ideal symmetric coordination of the copper centres, and leads to a very small ferromagnetic moment due to

* Corresponding author. Fax: +34-93-402-1231; e-mail: f.illas@qf.ub.es

Fig. 1. The crystallographic unit cell of CuF_2 .

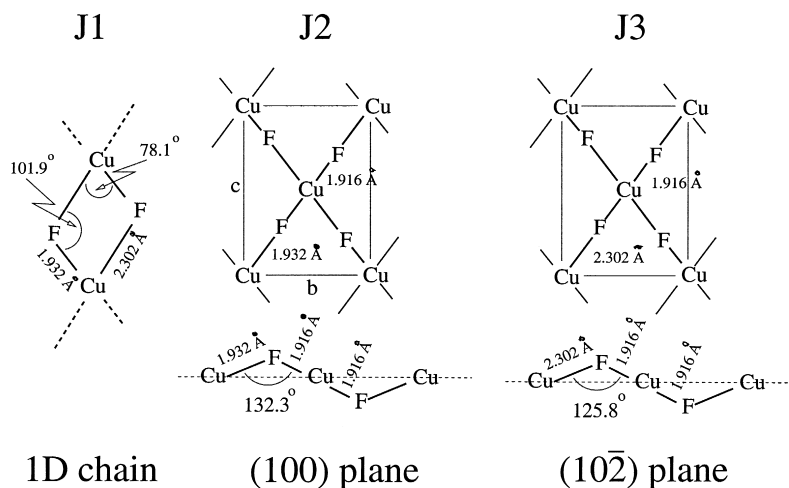
the Dzialoshinsky–Moriya mechanism. Since this weak ferromagnetism is described in terms of spin-orbit coupling, it will not be discussed in the present Letter. We rather try to attribute more detailed values to the basic anti-ferromagnetic ordering of the crystal.

Three lower-dimensional structural pictures can be easily found, each defining a magnetic coupling constant. The first one is formed by one-dimensional CuF_2 chains consisting of line-connected CuF_4 units along [100] direction and the corresponding coupling constant is named J_1 .

This picture might be less pronounced in CuF_2 than in rutile itself [3] since one of the Cu–F bond

distances within the connected CuF_2 chains, 2.302 Å, is significantly longer than the other two Cu–F crystal bonds of 1.916 and 1.932 Å, respectively. A second lower-dimensional picture of the 3D structure, defining the J_2 coupling constant emerges when linking all short distances in the crystal to form two-dimensional sheets of (100) orientation, or puckered layers as they are commonly denoted in the literature [2]. These layers are interconnected via the long, 2.302 Å, Cu–F bonds and form, as each of the 1D chains, neutral and stoichiometric subunits. Finally, a third coupling constant, J_3 , is related to the formation of planes of $(10\bar{2})$ orientation, now comprising the short, 1.916 Å, bond and the long, 2.302 Å, bond. These three substructures are displayed in Fig. 2. Of course, one may find other Cu–Cu neighbour pairs without making reference to the shown, more topological pictures.

From the three magnetic coupling constants above described, the one concerning magnetic centers with the shortest Cu–Cu distance involves the bridging of these centers by two F anions forming a near right angle and, according to the Anderson–Kanamori rules, antiferromagnetic interactions are expected to be unfavourable. On the other hand, the third next-neighbour coupling constant J_3 includes the long Cu–F bond of 2.302 Å and the shortest Cu–F bond

Fig. 2. Schematic representation of the relevant substructures of the CuF_2 crystal.

of 1.916 Å and therefore will also be of minor importance. The absolute values of the constants may be arranged as

$$|J_2| \gg |J_1| \approx |J_3|, \quad (1)$$

and further interactions, taking into account more distant Cu–Cu couplings, can be expected to be negligible.

Cluster calculations and calculations for the bare CuF_2 1D chain, as presented in the previous study, predict a value for J_1 favouring a ferromagnetic order within this substructure. This led us to study periodic systems with the magnetic cell being the same as the crystallographic unit cell – in contradiction to the experiments [2], which claim a magnetic double cell according to the Shubnikov group $P_a 2_1/c$. Moreover, assuming that electron correlation effects would add a factor of three [4] with respect to the UHF result, a rough estimate for the $J_2 + J_3$ sum was used to conclude that the dominant coupling constant J_2 lies in the same order of magnitude as the observed Néel temperature of 69 K.

In the present Letter, the methodology and programs (CRYSTAL 95 [5], DDCI [6–9]) employed are the same as used in the previous publication. However, for the cluster metal atoms a more extended basis set and a small core pseudopotential were used to obtain reliable results for J_1 , J_2 and J_3 and to verify that it is possible to predict the experimental magnetic structure from ab initio calculations. Details about these basis sets have been reported previously [4,10].

2. UHF calculations on periodic systems

Results for the energy of different unrestricted Hartree–Fock solutions on periodic systems, can be directly mapped to the eigenvalues of the Ising Hamiltonian

$$H_{\text{Ising}} = - \sum_i \sum_j J_{ij} S_z(i) S_z(j), \quad (2)$$

thus providing a way to compute the magnetic coupling constants to be used for the physically relevant Heisenberg model Hamiltonian [11,12], which is still inaccessible for 3D periodic systems.

To extract the various coupling constants from one single 3D crystal, different magnetic unit cells are considered, with different spin settings. First, the unit cell is doubled in the crystallographic b and c directions (Fig. 3). Next, the unit cell is doubled in the a direction (Fig. 4). The mapping on the Ising Hamiltonian, together with the total spin projection per unit cell and the resulting total energy with respect to the ‘neutral’ setup fm/afm3 is given in Table 1.

Doubling the unit cell in b or c leaves a still ferromagnetic order in the 1D substructure described by J_1 , and the not completely FM or AFM ordered spin settings should result in exactly the same total energy, provided the system can be described with the next-neighbour Ising Hamiltonian. Doubling the crystallographic unit cell in the a direction breaks the sum of J_2 and J_3 , and permits AFM ordering within the 1D chains. According to the UHF periodic calculations on the cells described in Figs. 3 and 4, the resulting magnetic ground state is the one defined by afm5, which indeed is in full agreement with the experimental observations. To prevent a possible confusion it should be pointed out that when counting interactions one thinks in terms of integer numbers for the individual S_z . Thus all formulae connecting energy differences to coupling constants within the Ising model contain a factor of four due to the fact that for one unpaired electron per site $S_z(i)S_z(j)$ is in fact not ± 1 but $\pm 1/4$. The final values are obtained by taking into account this factor of four.

Making use of all 3D calculations in an averaging manner by minimisation of the error functional of the overdetermined set of linear equations for the

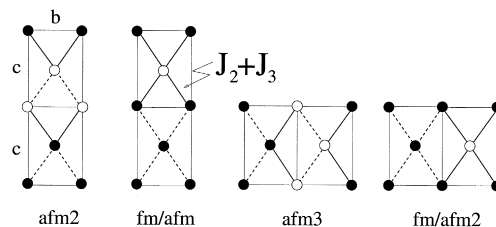


Fig. 3. Schematic drawing of different spin coupling schemes for the (100) plane. Only copper centers are displayed, full circles stand for α spins, open circles for β spins. Ferromagnetic ordering between neighbouring Cu centres appear as dashed lines, afm coupling is indicated by thick solid lines.

three unknowns J_1 , J_2 , and J_3 , the first parameter is extracted as

$$32 J_1 = (-\text{ferro} - \text{afm1} + \text{afm4} + \text{afm5} - \text{afm2} - \text{afm3} - \text{fm/afm} - \text{fm/afm2}),$$

and the other two coupling parameters are obtained by

$$32 J_2 = (\text{afm1} - \text{ferro} + \text{afm5} - \text{afm4}),$$

$$32 J_3 = (\text{afm1} - \text{ferro} - \text{afm5} + \text{afm4}).$$

Inserting the numerical values and taking into account the factor of four for the convention in the Ising Hamiltonian, the following constants can be presented:

$$J_1 = -0.7 \pm 0.8 \text{ K}, \quad J_2 = -23.1 \pm 0.3 \text{ K},$$

and

$$J_3 = +0.9 \pm 0.3 \text{ K}.$$

The ground state is correctly reproduced; however, the sign of J_1 remains uncertain due to the presence of other magnetic coupling constants acting in a range longer than that considered in the definition of the J_1 , J_2 and J_3 . The consideration of up to six magnetic coupling constants, defined by the Cu–Cu distances, does not modify the values in a noticeable way; the estimate of Eq. (1) is fully reproduced.

Certainly, the parameters for the 3D system have been obtained from single-determinant wavefunctions, including only small correlation contributions

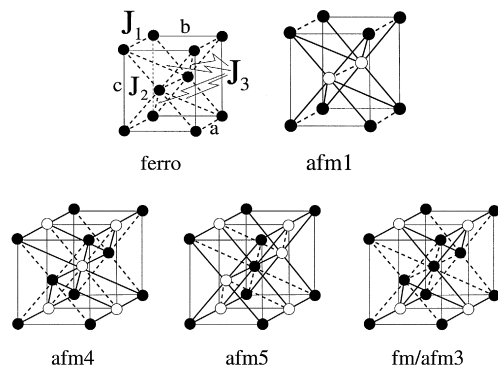


Fig. 4. Diagrammatic representation of spin couplings within supercells, which are not based on ferromagnetic orderings within the 1D chains.

Table 1

The different magnetic solutions and equations used to extract J_1 to J_3 from the periodic calculations. All values are referred to fm/afm3 having a total energy of -7351.685979 hartree for 4 CuF_2 units per double cell

Calculation	S_z	Term	Energy (K)
afm4	0	$4J_1 - 8J_2 + 8J_3$	46.45
ferro	2	$-4J_1 - 8J_2 - 8J_3$	45.34
fm/afm2	1	$-4J_1$	0.60
fm/afm	1	$-4J_1$	0.41
fm/afm3	1	0	0.00
afm3	0	$-4J_1$	-0.09
afm2	0	$-4J_1$	-0.76
afm1	0	$-4J_1 + 8J_2 + 8J_3$	-43.39
afm5	0	$4J_1 + 8J_2 - 8J_3$	-49.58

due to the unrestricted nature of the spin treatment. For a quantitative prediction of the magnetic coupling constants one is still obliged to use state-of-the-art correlation schemes in cluster modelizations of the periodic system. This permits as well to employ spin eigenfunctions and the physically more correct Heisenberg Hamiltonian without intermediate reference [11,12] to Ising's Hamiltonian of Eq. (2).

As a note we may add that UHF periodic calculations on low-dimensional structures have been carried out to see whether simplified models can be used to describe the magnetic order. The results from these calculations are $J_1 = 10.1$, $J_2 = -30.05$ and $J_3 = -2.35$ K. While these values are reasonably close to those obtained from the full 3-D calculations the resulting ground state is the afm1, in clear contradiction with experiment. This incorrect result arises directly from the incomplete description of the full 3D crystal structure.

3. Configuration interaction calculations on cluster models

Following the strategy outlined in Ref. [1] different basic cluster models (Fig. 5) have been cut from the bulk. These clusters are further surrounded by F ions, described in a less accurate way [1], by total ion potentials to represent the next shell of cations, and point charges to simulate the outer electrostatic potential acting on the cluster due to the ionic crystal.

The ab initio equivalent description of the Anderson model is given by the eigenfunctions and eigenvalues of a complete active space configuration interaction (CASCI), calculation. In this case the CASCI is defined by two active electrons and two active, singly occupied, thus magnetic orbitals. The singlet and triplet wavefunctions obtained from the CASCI give rise to results closely comparable to the UHF 3D periodic calculations (see Table 2). Additional electron correlation effects, physically relevant to the magnitude of the magnetic coupling constants and not included in the CASCI, are explicitly taken into account via the difference dedicated configuration interaction (DDCI) schemes, DDCI2 and DDCI3. At the CASCI level, the sign of J_1 is positive, favouring ferromagnetic ordering, whereas the values for the other two coupling constants are in excellent agreement to the periodic calculations. The inclusion of dynamical correlation effects in the energies defining these magnetic coupling constants significantly affects the values obtained by including the Anderson mechanisms only. The best estimate of magnetic coupling constants is obtained by making use of the DDCI3 method which in addition to the physical mechanisms included in DDCI2 adds instantaneous relaxation of the orbitals for the charge transfer forms [4].

For J_2 , the most important coupling constant, the best estimate value is about five times larger than the CASCI one. This large effect of electronic correlation is not so different than that reported for some other compounds. In KNiF_3 and K_2NiF_4 , the CASCI or periodic UHF values are $\sim 30\%$ of the experimental ones which, indeed, are quantitatively reproduced by the DDCI3 method [4]. For the high- T_c superconductor parent compounds, La_2CuO_4 , YBa_2 -

Table 2

Results for the three different magnetic coupling constants, obtained from the respective clusters

	J_1 (K)	J_2 (K)	J_3 (K)
CASCI	+0.63	-26.32	+0.93
DDCI2	+1.02	-67.58	+1.15
DDCI3	+2.41	-132.80	+3.49

Cu_3O_6 , Nd_2CuO_4 and $\text{HgBa}_2\text{Can}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$, the CASCI accounts for $\sim 20\%$ of DDCI3 value only [13]. A similar situation is found for the SrCu_2O_3 ladder compound for the two possible, leg and rung, magnetic interactions [14]. In CuF_2 , the CASCI value is $\sim 20\%$ of DDCI3 as in the cuprates above described, and also in KCuF_3 [10]. Thus, the estimate of J_2 given in Ref. [1] based on the results for the nickel perovskites, was still too low.

Now, with J_2 of -130 K, one might naively think on the Ising Hamiltonian ratio between J and T_c , of 0.567 for a 2D square lattice [15], arriving nearly at the observed T_c of 69 K for CuF_2 . However, for thermodynamic quantities the Heisenberg Hamiltonian should be employed, which for a 2D system has no finite Néel temperature [16].

Concerning the magnetic ground state of CuF_2 , the logic of the UHF calculation may be reversed. Inserting the values of the coupling constants found so far into the different terms presented in Table 1, the state named afm5 still remains the state with the lowest total energy, even with J_1 being positive. It is indeed necessary to regard the interplay of all three coupling constants for the full magnetic ordering of the 3D crystal.

4. Conclusions

Periodic UHF calculations on various unit cells have enabled us to determine directly the magnetic ground state of CuF_2 . In addition, the local nature of the magnetic coupling constant in wide-gap insulators [4] permits us to obtain accurate values of these quantities from correlated ab initio cluster model wavefunctions. Both first principle methods, periodic and cluster model approaches, predict the correct ground state magnetic structure (afm5 in Fig. 4).

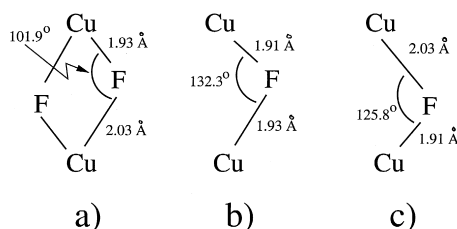


Fig. 5. The three different basic clusters considered, each representing one coupling constant: (a) J_1 ; (b) J_2 ; and (c) J_3 .

Moreover, the cluster model approach provides an accurate estimate of the most important magnetic coupling constants. The cluster calculations in this compound support previous findings in copper-containing wide-gap insulators [13,14]. In all these compounds the mechanisms included in the Anderson superexchange model only account for $\sim 20\%$ of the total value of the antiferromagnetic, J_2 , coupling constant.

In summary, the magnetic structure of the monoclinic CuF_2 compound is accurately described from first principles based methods that combine periodic and cluster approaches. The resulting antiferromagnetic ground state is in accordance with experimental findings, with the basic coupling constant $J_2 \approx -130$ K, responsible for the magnetic ordering within (100) sheets, being ~ 50 times larger than the other two constants considered.

Acknowledgements

The authors are indebted to Dr. P. Thalmeier and Dr. R. Pietig (Dresden) for stimulating discussions. Financial support has been provided by the German Max Planck Society and the Spanish ‘‘Ministerio de Educaci3n y Ciencia’’, CICYT project PB98-1216-CO2-01. The UHF calculations on the periodic systems were performed at the Max Planck Institute in Dresden and originated from a grant of the European Community for a stay in Barcelona (P.R.) through the TMR program, contract ERB-FMGE-CT95-0062, held by the CESCA/CEPBA supercomputing cen-

ters. I. deP.R.M. is grateful to the University of Barcelona for a predoctoral fellowship, and C. deG. acknowledges the financial support through TMR Marie Curie grant FMB-ICT-983279.

References

- [1] P. Reinhardt, M.-P. Habas, R. Dovesi, I. de P.R. Moreira, F. Illas, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1016.
- [2] P. Fischer, W. H3lg, D. Schwarzenbach, H. Gamsj3ger, *J. Phys. Chem. Solids* 35 (1974) 1683.
- [3] J.K. Burdett, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2244.
- [4] I. de P.R. Moreira, F. Illas, C.J. Calzado, J.F. Sanz, N. Ben-Amor, D. Maynau, J.P. Malrieu, *Phys. Rev. B* 59 (1999) R6593.
- [5] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, M. Caus3, N.M. Harrison, E. Apr3, *CRYSTAL 95 User’s Manual*, University of Torino, Torino, 1996.
- [6] R. Caballol, O. Castell, F. Illas, I. de P.R. Moreira, J.P. Malrieu, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 7860.
- [7] R. Caballol, K. Handrick, O. Castell, *Generation of the Difference Dedicated CI list, DDCI*, Tarragona, 1995.
- [8] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J.P. Malrieu, *Chem. Phys.* 172 (1993) 33.
- [9] J. Miralles, J.P. Daudey, R. Caballol, *Chem. Phys. Lett.* 198 (1992) 555.
- [10] I. de P.R. Moreira, F. Illas, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 5179.
- [11] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5737.
- [12] L. Noodleman, E.R. Davidson, *Chem. Phys.* 109 (1986) 131.
- [13] D. Mu3oz, F. Illas, I. de P.R. Moreira, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1579.
- [14] C. de Graaf, I. de P.R. Moreira, F. Illas, R.L. Mart3n, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 3457.
- [15] C. Domb, in: G.T. Rado, H. Suhl (Eds.), *Magnetism*, Vol. IIa, Academic Press, New York, 1965.
- [16] N.D. Mermin, H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966) 1133.

Une autre application des entourages, également utilisée dans la littérature, concerne les problèmes de surfaces, de relaxation, d'adsorptions et de réactions induites par des défauts comme des marches, des lacunes ou des adatoms. Là encore, pseudopotentiels et charges ponctuelles sont considérés comme des outils de travail habituels.⁵⁵

Intéressons-nous d'abord à l'exemple très simple d'une surface polaire. Dans ces surfaces les ions positifs et négatifs ne sont pas dans une seule couche neutre, mais forment chacun une couche bidimensionnelle. A l'intérieur du solide, chaque couche est stabilisée par les couches voisines. Or la dernière couche, celle de surface, n'a pas de couches voisines symétriques, et va donc être attirée vers l'intérieur du crystal. La conséquence immédiate est la création d'un dipôle perpendiculaire à la surface.

Au-delà de cette vision simple, de nombreux auteurs ont discuté depuis longtemps, autour de la question de savoir si ces surfaces peuvent avoir un moment dipolaire ou pas. Déjà Pierre Curie s'était intéressé à ces problématiques, en étudiant la pyroélectricité, c'est-à-dire des charges de surfaces induites par la dilatation d'un crystal en fonction de la température. Un argument relativement simple, mis en avant par les travaux de Tasker,⁵⁶ est qu'une surface polaire de taille infinie ne peut avoir un moment non nul par maille élémentaire, car la somme sur tous les dipôles de cette surface — et un dipôle macroscopique — serait infinie. Donc les moments existants seraient dûs aux limites de taille finie. Or, comme les calculs sur les systèmes étendus fournissent l'énergie et les moments électrostatiques par cellule, cette limite macroscopique n'entre pas explicitement dans le calcul.

Le modèle que nous allons étudier est constitué de trois charges, une positive (+2) et deux négatives (-1). En fixant la position de deux d'entre elles, la question est de savoir où va se mettre la troisième, si sa position reste libre en z , mais fixée en x et y . Les limites sont claires, puisque pour $z = 0$ et $z = \infty$ de la charge négative fixée, la charge négative libre va se retrouver à $z = 0$. Entre ces deux extrêmes c'est la position indiquée qui est adoptée, induisant immédiatement un dipôle avec une composante en z .

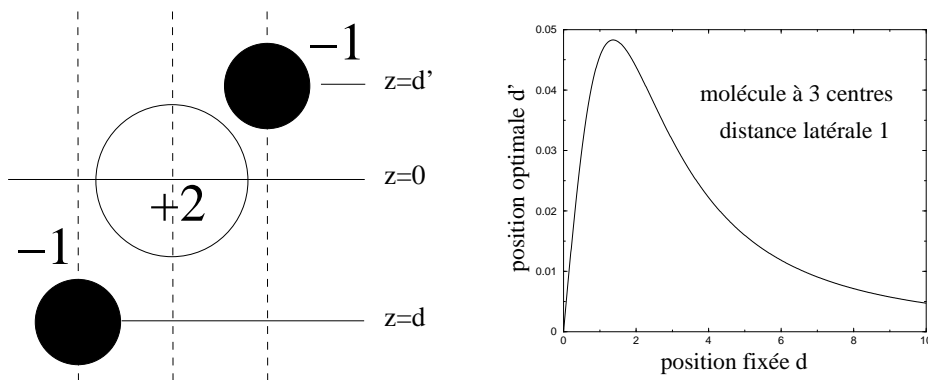


FIG. 21. Modèle à trois charges et position d' optimale de la charge libre, en fonction de la position d de la charge fixée.

Le modèle peut être étendu à des chaînes uni-dimensionnelles ou des grilles bidimensionnelles, qualitativement avec le même résultat, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet répulsif,

empêchant l'existence d'un moment dipolaire perpendiculaire à la surface. En tous cas, la contribution de la sommation infinie des dipôles ne joue aucun rôle sur l'énergie totale de la surface.

Avec un modèle hémisphérique et simplifié du solide, j'ai retrouvé les mêmes résultats. Par conséquent, il est parfaitement possible de minimiser l'énergie totale sans introduire une contrainte sur le moment dipolaire.

L'expérimentation numérique avec des modèles semi-empiriques et ab-initio (Réf. 57 et publication [13]) montre que la corrélation électronique contribue significativement à la relaxation des premières couches d'atomes, même pour un cristal aussi simple et ionique que Al_2O_3 . Obtenir des valeurs fiables reste un défi théorique, d'autant plus que les expérimentateurs ont difficilement accès à ces informations par diffraction d'électrons (XPD ou LEED) ou par microscopie à effet tunnel (STM).

3. La description des surfaces ioniques

Ce chapitre décrit la modélisation de la surface d'un cristal ionique par une technique quelque peu différente de celle utilisée pour traiter CuF_2 dans la mesure où elle n'utilise des multipôles à la place de charges ponctuelles et qu'elle n'introduit pas de pseudopotentiels. Ces multipôles sont déterminés à partir de valeurs du potentiel électrostatique engendré par la surface, calculées sur une grille de points située au-dessus de cette dernière.

Cette approche a été proposée initialement par M. Causà à Turin⁵⁸ et a été reprise et développée par la suite. Une première implémentation, basée sur une version expérimentale de CRYSTAL92, a disparu depuis les travaux communs en 1995 et la publication [5]. Le système de programmes pour les calculs en orbitales localisées, développé depuis 1996, fournissait une bonne base de départ pour une implémentation plus homogène et moins dépendante du programme CRYSTAL. Elle inclut les multipôles dans la partie mono-électronique de l'opérateur de Fock et l'optimisation des multipôles en résolvant un système linéaire de dimension finie, parfaitement détachable du calcul quantique et ne nécessitant donc pas une structure périodique. Seul le potentiel électrostatique est calculé par un programme adapté aux systèmes périodiques.

Les limites du modèle choisi sont claires : la première est que les multipôles obtenus ne décrivent pas le potentiel en dehors de la région où le potentiel est calculé. La seconde limite est qu'il est impossible de reproduire le potentiel électrostatique dans les régions où la densité électronique de la surface est significative, puisque les multipôles sont inadéquats pour décrire un potentiel avec pénétration. Il est donc indispensable d'échantillonner la région complète de l'adsorption envisagée, à l'exception de sphères (par exemple rayons van der Waals) autour des atomes de la surface. Ceci exclut par exemple une description de la formation d'une liaison principalement covalente sur la surface. L'utilisation des fonctions diffuses dans la base de l'agrégat requiert également une attention particulière afin d'empêcher les électrons de quitter l'agrégat. La prise en compte de la corrélation électronique demande d'ailleurs d'ajouter à la base optimisée pour des calculs Hartree-Fock des fonctions de corrélation relativement compactes, puisqu'une densité électronique corrélée est habituellement un peu plus compacte que la densité Hartree-Fock.

Nous reproduisons ici une figure de la publication [5], dont nous donnons la copie intégrale à la fin de ce chapitre, pour montrer ce que l'on peut obtenir par cette approche de multipôles

déterminés d'une façon autocohérente à partir d'un calcul sur un système périodique.

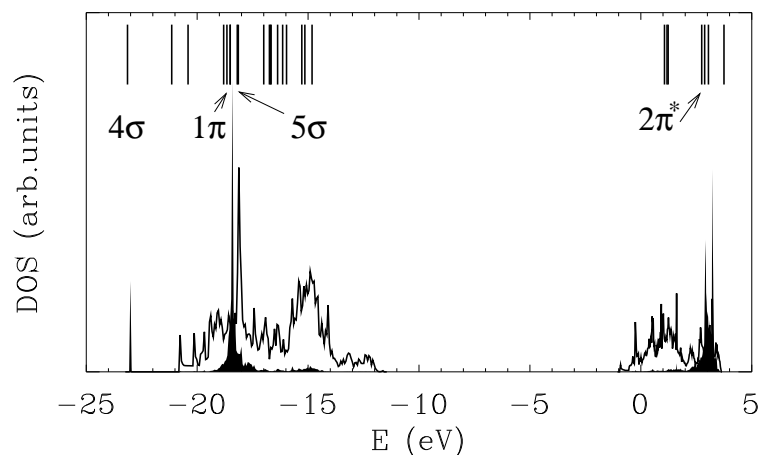


FIG. 22. Coïncidence entre la densité d'états de la surface et sa modélisation par un agrégat TiO_5^{6-} entouré de multipôles pour décrire l'adsorption de CO sur la surface (110) du rutile. La partie noire de la densité d'états est la projection sur les molécules de CO adsorbées sur la surface, tandis que la partie blanche est la projection sur les atomes de la surface, pris dans l'agrégat TiO_5^{6-} .

Les énergies des orbitales moléculaires de l'agrégat (et d'une molécule adsorbée) sont très sensibles à l'environnement électrostatique, comme le sont les énergies des orbitales de cœur en spectroscopie des surfaces. En visant de faire coïncider la densité d'états du calcul périodique avec les emplacements énergétiques des orbitales de l'agrégat nous avons un indice sur la qualité de l'extraction de multipôles. Cette coïncidence en valeurs absolues était beaucoup moins importante dans le cas de CuF_2 , puisque dans un solide tridimensionnel un entourage grossier conduit à un déplacement global de tout le spectre des énergies orbitales. Sur une surface, par contre, l'échelle des énergies est fixée par la limite de grandes distances; la coïncidence des énergies du calcul périodique via la densité d'états et du calcul modèle utilisant un agrégat avec entourage devient essentielle.

L'exemple de TiO_2 a montré qu'il est impossible de reproduire le spectre à l'aide des seules charges ponctuelles, ce qui oblige à considérer des multipôles d'ordre supérieur. La procédure mise en œuvre comprend plusieurs étapes :

1. Calcul du potentiel électrostatique au-dessus de la surface du crystal, sur un réseau de points. Ceci est fait de manière standard par le programme CRYSTAL, à partir de la version 95.
2. Définition de l'agrégat, puis des positions des atomes à remplacer par des multipôles. Là aussi, toutes les informations sont calculées par CRYSTAL.
3. Construction des multipôles de départ, par un programme extérieur.
4. Calcul des intégrales du potentiel créé par les multipôles, dans la base gaussienne utilisée sur l'agrégat.

5. Calcul auto-cohérent de la solution Hartree-Fock de l'agrégat dans le champ des multipôles.
6. Calcul du potentiel électrostatique provoqué par l'agrégat.
7. Construction de nouveaux multipôles à partir de la différence des potentiels. Une boucle d'itérations est obtenue en retournant à l'étape 4.
8. Adsorption d'une molécule ou autre modification de l'agrégat représentant le système périodique. Ce n'est qu'à cette étape que la corrélation électronique peut être prise en compte.

Les étapes 3 à 7 exigent des implémentations nouvelles, capables de gérer des multipôles au delà des simples charges. Pour l'instant les charges, les dipôles et les quadripôles sont utilisables, mais la généralisation aux multipôles d'ordre plus élevé n'est pas difficile.

L'étape 3 passe par la différence entre le potentiel électrostatique de la surface idéale et le potentiel provoqué par les atomes de l'agrégat quantique, coupé du solide. En pratique on extrait les éléments de la matrice de la densité électronique du système périodique correspondants aux atomes de l'agrégat,[†] leur potentiel étant calculé séparément. Les multipôles de départ devront correspondre grossièrement à cette différence des potentiels. Dans les étapes 4 à 7 une autre base d'orbitales atomiques peut être employée, et les multipôles sont corrigés pour correspondre au nombre d'électrons de l'agrégat et à une répartition des électrons légèrement différente. Les itérations de l'optimisation des multipôles n'ont pas toujours un point de convergence correspondant à une situation physique — nous devons plutôt utiliser la coïncidence énergétique comme critère pour décider de la fin de l'optimisation.

Comme toujours, le diable est caché dans les détails. L'optimisation des multipôles est une procédure extrêmement délicate, à cause des dépendances linéaires entre multipôles d'ordres différents. Le choix des points, dans lesquels le potentiel est déterminé, le nombre de multipôles à considérer, tout cela demande des études préalables et beaucoup d'expérience. Une fois maîtrisée, la méthode d'entourage par des multipôles devrait concurrencer d'autres approches utilisées.

J'ai alors (re-)implémenté à Paris la procédure dans le logiciel expérimental pour obtenir une plus grande flexibilité et pour également profiter des développements concernant la corrélation électronique. Ce travail est en cours de développement. Nous en donnons quelques résultats préliminaires, sur l'exemple de la surface (001) de MgO.

Ce cristal très ionique de structure NaCl ne montre pas de relaxation des atomes de la surface. Un modèle simple est constitué par un agrégat MgO_5^{8-} entouré de charges de symétrie C_{4v} . Un calcul périodique de la surface, en utilisant un film mince de 12 couches ioniques est d'abord effectué. On trouve avec 1690 positions, réduites à 272 multipôles irréductibles grâce à la symétrie, un ensemble neutre autour de l'agrégat MgO_5^{8-} en prenant des charges ± 2 sur chaque centre ionique.

Le premier ajustement des multipôles est fait avec environ 800 points dans la région de l'agrégat et en imposant une charge totale de +8 pour l'ensemble des multipôles. Les

[†]Le nombre d'électrons dans cette partie de la matrice densité périodique n'est qu'approximativement celui de l'agrégat considéré.

charges sont optimisées une par une en minimisant la différence entre le potentiel créé par les multipôles et celui de la surface périodique sans les atomes de l'agrégat. Une fois chaque charge de l'entourage corrigée, la procédure peut être relancée, et après cinq cycles d'optimisation les charges et le potentiel se stabilisent.

A ce stade nous utilisons le réseau de points de potentiel au-dessus de la surface pour lancer les optimisations autocohérentes. Deux itérations permettent d'obtenir un bon ensemble, avec la coïncidence recherchée :

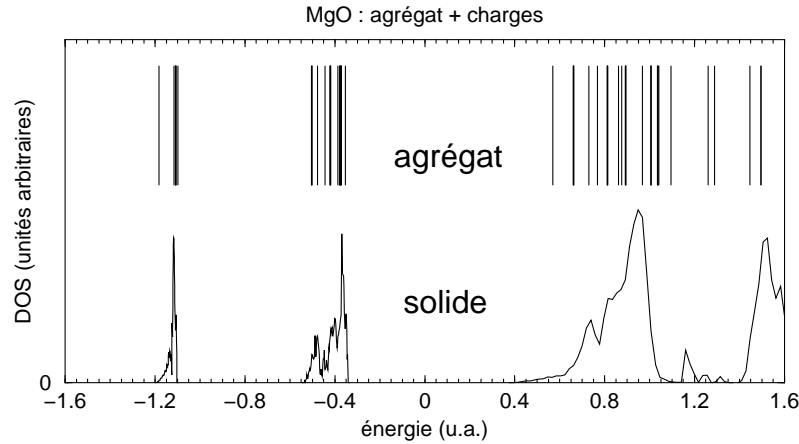


FIG. 23. Densité d'états et énergies des orbitales de l'agrégat, entouré de charges adaptées. Les mêmes bases atomiques ont été utilisées pour les deux calculs.

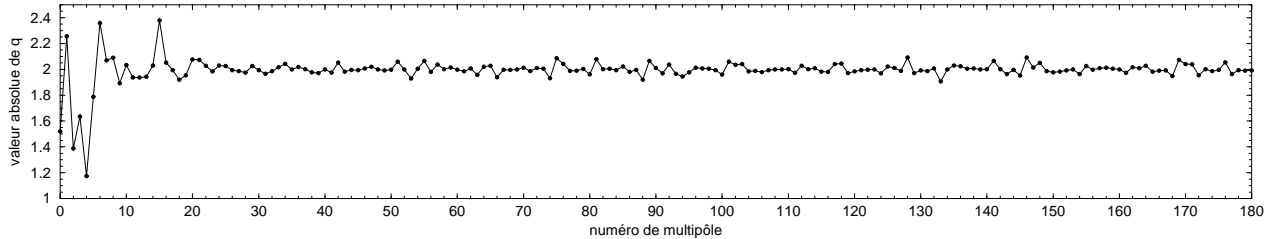


FIG. 24. Valeurs absolues des charges (irréductibles) autour de l'agrégat de MgO_5^{8-} , indiquant que la portée de la zone quantique se limite grosso modo aux 25 premières positions.

Dans le cas du cristal de MgO nous n'avons pas trouvé de point stable en incluant les dipôles et les quadripôles. Le cristal ionique, d'une structure compacte, apparaît être bien décrit par des ions sphériques et de sorte que les multipôles d'ordre supérieur n'améliorent que localement la qualité du potentiel, d'autant que les contributions entre des multipôles d'ordres différents se compensent en partie. Dans le cas de TiO_2 la structure plus ouverte et la coordination des ions plus variée rend nécessaire d'aller au-delà de simples charges.

Les valeurs des charges dans MgO après l’adaptation ne sont pas très différentes des valeurs initiales de ± 2 (Fig. 24). L’analyse de population de Mulliken donne dans les deux cas, calcul périodique et agrégat, des atomes parfaitement ioniques :

TABLEAU VIII. Populations d’après Mulliken. O(lat) représente l’oxygène dans la première couche, O(vert.) celui en dessous du magnésium.

	calcul périodique	agrégat
Mg	10.038	10.028
O(lat.)	9.957	9.990
O(vert.)	9.981	10.012

Une fois l’entourage déterminé, l’étude de l’adsorption de CO (avec prise en compte de la corrélation) peut être effectuée comme nous l’avons montré dans la publication [5]. Le même environnement peut être ensuite utilisé pour des calculs avec des bases différentes.

A ce stade actuel de développement la nouvelle version du logiciel donne de bons résultats. Il faut souligner que l’ajustement des multipôles est nécessaire pour tenir compte :

- des défauts de la représentation du champ électrostatique dans la zone de densité électronique non-nulle (zone de pénétration)
- du nombre fini des positions des multipôles, représentant la sommation infinie du système périodique.

Dans le cas de MgO le potentiel est déjà correctement représenté par un ensemble de charges ponctuelles, sans dipôles ni quadripôles.

Une alternative à l’ajustement de multipôles aux longues distances peut être d’évaluer le potentiel d’un ensemble de multipôles infini par la méthode d’Ewald^{59,60} et d’ajouter une correction locale autour de l’agrégat fini pour tenir compte de la pénétration.

Avant de programmer la sommation d’Ewald, il est possible d’envisager d’autres applications telles que les surfaces d’Al₂O₃, la description de la relaxation en incluant la corrélation électronique au-delà de l’approximation Hartree-Fock ou des études d’autres surfaces très ioniques, difficilement traitables par les méthodes “à la mode” de développement d’orbitales sur des ondes planes.

Une autre suite sera l’application à des surfaces de la glace comme modèle d’une comète et l’adsorption de molécules simples par son voyage dans l’espace. Dans ce cas il ne s’agit plus d’un cristal ionique, mais d’un ensemble de dipôles moléculaires, où l’utilisation des multipôles au delà de simples charges devrait jouer un rôle plus important. Dans le même domaine astrophysique la formation des météorites ou les questions d’exobiologie (formation de premières molécules de la vie) peuvent être abordées.

Adsorption of CO on TiO₂ (110) studied by means of a cluster model surrounded by multipoles obtained from slab calculations

P. Reinhardt*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn, Wegelerstraße 12, 53115 Bonn, Germany

M. Causà

Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Fisica e Chimica dei Materiali, Via Pietro Giuria 5, 10125 Torino, Italy

C. M. Marian and B. A. Heß

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn, Wegelerstraße 12, 53115 Bonn, Germany

(Received 9 January 1996; revised manuscript received 1 August 1996)

An array of point multipoles is used to mimic the long-range Coulomb interactions in a TiO₆⁶⁻ cluster model designed to describe the adsorption of CO on a rutile surface. The multipoles are derived from the electron density and the concomitant electrostatic potential of a slab model of the (110) surface of rutile as calculated in a periodic Hartree-Fock approach. The motivation for the use of a cluster model is the possibility of inclusion of electron correlation by means of quantum-chemical methods, which is to date not easily possible in periodic Hartree-Fock calculations. In contrast to an array of point charges based on a Mulliken population analysis of the periodic charge distribution, the distributed multipoles show good agreement of adsorption properties as compared to a slab calculation. Surface relaxation has a significant influence on the binding of the adsorbate. [S0163-1829(96)08844-3]

INTRODUCTION

Rutile is a compound of interest to both experimentalists and theoreticians because of its wide abundance, catalytic properties of the surfaces, high symmetry of the elementary cell, and moderate number of electrons despite the presence of the transition metal Ti. Both its geometric^{1,2} and electronic properties³⁻⁶ are well known, and its bulk and surface properties have been extensively studied with theoretical means ranging from simple models⁷⁻¹² to modern *ab initio* methods.¹³⁻¹⁷ To model the adsorption of small molecules on rutile surfaces, Fahmi and Minot^{18,19} used polymer chains to maintain the most significant features of the rutile structure in a tractable periodic ansatz. Vogtenhuber *et al.*⁵⁴ treated the dissociation of water using a slab model, and further cluster-model studies based on semiempirical methods²⁰⁻²² or at *ab initio* level²³ may also be found in the literature. Most of these studies employed an unrelaxed surface cut from the bulk crystal as a model for the substrate neglecting the significant relaxation¹⁷ of the surface ions.

CO is bound only weakly on the titanium dioxide surface as is shown by IR shifts of about 40 wave numbers from 2148 to 2185 cm⁻¹ (Refs. 24 and 25) for the CO stretching frequency. The isosteric heat of adsorption for this system is reported as 80 kJ/mol,²⁶ derived from experiments conducted at sample temperatures of 300 to 370 K. According to thermal-desorption experiments, CO desorbs between 175 and 225 K from the oxidized (110) rutile surface yielding an attributed binding energy of 45–50 kJ/mol (Ref. 27) or, more recently, 32 kJ/mol.²⁸ A second species which desorbs from the surface at higher temperatures up to 350 K is ascribed to the adsorption of CO at oxygen vacancy sites on a defective surface.²⁸ The latter finding may explain the reported isosteric heat of adsorption of 80 kJ/mol.

The adsorption of CO on transition-metal surfaces is commonly rationalized by the Blyholder model,²⁹ stipulating a donation of the 5σ electrons into empty *d* states of the metal, and a back-donation from the metal into the 2π* antibonding orbital. *Ab initio* calculations on carbonyl molecules [FeCO, NiCO, CuCO, Ni(CO)₄, and Fe(CO)₅] have shown that the binding energy of the CO toward the transition-metal atom requires including the correlated motion of the electrons to model the back-donation correctly.³⁰⁻³²

Rutile is formally composed of Ti⁴⁺ cations and O²⁻ anions, but experiments^{4,5} as well as *ab initio* calculations¹³ show significant contributions of Ti *d* orbitals to the O 2*p*-derived valence bands. A simple point charge-model using either +4/-2 charges or charges obtained through a Mulliken analysis appears to be too crude to represent the partly covalent character of the electron distribution of rutile in an embedded-cluster model. As an alternative to this localized approach of a cluster we can apply the Hartree-Fock scheme for periodic systems,^{33,34} but have a restricted possibility to treat the electron correlation in a well controlled fashion. The slab calculation, however, can provide a good reference system for a cluster model, as is exemplified in this paper.

In general, cluster models for adsorption can start from a bare cluster of atoms, cut out from the periodic structure, or an "embedded cluster," which makes use of auxiliary objects (such as, e.g., point charges, point multipoles, polarizable charges, pseudopotentials) to model the long-range Coulomb interactions of the cluster atoms with the infinite lattice. In particular for small clusters, the neglect of these long-range interactions in the case of the bare cluster is serious, and thus an embedding is generally preferable, except probably in the case of very large clusters.^{21,22}

The simplest embedded-cluster model is obviously a cluster surrounded with point charges which are defined by

means of the formal charge of a site in an ionic compound. An obvious extension is provided by use of charges obtained from a Mulliken analysis of a corresponding slab calculation. A more sophisticated and particularly appealing yet still simple model has been used in the study of CO adsorption on the fully ionic compounds LiF (Ref. 35) and MgO.³⁶ In these studies, the electrostatic potential above the surface in the region of the adsorbate was calculated, and used to determine a point-charge embedding such that it reproduced the *ab initio* potential in a number of points in the vicinity of the adsorption site.

Due to the large number of adjustable parameters, however, this procedure easily leads to charges in the range of several thousand a.u. which fit the potential well, but model fact in higher multipoles. Because of this behavior and because of the covalency of TiO₂, we chose here to include multipoles from the beginning, and to adjust their components in the fitting procedure, which will be described—after a short review of results on bulk rutile and the (110) surface—in the following sections. Here we propose an iterative procedure to obtain a good agreement between the potential of the slab and that of the cluster including the multipoles. After describing the fitting procedure for a set of multipoles, we show results for the adsorption of CO on a slab model of the rutile (110) surface employing a 2×1 supercell as a reference for comparison with the adsorption on top of the cluster titanium atom in the framework of the cluster model.

I. METHODOLOGY

The Hartree-Fock (HF) calculations on periodic systems are carried out with the program CRYSTAL92.³⁷ The program has been modified to allow the calculation of the electrostatic potential at specified points, and the ability to estimate the correlation energy using *a posteriori* density functionals of the Hartree-Fock density (DFT).^{38,39} Here we employ the gradient-corrected correlation-only density functional of Perdew *et al.*⁴⁰ CRYSTAL92 can be used to study molecules, but for the application of the quantum-chemical correlation methods for molecules we employed the program TURBOMOLE,⁴¹ and used the wave function of the molecule calculated with CRYSTAL as a starting vector for the self-consistent-field procedure. We calculate the correlation energy by means of perturbation theory (Møller-Plesset second order, MP2), but in principle there is no obstacle to the employment of more sophisticated quantum-chemical correlation methods. The inclusion of the potential of multipoles (charges, dipoles, and quadrupoles) which we wish to use to describe the surroundings of the cluster can be implemented in a straightforward manner for the calculation of the additional one-electron integrals with Hermite Gaussians (CRYSTAL), and using an additional transformation to Cartesian Gaussians (TURBOMOLE).

Before we start describing the multipole model we should like to review some results of calculations on bulk rutile and the bare (110) surface, since in this study we use the pseudopotential of Dolg *et al.*⁴² with a specially designed basis set, and resulting properties show (small) differences to those obtained with all-electron calculations which have been published previously.¹⁷ The use of pseudopotentials in general is

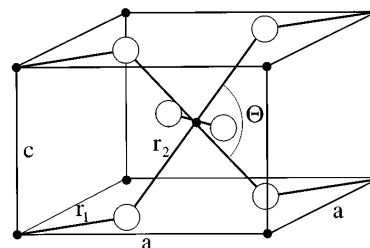


FIG. 1. TiO₂ in the rutile structure with the corresponding space group $P4/2mnm$ or D_{4h}^{14} with 16 symmetry operators. Three independent lattice parameters are necessary to describe the structure of which the internal coordinates r_1 , r_2 , and Θ were chosen for the geometry optimization.

necessary for this system because the study of the adsorption of CO requires surface unit cells which are not tractable with all-electron calculations with reasonable effort.

It has been shown that pseudopotentials give accurate lattice parameters,^{43,16} but that the inclusion of $3sp$ orbitals in the titanium pseudopotential has to be done carefully.^{44,45} For titanium we therefore chose the small-core pseudopotential of Dolg *et al.*,⁴² which is published together with a 31111/22111/411 basis set ($s/p/d$, alternatively denoted as $(8s7p6d) \rightarrow [6s5p3d]$). This basis set contains individual contractions and sets of exponents for s and p functions, which lead us to use a modified set with equal exponents but different contractions for the two angular momenta (sp functions). These are contractions described by 411/411/41, and can be obtained from the authors upon request. To construct this set we used two more functions for the free atom to model the diffuse $4s$ orbitals, which are unoccupied in the compound TiO₂. These functions were omitted in a bulk calculation, and the three remaining primitive functions have been optimized in the crystal environment resulting in exponents of 1.136, 0.4562, and 0.2964 for the sp , sp , and d functions. For the oxygen atom we use the pseudopotential and basis set given by Bouteiller *et al.*,⁴⁶ which is a 31/31 (s/p)-contracted basis set. The single primitive function was reoptimized in the rutile crystal, resulting in an exponent of 0.2787.

The CO molecule is described with a 6-31G* standard basis set (i.e., essentially at the double- ζ plus polarization level) with d exponents of 0.626 and 1.33 (Ref. 47) on carbon and oxygen, respectively. At the Hartree-Fock level this leads to a dipole moment with a positive carbon atom in contrast to experiment, which is a well-known flaw of the comparatively simple model,⁴⁸ but does not lead to serious consequences as concerns the adsorption, because the electrostatic interaction of the CO molecule with the surface is determined mostly by its higher moments. The Boys-Bernardi counterpoise correction⁴⁹ has been chosen to account for the basis set superposition error (BSSE).

II. SHORT REVIEW OF RESULTS FOR BULK RUTILE AND THE (110) SURFACE

Using the specific basis sets given above, geometry optimizations were performed for the three independent lattice

TABLE I. Equilibrium lattice parameters (r_1, r_2, Θ), additional structure parameters ($a, c, c/a$, volume V, x), and calculated bulk modulus B .

	r_1 (pm)	r_2 (pm)	Θ ($^\circ$)	a (pm)	c (pm)	c/a	V (\AA^3)	x	B (MBar)
Pseudopotential	197.2	196.1	100.9	455.5	302.4	0.664	62.74	0.3061	2.79
All-electron ^a	196.5	196.9	100.5	455.9	302.7	0.664	62.91	0.3048	2.81
Experiment ^b	197.64	194.59	98.8	458.6	295.5	0.644	62.36	0.3047	2.39

^aReference 17.

^bReference 2.

parameters r_1, r_2 , and Θ of rutile (see Fig. 1), yielding results close to experiments² and all-electron calculations¹⁷ (Table I). A calculated bulk modulus according to Murnaghan's equation of state^{50,51} agrees well with the all-electron calculations, but is significantly too large compared with experimental results as has been discussed in Ref. 16.

From this equilibrium geometry, a slab of three titanium layers was cut (Fig. 2), and the surface atoms were allowed to relax. Resulting displacements are in the range of 10 pm for the outermost ions, while the underlying oxygen atoms are shifted inwards by 6 and 2 pm, respectively (Table II). As for the all-electron calculations presented in Ref. 17, we see a convergence toward bulk properties within a slab consisting of five titanium layers according to, e.g., a Mulliken population analysis. In accordance with resonant photoemission results, which show contributions of titanium sites for the whole valence band,^{3,5} the bulk charges show a titanium atom carrying an effective charge of +2.8.

The electronic structure shows no surface states lying between occupied and unoccupied orbitals, although there are distinct features in the density of states (DOS) of the valence band which can be attributed to the surface oxygen atoms.

III. GENERATION OF MULTIPOLES

To describe an ionic system such as rutile using a cluster approach, the cluster must somehow be stabilized taking into account the Madelung potential acting on the cluster itself. This can be conveniently accomplished by point charges which are adjusted to form together with the cluster in total a neutral object or to match the Madelung potential in a few selected points, e.g., the cluster-atom positions, but without

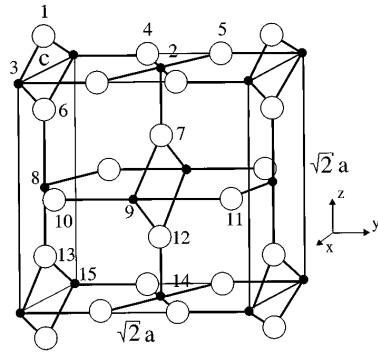


FIG. 2. The two-dimensional elementary cell of a three-layer slab with the orientation (110).

any restriction elsewhere. The differences of the fitted charges from the initially guessed point charges can be made small in order to maintain their physical significance,⁵² since only a small number of free parameters are involved and near linear dependencies in the fitting procedure can be avoided. Our approach is somewhat different in that the electrostatic potential of the electron density generated by means of a quantum-mechanical two-dimensional periodic model (Hartree-Fock in this instance) in a large number of points is used as a reference to fit a set of distributed multipoles. This potential and position of the multipoles are obtained from a five-layer slab of (110) orientation (Fig. 3). About 800 atoms of the slab are chosen inside a disk with a diameter of 25 a.u. around the adsorption site to be replaced by multipoles. As a cluster we chose a TiO_5 molecule comprising the next neighbors of the carbon atom of the CO molecule to be studied as an adsorbate. The adsorption on just one center makes it difficult to cut a stoichiometric cluster as a local model maintaining the C_{2v} symmetry of the system, and one has to deal with highly charged molecules, here formally -6 . According to a Mulliken analysis the charge of the TiO_5 unit cut from the slab wave function is -4.147 , which is close to a trial charge of -4 still forming a closed-shell molecule. However, when using -4 instead of -6 for the cluster charge, an additional virtual orbital of either A_2 or B_1 symmetry occurs in the middle of the former gap between occupied and virtual orbitals which cannot be shifted upwards by the multipoles. For a cluster charge of -6 this orbital is well among all other occupied ones, and the charge of the central cluster atom shows good agreement with that of the slab calculation, as will be shown below.

At this point, we have to address a serious matter, which is common to all of the embedding schemes which model only the electrostatic potential of the cluster surroundings. Since the reference potential is given from an independent slab calculation, one might think of augmenting the basis set for the molecular aggregates by diffuse or polarization functions in order to overcome the basis set limitations dictated by the periodic calculations. However, for a highly negatively charged cluster the addition of diffuse functions bears the risk that the electrons migrate into the region governed solely by the electrostatics. When employing basis functions

TABLE II. Resulting displacements for the surface atoms in pm. Labeling of atoms is according to Fig. 2.

atom	1	2	3	4,5	6	7	4,5 (Δy)
type	O	Ti	Ti	O	O	O	O
Δz (pm)	-14.0	-14.3	+9.4	+6.8	-5.4	-1.5	± 7.4

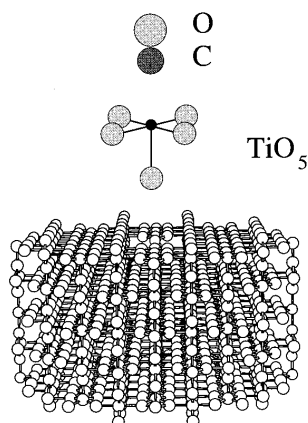


FIG. 3. Arrangement of the CO molecule, the TiO₅ cluster, and 873 multipoles. The positions of the multipoles are those of the atoms of a relaxed five-layer slab.

with a higher angular momentum, the iterative adjustment of the multipoles can result in a competition of the classical and quantum-mechanical contributions to the given potential—a problem we also encountered when adding d functions to the cluster oxygen atoms. Since these problems can be tackled in an adequate manner only if some basic knowledge has been collected for the method proposed here, in the present paper we will restrict ourselves to the same basis sets for the periodic structures and the cluster model, bearing in mind the incompleteness of our study.

The iterative fit of multipoles (charges, dipoles, and quadrupoles) is achieved in two major steps. First, the potential of the slab—excluding the contributions of the basis functions at the cluster site—is computed at several thousand points above the surface around the adsorption site and approximately 500 points in the cluster region, and the multipoles are adjusted to match this potential. To avoid near-linear dependencies of the least-square fitting procedure, the adjustment is made sequentially for each set of symmetry-equivalent multipoles beginning with the set next to the cluster center and working through up to the most distant ones. Repeating this procedure will improve the overall quality of the fit since the inner sets of multipoles are then allowed to react to the changes of the outer ones, but again bears the danger of increasing near-linear dependencies of the multipole components.

At this stage, our finite set of multipoles models the potential of the infinitely extended charge distribution of the slab. The outermost fitted point charges are scaled such as to compensate for the formal charge of the molecular cluster to be treated in the second step. No restrictions other than symmetry equivalence under the operations of the point group C_{2v} are imposed on dipoles and quadrupoles. Nevertheless, the components of each multipole are found to keep reasonable values. Since the goal is a good agreement of the potential of the original slab and that of the system of cluster and multipoles, it is not necessary to achieve an optimal solution for this first step of the fitting. In this start-up step the con-

tributions of the cluster atoms are represented only by their weights in the wave function of the slab.

The second step of the fitting process starts with a calculation of the potential of the unmodified slab as a reference, but now a Hartree-Fock calculation of the cluster in the field of the multipoles is carried out. Subsequently, the potential of this cluster is evaluated exactly at the same grid points as for the slab, and the multipoles are readjusted to minimize the difference between the electrostatic potential of the slab and that of the sum of cluster and multipoles. The three steps—generation of a cluster wave function in the field of the multipoles, calculation of the electrostatic potential of the cluster, and readjustment of the multipoles—can be iterated toward a satisfactory representation of the slab potential.

In the current application we used one single iteration for the first loop of fitting, and 13 macroiterations of the second step of the fitting. In the third step of each macroiteration each multipole component was optimized three times, since the cluster wave function should be recalculated before corrections to the multipoles are too large. Resulting point charges were in the range of $\pm 3e$, dipoles about several 10 a.u. (1 a.u. = $2.5415 \text{ D} = 8.4774 \times 10^{-30} \text{ C m}$), but quadrupoles were assigned values up to several 10 000 a.u. (1 a.u. = $1.3448 \text{ D} \text{ \AA} = 4.4855 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$). The deviations of the potential of the multipoles and the cluster from that of the slab calculation are satisfactorily small in the region of the fit points, especially in the region where the CO molecule is located (Fig. 4). Outside this region, where no constraints are imposed on the electrostatic potential, the large components of the quadrupoles lead to rapidly increasing differences. The contributions of the different multipoles to the potential are depicted in Fig. 5 for two series of fit points located vertically above the rutile surface. It can be seen that the dipole contributions are significantly more important for the local correction of the potential than the quadrupole contributions, despite the magnitude of the components of the quadrupoles.

Besides the electrostatic potential, the cluster itself should be described in good agreement with the slab calculation. A Mulliken analysis of the cluster atoms (Table III) gives nearly the same values for the central titanium atom as for the fivefold-coordinated surface titanium atom of the slab. The two additional electrons compared to the Mulliken charge of -4.147 of the cluster cut from the slab are located at the five oxygen atoms which serve as a border between the center of the cluster and the multipoles. The overlap populations between the titanium and oxygen atoms as well as the charge of the central titanium atom show that these two electrons are indeed located at the outer side of the cluster. Judging the quality of the embedding field solely based on a Mulliken analysis is dangerous, however. Even without any electrostatic stabilization, the agreement of the Mulliken charges of the cluster with the slab deteriorates only slightly. On the other hand, the effect of the embedding on the orbital binding energies is very pronounced. In the case of fitted multipoles, orbital energies are in close agreement with the slab calculation, the highest occupied orbital being found at -15.03 eV compared to -2.45 eV in the case of Mulliken charges. The naked cluster with an orbital energy of the highest occupied orbital of $+26.31 \text{ eV}$ is the most unstable object in our calculations. Furthermore, relaxation of the titanium atom of the cluster surrounded by fitted multipoles

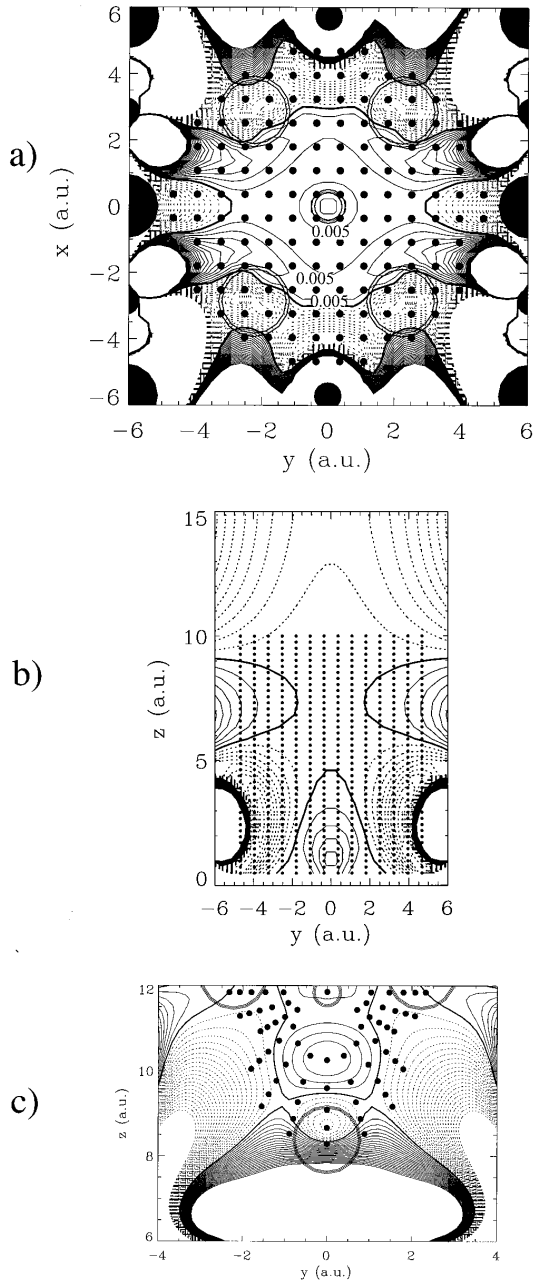


FIG. 4. Plots of the difference between the potential of the slab and the sum of the potentials of the multipoles and the TiO_5^{2-} cluster. The fit points are indicated with small filled circles, the atoms replaced with multipoles by larger filled circles, and the atoms of the cluster with open circles. Line spacing is 0.005 a.u.; positive values are indicated by solid lines. The upper panel shows a section horizontally through the first layer of fit points, the middle and lower panels a vertical section for $x=0$.

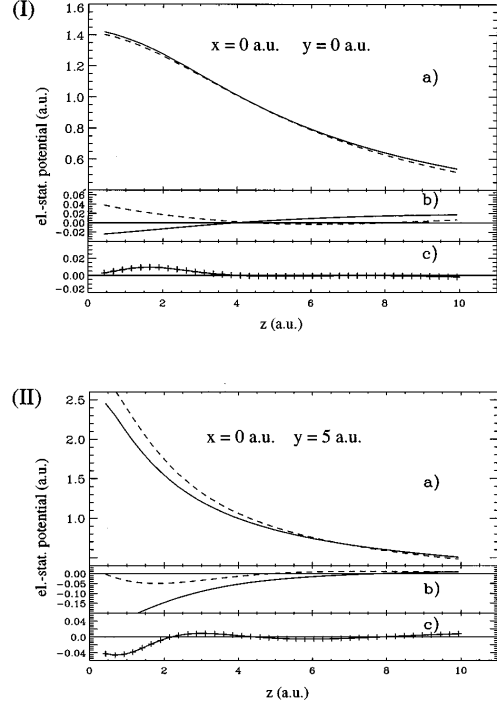


FIG. 5. Contributions of the different multipoles to the electrostatic potential vertically above the surface, once above the titanium atom (upper) and once for a line near the surface of the cylinder defined through the fit points (lower panel).

leads to a minimum of the total energy at an inward displacement of merely 0.2 pm compared to the position obtained from the slab. By contrast, using the Mulliken charges for surrounding the cluster the minimum of the total energy is found at a Ti-O distance of 179.6 pm instead of 182.8 pm.

IV. ADSORPTION OF CO

Having confirmed that the electrostatic potential of the slab is reproduced well by fitted multipoles for the bare surface, we can now treat the adsorption of the CO molecule. The molecule is placed above the fivefold-coordinated surface titanium atom with the carbon end pointing toward the surface. This is in accordance with the experimental results,^{27,28} and was confirmed by calculations on a 1×1 su-

TABLE III. Mulliken population analysis of the cluster atoms.

	Ti	O _{vert}	O _{lat}	Ti-O _{vert}	Ti-O _{lat}
Slab, five layer	19.317	9.389	9.352	0.047	0.050
Cluster only	19.425	9.744	9.598	0.042	0.078
Cluster +Mulliken charges	19.140	9.778	9.748	0.029	0.007
Cluster +multipoles	19.207	9.800	9.591	0.014	0.074

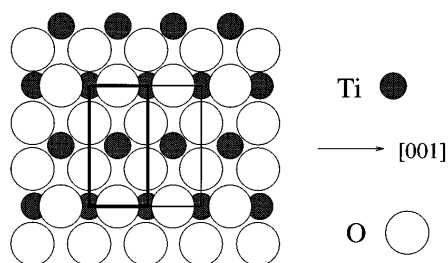


FIG. 6. The 2×1 supercell of the (110) surface.

perstructure of a three-layer slab as a simplified system.⁵³

In fact, the adsorption of a small molecule like CO on the titanium dioxide surface in a periodic model requires at least a two-dimensional 2×1 supercell to provide a sufficient separation of the adsorbate molecules, thus avoiding lateral interactions to a large extent. However, this corresponds still to the experimentally observed saturation coverage of CO on (110) rutile.²⁸ As shown in Fig. 6, we have a nearly quadratic superstructure of the adsorbate using the 2×1 supercell, but enlarging the elementary cell laterally restricts the tractable thickness of the slab to three layers, for technical reasons. Taking the density of states projected on the d functions of the fivefold-coordinated surface titanium atom (PDOS) as a measure, the electronic structure of the surface is not very sensitive to the number of layers beyond a three-layer model. The PDOS's obtained for a five-layer slab with an all-electron calculation, a five-layer slab with pseudopotentials, and a three-layer slab with pseudopotentials (Fig. 7) are very similar, the only visible differences occur for the $3z^2-r^2$ functions.

According to a Mulliken analysis the adsorption is accompanied by only a small charge transfer among Ti and CO, lending support to a weak interaction with the substrate (Fig. 8). In the case of a cluster treatment a population analysis (Fig. 9) at a Ti—C distance of 250 pm compares well with the results previously shown (Fig. 8), and gives a slightly larger overlap population for the intramolecular bond of the adsorbed CO molecule. The analysis for fitted multipoles reveals a closer agreement with the slab calculations than the cluster surrounded with Mulliken charges. However, the charge distribution alone, as measured by a population analysis, is not indicative of the quality of the embedding procedure, as the following discussion shows. Orbital energies as well as the adsorption binding energy and bond distance to the adsorbate are much more sensitive to the surroundings than Mulliken charges. In Table IV we show adsorption geometries with and without a counterpoise correction for the basis set superposition error. Without the BSSE correction, the results for the slab, those obtained from surroundings formed by Mulliken charges, and those obtained from fitted multipoles agree fairly well. The bond distance is about 260 pm in the Hartree-Fock case, the binding energy is calculated to be about 40 kJ/mol. The correlation correction by means of the *a posteriori* density-functional corrections results in bond distances which are significantly shorter than the Hartree-Fock bond distances, which in fact has been well documented,³⁹ and binding energies are increased by 40%. Using a simplified model of charges +4 and -2, bond distances are reduced and binding energies are overestimated, but, as before, a MP2 treatment of the cluster results in about the same binding energy as the density-functional corrections.

Inclusion of the counterpoise correction makes the results change drastically. Clearly, the bond distances must be elon-

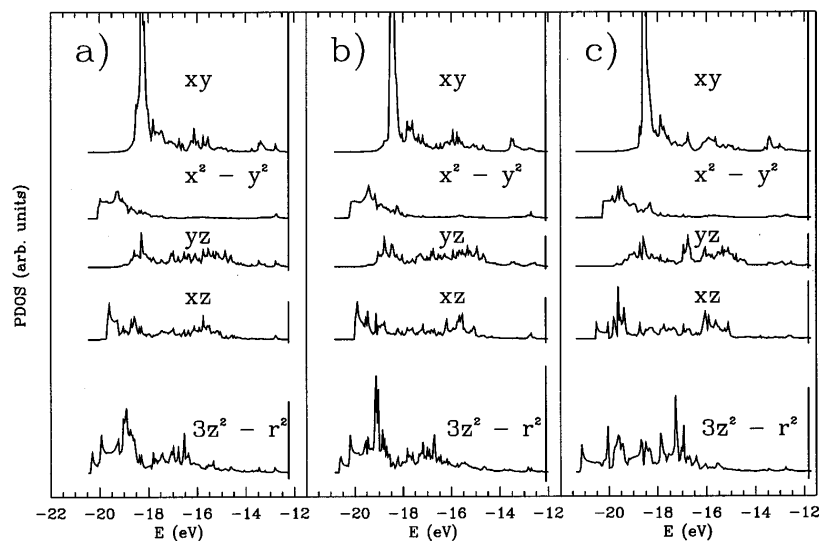


FIG. 7. Projected density of states (PDOS) of the five d orbitals of the fivefold-coordinated surface titanium atom: (a) five-layer all-electron calculation, (b) five-layer pseudopotential calculation, and (c) three-layer pseudopotential calculation.

gated, since the BSSE increases with smaller intermolecular distances. In the case of Mulliken charges to model the crystal environment, it turns out to be impossible to determine a reasonable bond distance or binding energy with Hartree-Fock or MP2, since an unreasonably flat BSSE-corrected potential curve is obtained with a minimum shifted outwards by approximately 50 pm. In order to understand the origin of this obvious failure, let us first analyze the contributions of the different subsystems to the total basis set superposition error, shown in Table V. Clearly, the restricted basis of the substrate is the major source of errors as seen when artificially improving the basis set of the cluster by that of the CO molecule. The (artificial) charge transfer to CO ghost orbitals due to diffuse orbitals is considerably larger in the case of Mulliken charges than in the slab (≈ 0.09 electrons vs 0.07 electrons at a bond distance of 250 pm), resulting in a much larger BSSE contribution. The assignment of $+2/-1$ formal charges leads to a still larger occupation of ghost orbitals (0.12 electrons), and correspondingly a large overcorrection occurs in the counterpoise procedure, similar to the case of Mulliken charges. By contrast, the charge transfer in the case of multipoles (0.06 electrons) is quite similar to the slab, whereas the $+4/-1$ case is even more benign (0.04 electrons charge transfer). These charge transfers scale approximately with a constant factor with the Ti-C bond distance, and thus lead to the different shifts of the minima of the BSSE-corrected potential curves.

The most apparent differences between the $+4/-2$ point charge surrounding and the fitted multipoles on the one hand, and the Mulliken and $+2/-1$ point charges on the other, are the total cluster energies and the energetic location of the occupied orbitals, as was pointed out in Sec. III. The total HF energies for the first two models are less negative by almost 2 hartree compared to the latter. Molecular-orbital energies for the four different cluster surroundings are sketched in Fig. 10. In the case of the Mulliken point-charge surroundings the highest occupied molecular orbital (HOMO) is found to have an energy close to zero; the $+2/-1$ point charges even place the HOMO at positive energies, indicating that these electrons are only quasibound, and that they stick to the cluster due to the lack of diffuse functions describing the ionization continuum. Concomitantly, the charge distribution in these orbitals is as diffuse as

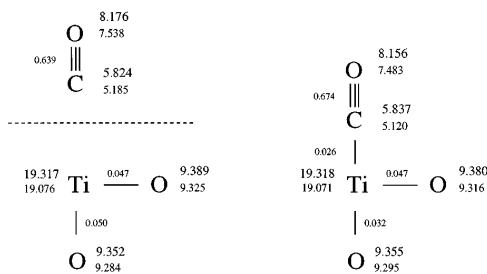


FIG. 8. Mulliken population analysis of the CO molecule adsorbed to the slab of which the atoms for the TiO_5 cluster are displayed. Shown are the gross populations, the net populations, and the overlap populations. Left: the separated systems, right: CO adsorbed on the slab at a Ti—C distance of 250 pm.

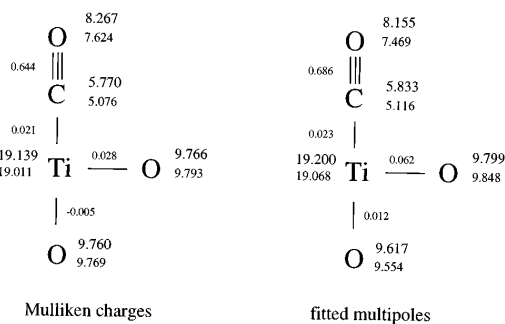


FIG. 9. Mulliken population analysis of a CO molecule adsorbed on the TiO_5 cluster at a Ti—C distance of 250 pm including gross populations, net populations, and overlap populations. The cluster is surrounded by Mulliken charges (left) and fitted multipoles (right).

the basis set allows, in contrast to the situation of the more tightly bound HOMO electrons of the cluster surrounded by fitted multipoles or the $+4/-2$ point charges. It is this diffuse charge distribution—prone to a large BSSE—which makes the Mulliken point charge embedding and the $+2/-1$ point charge model fail. The orbital energies of the cluster embedded by fitted multipoles, on the other hand, agree very well with the slab calculation. In Fig. 11 we compare them with the density of states of the three-layer slab with the CO molecule, projected onto atoms in the TiO_5 cluster and the

TABLE IV. Adsorption of CO on the slab and cluster models: bond distances and binding energies. For the counterpoise correction in the case of the slab, a double array of CO molecules augmented by the slab basis set has been regarded as one of the two reference systems.

	Without correction		Including BSSE correction	
	$d_{\text{Ti-C}}$ (pm)	E_B (kJ/mol)	$d_{\text{Ti-C}}$ (pm)	E_B (kJ/mol)
Slab				
Hartree-Fock	257	45.6	273	22.6
HF+DFT	234	73.2	235	52.7
Cluster + charges $+4/-2$				
Hartree-Fock	241	72.8	245	59.0
HF+DFT	228	105.0	230	92.9
MP2	231	102.9	237	72.0
Cluster + Mulliken charges				
Hartree-Fock	261	38.9	(311)	(11.7)
HF+DFT	236	59.8	243	31.4
MP2	243	50.6	(329)	(2.1)
Cluster + fitted multipoles				
Hartree-Fock	262	38.9	277	20.9
HF+DFT	240	60.7	245	43.5
MP2	250	59.0	273	24.3
MP2, frozen orbitals	262	43.9	274	32.6

TABLE V. Contributions to the BSSE per CO molecule for the slab calculation in kJ/mol by means of a counterpoise correction. The Ti—C distance was kept at 250 pm.

	Slab		Cluster with multiples		
	Hartree-Fock	HF+DFT	Hartree-Fock	HF+DFT	MP2
CO basis set	22.3	17.1	17.6	13.8	32.3
Slab basis set	3.2	2.1	3.1	2.4	5.1

CO molecule. In the slab, the well-known 4σ , 5σ , and 1π orbitals are still discernible at distinct energies, with only a few contributions at other energies. The energetic location of these cluster MO's are seen to agree very well with this density of states; no shift has been employed. The total spread of the TiO₅ cluster MO energies is slightly narrower than the total valence band. This is easily explained by the composition of the valence band close to the Fermi energy, where it is mainly formed by crystal orbitals located at the protruding surface oxygen atoms which are not part of the cluster.

Let us return to the binding energies and bond distances of Table IV. The density-functional correction adds in all cases to the binding energy and not to the BSSE, because only the Hartree-Fock density is evaluated and no further use is made of the virtual orbitals as in the case of a MP2. In order to reduce the BSSE in the MP2 correlation treatment, and as an alternative to enlarge the basis set, we can use only those orbitals which receive significant contributions from the Ti atom interacting with the σ and π systems of the CO molecule. This means that only those electrons are correlated which are involved in the interaction of the cluster with the adsorbate, while the remaining ones model core orbitals and orbitals located mainly on the cluster oxygen atoms which form the borderline between the quantum-mechanical cluster and the multiples. These latter orbitals are mainly corrected or improved through the inclusion of the CO basis set, leading to this large basis set superposition error in the case of the MP2 correlation treatment. Based on these criteria, eight

MO's were selected for the perturbative procedure, while the remaining 23 MO's were kept fixed. The basis set superposition error indeed drops (last line of Table IV), and there is a correlation contribution to the binding energy visible, as was indicated by the density-functional correction (Table IV).

Let us finally turn to the question of how the CO adsorbate influences the cluster geometry. It is difficult to argue in favor of a total geometry optimization of the cluster, since in the multipole model the repulsive terms between the outer cluster atoms and their surroundings are completely neglected. However, it might be meaningful to minimize the total energy of the relaxation for only a few coordinates, maintaining most of the geometrical setup. This has, in fact, already been done for the adsorption of CO by looking at the Ti-C bond distance, and, previously, for the central titanium atom of the TiO₅ cluster. At the Hartree-Fock level the CO molecule shows an equilibrium distance of 110.9 pm, and the Ti-O distance for the underlying oxygen atom, as taken from the slab relaxation, amounts to 182.8 pm. The results for relaxing the z coordinate of the titanium atom, the Ti-C bond distance, and the internal C-O distance of the adsorbed molecule are displayed in Table VI. The Ti-C distance of 258 pm compares well with that of 262 pm shown in Table IV when taking into account the elongation of the Ti-O bond in the cluster. In fact, the distance of the carbon atom from the four equivalent oxygen atoms of the cluster is unchanged when allowing for additional relaxation. The slight shortening of the C-O intramolecular bond is consistent with the increase of the vibrational frequency as was reported for experiments.^{24,25} A possible BSSE for this result can be excluded since an optimization of the CO bond length

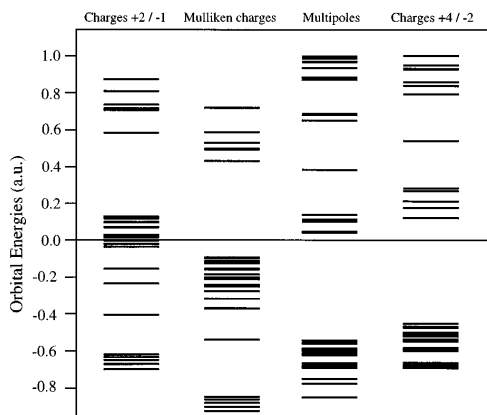


FIG. 10. Orbital energies of the cluster with CO employing different models of the crystal environment. Clearly, the separation between occupied and virtual orbitals can be seen. In the case of charges +2/-1 positive orbital energies occur.

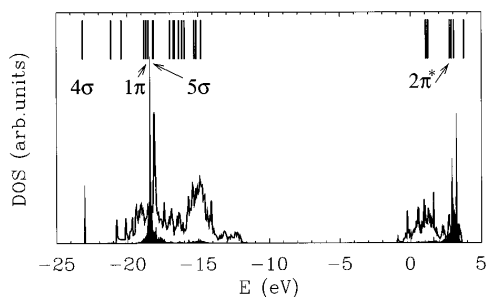


FIG. 11. Orbital energies of the cluster with CO, surrounded with multiples, and the density of states of the slab with CO, projected onto the atoms of the TiO₅ cluster and the CO molecule (solid). The labels refer to the position of the 4σ , 5σ , 1π , and $2\pi^*$ orbitals of CO as found approximately in the MO's of the TiO₅CO molecule.

TABLE VI. Partial relaxation of the $\text{TiO}_5\text{—CO}$ surrounded with fitted multipoles. The Ti—C distance was initially set to 250 pm.

Bond	Initial value (pm)	Relaxed (pm)
O—Ti	182.84	186.10
Ti—C	250.00	258.39
C≡O	113.22	110.06

with a basis set of the cluster at a distance of 250 pm gives the same value of 110.9 pm as for the free molecule. This shows that the bond distances and binding energies can be very dependent on the surface relaxation, and on the other hand, that this relaxation is not canceled by the adsorption of CO. The adsorption on a slab and the cluster model with different surroundings but without the surface relaxation is shown in Table VII to give significantly higher binding energies due to the smaller repulsion of the surface oxygen atoms.

CONCLUSIONS

We have calculated the adsorption of CO both in a supercell approach and in a cluster model, the former with a slab of nearly minimal thickness, the latter in a very small cluster. Different procedures have been used to model the crystalline surrounding of the cluster. The most successful approach taken in this work embeds the cluster in a field of multipoles fitted to reproduce the electrostatic potential of the solid surface in the region of adsorbate with high accuracy. This procedure, though costly, is the only one that leads to orbital energies in good coincidence with the density of states of the slab calculation, and yields realistic adsorption energies and bond distances to the adsorbate. CO is found to adsorb on the (110) surface of rutile with its carbon end at distances of 250 ± 20 pm above the surface. Depending on the type of correlation treatment, we calculate a binding energy in the range of 25–50 kJ/mol, in accordance with experimental results. Surprisingly, the crude approximation using point charges of +4 and -2 at the titanium and oxygen positions, respectively, performs much better than an approach employing quantum mechanically calculated Mulliken point charges. In the field of Mulliken point charges, completely unrealistic adsorption energies and geometries are obtained. The failure of this model could be traced to originate from an upward shift of the molecular-orbital energies in the presence of the Mulliken point charges and a much too diffuse charge distribution of the highest occupied molecular orbitals. Sum-

TABLE VII. Adsorption without relaxation of the substrate. Ti—C distance in pm, adsorption energy in kJ/mol. For the calculations on the slab model the distance was kept at 250 pm. The cluster has been embedded in fitted multipoles.

	Without correction		Including BSSE correction	
	$d_{\text{Ti—C}}$ (pm)	E_B (kJ/mol)	$d_{\text{Ti—C}}$ (pm)	E_B (kJ/mol)
Slab				
Hartree-Fock	250	86.6	250	56.7
HF+DFT	250	102.6	250	79.3
Cluster				
Hartree-Fock	249	70.5	257	50.0
HF+DFT	235	89.2	242	70.0
MP2	241	94.8	255	56.7

marizing, the adsorption of CO remains a very delicate object to be studied by means of a small cluster model like the one employed in the present study. In general, the basis set superposition error is by far the most difficult part to control.

Crystal calculations, on the other hand, suffer from a lack of diffuse basis functions needed for a description of a weakly bound adsorbate, such as, e.g., CO on rutile. This deficiency is not easily remedied, however. In three-dimensional bulk calculations, basis sets should not contain diffuse functions due to the danger of linear dependencies with functions centered at neighboring atoms of the closed-packed structures. This restriction is only partly lifted when slab models are treated, because parallel to the slab surface the linear dependencies remain, while in the third direction the transition toward the vacuum or toward an adsorbate makes it necessary to include a significantly larger basis set or at least a reoptimized one. Thus, in calculations using periodic boundary conditions, one is restricted to find a good compromise between these two requirements.

Both in the slab and embedded-cluster models, surface relaxation is found to have an important influence on the adsorption strength and has therefore to be included in the calculations. It leads to a weakening of the Ti-CO bond by 30 kJ/mol, which is of the same magnitude as the binding energy itself, and to a Ti-C bond elongation by about 10 pm.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through SFB 334 and by the Fonds der Chemischen Industrie. We gratefully acknowledge the computer time provided by the Computing Centre of Cologne.

*Present address: Laboratoire de Physique Quantique, I.R.S.A.M.C., 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex, France.

¹S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **55**, 3206 (1971).

²J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, and J. W. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3639 (1987).

³V. E. Henrich, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 1481 (1985).

⁴Z. Zhang, S.-P. Jeng, and V. Henrich, *Phys. Rev. B* **43**, 12 004 (1991).

⁵R. Heise, R. Courths, and S. Witzel, *Solid State Commun.* **84**, 599 (1992).

⁶R. Heise and R. Courths, *Surf. Sci.* **287/288**, 658 (1993).

⁷M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. A* **33**, 924 (1977).

⁸L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker, R. Hoffmann, and A. B. Kunz, *Phys. Rev. B* **25**, 7157 (1982).

⁹J. K. Burdett, *Inorg. Chem.* **24**, 2244 (1985).

¹⁰S. Munnix and M. Schmeits, *Phys. Rev. B* **30**, 2202 (1984).

¹¹K. Vos, *J. Phys. C* **10**, 3917 (1977).

¹²L. F. Mattheis, *Phys. Rev. B* **13**, 2433 (1976).

- ¹³P. Sorantin and K.-H. Schwarz, *J. Inorg. Chem.* **31**, 567 (1992).
- ¹⁴K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **46**, 1284 (1992).
- ¹⁵M. Ramamoorthy, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **49**, 7709 (1994).
- ¹⁶P. Reinhardt, B. A. Heß, and M. Causà, *Int. J. Quantum Chem.* **58**, 297 (1996).
- ¹⁷P. Reinhardt and B. A. Heß, *Phys. Rev. B* **50**, 12 015 (1994).
- ¹⁸A. Fahmi and C. Minot, *J. Organomet. Chem.* **478**, 67 (1994).
- ¹⁹A. Fahmi and C. Minot, *Surf. Sci.* **304**, 343 (1994).
- ²⁰A. Hagfeldt, H. Siegbahn, S.-E. Lindquist, and S. Lunell, *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 477 (1992).
- ²¹T. Bredow, Ph.D. thesis, Technical University of Braunschweig, 1993.
- ²²R. F. Nalewajski, A. M. Köster, T. Bredow, and K. Jug, *J. Mol. Catal.* **82**, 407 (1993).
- ²³H. Kobayashi and M. Yamaguchi, *Surf. Sci.* **214**, 466 (1989).
- ²⁴K. Tanaka and J. M. White, *J. Phys. Chem.* **86**, 4708 (1982).
- ²⁵K. Tanaka and J. M. White, *J. Catal.* **79**, 81 (1983).
- ²⁶W. Göpel, G. Rocker, and R. Feierabend, *Phys. Rev. B* **28**, 3427 (1983).
- ²⁷G. B. Raupp and J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem.* **89**, 5240 (1985).
- ²⁸A. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 9438 (1995).
- ²⁹G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68**, 2772 (1964).
- ³⁰C. W. Bauschlicher and P. S. Bagus, *J. Chem. Phys.* **81**, 5889 (1984).
- ³¹C. W. Bauschlicher, P. S. Bagus, C. J. Nelin, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **85**, 354 (1986).
- ³²H. P. Lüthi, P. E. M. Siegbahn, and J. Almlöf, *J. Phys. Chem.* **89**, 2158 (1985).
- ³³C. Pisani and R. Dovesi, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 501 (1980).
- ³⁴C. Pisani, R. Dovesi, and C. Roetti, *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*, Lecture Notes in Chemistry Vol. 48 (Springer-Verlag, Heidelberg, 1988).
- ³⁵M. Causà and F. Ricca, *Surf. Sci.* **298**, 251 (1993).
- ³⁶I. Ferrero, Master's thesis, University of Torino, 1994.
- ³⁷R. Dovesi, V. R. Saunders, and C. Roetti, *CRYSTAL92*, User Documentation, Torino and Daresbury (1993).
- ³⁸M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani, R. Colle, and A. Fortunelli, *Phys. Rev. B* **36**, 891 (1987).
- ³⁹M. Causà and A. Zupan, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 145 (1994).
- ⁴⁰J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- ⁴¹M. Häser and R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **10**, 104 (1989).
- ⁴²M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **86**, 866 (1987).
- ⁴³B. Silvi, N. Fourati, R. Nada, and C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 1005 (1991).
- ⁴⁴U. Wedig, Ph.D. thesis, University of Stuttgart, 1986.
- ⁴⁵U. Wedig, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, in *The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*, edited by A. Veillard (Reidel, Dordrecht, 1986).
- ⁴⁶Y. Bouteiller, C. Mijoule, M. Nizam, J. C. Barthelat, J. P. Daudey, M. Pelissier, and B. Silvi, *Mol. Phys.* **65**, 295 (1988).
- ⁴⁷B. Roos and P. Siegbahn, *Theor. Chim. Acta* **17**, 199 (1970).
- ⁴⁸A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (McGraw-Hill, New York, 1982), p. 378.
- ⁴⁹S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- ⁵⁰F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244 (1944).
- ⁵¹O. L. Anderson, *J. Chem. Phys. Solids* **27**, 547 (1966).
- ⁵²R. L. Martin in *Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena*, edited by G. Pacchioni, P. S. Bagus, and F. Parmigiani, Vol. 283 of *NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics* (Plenum, New York, 1992).
- ⁵³The 1×1 structure is computationally less demanding than the 2×1 structure, but one has to deal with the lateral repulsion of 12 kJ/mol of the CO molecules among each other. When applying the full Boys procedure this lateral repulsion is canceled due to the fact that in one reference system (CO array and basis set of the slab) this repulsion is included as well. An exact analysis of binding, BSSE, and lateral repulsion is, however, more complicated.
- ⁵⁴D. Vogtenhuber, R. Podloutzky, A. Neckel, S. G. Steinemann, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **49**, 2099 (1994).

E. Perspectives pour les calculs Monte Carlo Quantique

Dans les chapitres précédents nous avons utilisé les orbitales localisées pour calculer des énergies de corrélation et décrire de façon approchée les effets quantiques sur des interactions locales. L’expression “croissance linéaire” (linear scaling) est utilisée fréquemment pour qualifier la complexité numérique attendue avec orbitales localisées. Pour les calculs de type Monte-Carlo l’économie du calcul est également importante, d’autant que la durée d’un calcul n’est plus fixée seulement par la taille du problème, mais aussi par le nombre des marcheurs (trajectoires ou configurations) indépendants et le nombre de leurs pas dans une échantillonnage statistique. Un calcul plus rapide du pas de chaque marcheur permet d’augmenter la précision globale du calcul Monte Carlo qui est proportionnelle à la racine carrée du nombre de tirages indépendants. Ainsi faut-il quadrupler le temps de calcul pour doubler la précision.

L’élément central d’un calcul Monte Carlo Quantique est le calcul de la valeur moyenne d’un opérateur sur la fonction d’onde. Cette dernière est généralement écrite comme un produit d’un préfacteur exponentiel dit de Jastrow décrivant explicitement la corrélation électronique puis d’une partie déterminantale calculée à partir des orbitales moléculaires :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = e^{\sum_{ij} f(\vec{r}_i, \vec{r}_j)} \sum_K \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix}_K . \quad (28)$$

Il y a deux possibilités intéressantes d’introduire des orbitales localisées :

- la valeur $\phi_i(\vec{r})$ d’une orbitale moléculaire n’est à calculer que si l’électron l’occupant est proche de son centre. Puisqu’en général les orbitales moléculaires sont exprimées en orbitales atomiques il est ensuite souhaitable que leurs développements soient le plus court possible. Le calcul de la valeur de l’orbitale moléculaire est ainsi réduit à celui de l’évaluation de quelques orbitales atomiques.
- Pour des molécules de taille moyenne (une dizaine d’atomes et quelques dizaines d’électrons) on peut espérer réduire le coût du calcul par l’évaluation des orbitales. Pour des molécules plus grandes, pour lesquelles le déterminant de Slater à former a des dimensions supérieures à 100×100 , il devient intéressant de pouvoir parler de matrices creuses et d’appliquer des algorithmes de stockage et de calcul correspondants.

Ici nous n’examinons que la première possibilité d’exploiter la localisation des orbitales, la deuxième étant relativement facile à mettre en place⁶¹ grâce à des bibliothèques de programmes comme SPARSE ou UMFPACK, qui sont librement accessibles.

L’énergie totale est calculée par des méthodes Monte-Carlo Quantique à partir d’une énergie locale $E_L(\mathbf{x})$ par

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}}{\int \Psi(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}} = \frac{\int \Psi(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) \left(\frac{\mathbf{H} \Psi(\mathbf{x})}{\Psi(\mathbf{x})} \right) d\mathbf{x}}{\int \Psi(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}} = \frac{\int [\Psi(\mathbf{x})]^2 E_L(\mathbf{x}) d\mathbf{x}}{\int [\Psi(\mathbf{x})]^2 d\mathbf{x}} \quad (29)$$

avec une distribution de probabilité donnée par $[\Psi(\mathbf{x})]^2$. Les positions des électrons évoluent à partir d’un choix initial d’une configuration \mathbf{x} à une autre \mathbf{x}' avec des probabilités de transition obéissant à la condition de la balance détaillée d’après l’algorithme de Metropolis et al.⁶² :

$$\mathcal{P}(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = \min \left(1, \left[\frac{\Psi(\mathbf{x}')}{\Psi(\mathbf{x})} \right]^2 \right) . \quad (30)$$

Un tel échantillonnage distribue les configurations \mathbf{x} (en moyenne, à long terme) selon la densité électronique $[\Psi(\mathbf{x})]^2$. A chaque pas l'énergie locale est évaluée, amenant à la moyenne

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L(\mathbf{x}_i) . \quad (31)$$

Si $\Psi(\mathbf{x})$ était fonction propre de \mathbf{H} , la valeur propre correspondante de l'équation de Schrödinger donnerait une valeur unique de l'énergie locale pour toute configuration des électrons. Sinon, l'énergie totale de l'équation 29 est minimisée en recherchant des expressions et des paramètres optimaux, soit du facteur de Jastrow et de la fonction de corrélation $f(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$, soit des paramètres des orbitales en utilisant les orbitales Hartree-Fock, puis les orbitales naturelles d'un calcul d'IC. On peut aussi utiliser des fonctions d'ondes multidéterminantales corrélées, issues des calculs MCSCF, (G)VB ou d'un IC.

Si l'on veut utiliser des fonctions d'onde corrélées, la localisation permet de condenser les expansions en déterminants, comme nous l'avons démontré dans le premier chapitre. Il est utile de rappeler que ces fonctions d'onde sont toujours des fonctions dans l'espace engendré par le déterminant de référence et ses mono- et di-excités. Les sommations infinies introduites dans le premier chapitre améliorent l'énergie totale vers des calculs CCSD(T), mais la fonction d'onde reste toujours limitée aux di-excités.

L'équation 29 et l'expression de la probabilité de transition (éq. 30) montrent que ni la normation ni l'orthogonalisation ne sont nécessaires pour la fonction d'onde Ψ , puisque d'une part la norme intervient dans l'expression de l'énergie et d'autre part la partie du déterminant de la fonction d'onde absorbe toute partie de recouvrement des orbitales.

Or les localisations de type Pipek-Mezey ou Boys donnent des orbitales localisées orthogonales, car les optimisations de fonctionnelles se font par des rotations 2×2 , qui ne changent pas les angles entre les vecteurs. La généralisation de la minimisation sans la contrainte d'orthogonalisation, donné par Liu et al¹² pour le cas de la localisation de Boys, pourrait ouvrir une alternative en gardant l'optimisation d'une fonctionnelle de localisation.

Notre but est ici de construire des déterminants en orbitales localisées, non-orthogonales, en utilisant les fonctions d'onde d'un calcul de perturbation ou d'un IC, voire CEPA-0. Les résultats que je vais présenter n'ont pas encore été exploités par un calcul Monte-Carlo Quantique; il s'agit encore d'une étape préparatoire. Nous verrons par la suite l'importance d'une analyse détaillée de cette étape.

La projection à partir de la moitié de la matrice densité à une particule est une méthode relativement directe de construction d'orbitales localisées.^{65,8} Les orbitales atomiques étant bien localisées dans l'espace, cette procédure de projection donne des vecteurs le moins délocalisées possible, sans contrainte de produire des orbitales orthogonales. Pour l'instant nous ne prenons que le déterminant Hartree-Fock, car si nous savons exploiter la localisation pour un déterminant, nous pouvons généraliser la procédure pour une expansion multidéterminantale, donnant ainsi des coefficients d'orbitales optimales pour chaque état inclu dans la fonction d'onde.

La projection utilise la matrice densité et la matrice de recouvrement pour exprimer le projecteur Π sur l'espace des orbitales occupées :

$$|\tilde{\chi}_\alpha\rangle = \Pi|\chi_\alpha\rangle = \sum_{i \in occ.} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \chi_\alpha \rangle = \sum_{i \in \beta\gamma} \underbrace{c_{\beta i} c_{\gamma i}}_{P_{\beta\gamma}} |\chi_\beta\rangle \underbrace{\langle \chi_\gamma | \chi_\alpha \rangle}_{S_{\gamma\alpha}} = \sum_{\beta} (\mathbf{PS})_{\beta\alpha} |\chi_\beta\rangle \quad (32)$$

La projection sur le complément de Π , $\Pi' = \mathbf{1} - \mathbf{PS}$ donne les orbitales virtuelles, les plus localisées possible, comme l'ont proposé Pulay et al.⁶³ Cette construction de l'espace virtuel est implémentée dans le programme MOLPRO,⁶⁴ avec un critère de sélection des orbitales : les orbitales virtuelles projetées autour d'une orbitale occupée sont retenues, limitant ainsi le nombre d'orbitales virtuelles et évitant des bases sur-complètes. Dans l'approche Monte-Carlo seules les orbitales occupées de chaque déterminant sont nécessaires, tandis que la construction de l'espace des orbitales virtuelles, importantes dans les méthodes post Hartree-Fock "classiques" telles que perturbation ou IC est inutile.

La projection des orbitales atomiques sur l'espace des orbitales occupées donne le même nombre de projections que d'orbitales atomiques — il faut choisir maintenant N_{occ} projections sans dépendance linéaire. Pour cela, les projections sont d'abord rangées selon un critère de localisation à définir, et la première, la plus localisée, est retenue comme fonction de départ. Le passage de N à $N + 1$ projections se fait par la procédure suivante : la première de la liste des projections non encore utilisées est ajoutée aux N projections déjà sélectionnées. Les valeurs propres de la matrice des recouvrements des $N + 1$ projections sont calculées ensuite. Si la plus petite valeur propre est supérieure à un seuil choisi auparavant, la projection ajoutée est retenue; sinon elle est rejetée et la projection suivante de la liste est prise. A la fin il y a deux possibilités : soit nous avons trouvé N_{occ} projections sans dépendances linéaires, soit le seuil choisi pour décider s'il y a ou non une dépendance linéaire était trop grand et nous devons recommencer la procédure avec un seuil plus petit. La reprise est facilement possible car les projections n'ont pas été changées par la sélection.

Un critère de localisation est obtenu en attribuant à chaque orbitale moléculaire un nombre égal à la somme des valeurs absolues des coefficients, divisé par le coefficient le plus grand :

$$s_i = \frac{1}{\max_{\alpha}(c_{\alpha i})} \sum_{\alpha} |c_{\alpha i}| \quad . \quad (33)$$

Pour une orbitale délocalisée sur deux centres $\phi = \chi_1 \pm \chi_2$ nous trouvons ainsi $s = 2$, et pour une orbitale parfaitement localisée sur un seul centre ($\phi = \chi_1$ ou χ_2) $s = 1$. Toute autre orbitale aura une valeur s entre ces deux limites.

Nous examinons maintenant plusieurs systèmes : avec des orbitales canoniques, des orbitales localisées par les méthodes de Boys et de Pipek-Mezey, et localisées par la méthode des projections que l'on vient de décrire. Les orbitales obtenues par projections peuvent être orthogonalisées entre elles, ce qui donne une mesure des délocalisations par l'orthogonalisation (les queues d'orthogonalisation). Nous utilisons l'orthogonalisation symétrique par $\mathbf{S}^{-1/2}$.

Le premier exemple considéré est une chaîne d'atomes d'hydrogène relativement longue en base minimale, avec des distances interatomiques alternées de r et $2r$, avec $r = 0.7474 \text{ \AA}$ (voir section II B 2). En base minimale, avec une orbitale atomique par atome, nous pouvons visualiser facilement la taille des coefficients de chaque orbitale moléculaire.

Pour des bases comprenant plusieurs orbitales atomiques par centre, une analyse statistique de la taille des coefficients des OA dans les OM peut révéler le degré de localisation des orbitales moléculaires. Si de simples dessins de contours avec échelle logarithmique montrent des détails par orbitale dans l'espace réel, ils ne montrent pas le nombre d'opérations

à effectuer pour évaluer l'orbitale moléculaire comme produit de coefficients et de fonctions atomiques.

L'analyse statistique trouve le nombre de coefficients de chaque ordre de grandeur et un diagramme cumulatif qui indique le nombre de coefficients — au-dessus d'un seuil à définir — à retenir pour le calcul explicite de la fonction d'onde Ψ .

Ces deux analyses (coefficients explicites et analyse statistique) sont présentées dans la figure 25. La partie gauche présente des valeurs absolues des coefficients de l'orbitale "centrée" sur l'extrémité de la chaîne et montre ainsi la décroissance exponentielle de l'orbitale dans l'espace. Les orbitales non-orthogonales, obtenues par projection, sont désormais nommées "extrême"; "extrême, orth" désigne leurs correspondants orthogonalisés par $\mathbf{S}^{-1/2}$. Étonnamment les orbitales Boys, Pipek-Mezey et celles obtenues par projection ont exactement la même décroissance exponentielle. L'orthogonalisation a posteriori des orbitales "extrêmes" délocalise davantage les orbitales que les procédures Boys et Pipek-Mezey qui conservent l'orthogonalité des orbitales canoniques.

La partie droite (symboles creux) montre le nombre des coefficients de toutes les orbitales occupées par ordre de grandeur, tandis que les symboles pleins donnent les cumulatifs, par ordre de grandeur. L'ensemble de toutes les orbitales occupées montre, comme l'orbitale centrée sur l'extrémité, que les localisations par la procédure de Boys et par projections ont le même ordre de délocalisation générale.

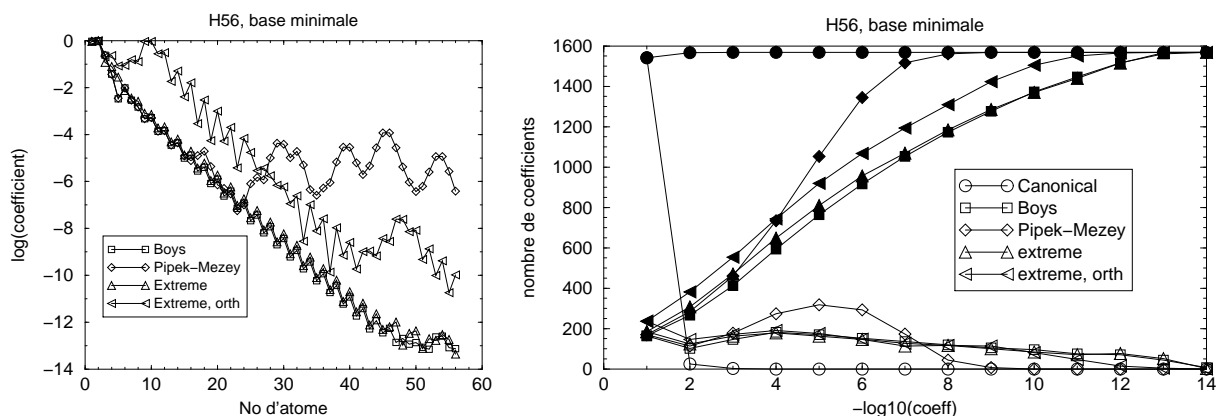


FIG. 25. Coefficients des orbitales occupées de la chaîne de 56 atomes d'hydrogène en base minimale.

Nous admettons que la flexibilité des orbitales en base minimale n'est pas très grande, même si l'hamiltonien correct non-relativiste est utilisé dans ce modèle simple.

Que se passe-t-il en agrandissant la base atomique? Le nombre d'orbitales moléculaires occupées est le même. Par contre la densité moléculaire est de mieux en mieux représentée, permettant des polarisations des atomes "dans la molécule". Ceci entraîne un grand nombre de coefficients relativement petits dans les expansions des orbitales moléculaires en orbitales atomiques.

D'autre part, la plupart des fonctions de polarisation ne contribuent pas à la fonction d'onde parce qu'elles sont d'une symétrie spatiale différente.

Pour limiter l'effort calculatoire nous nous contentons d'une chaîne de 18 atomes d'hydrogène comme exemple.

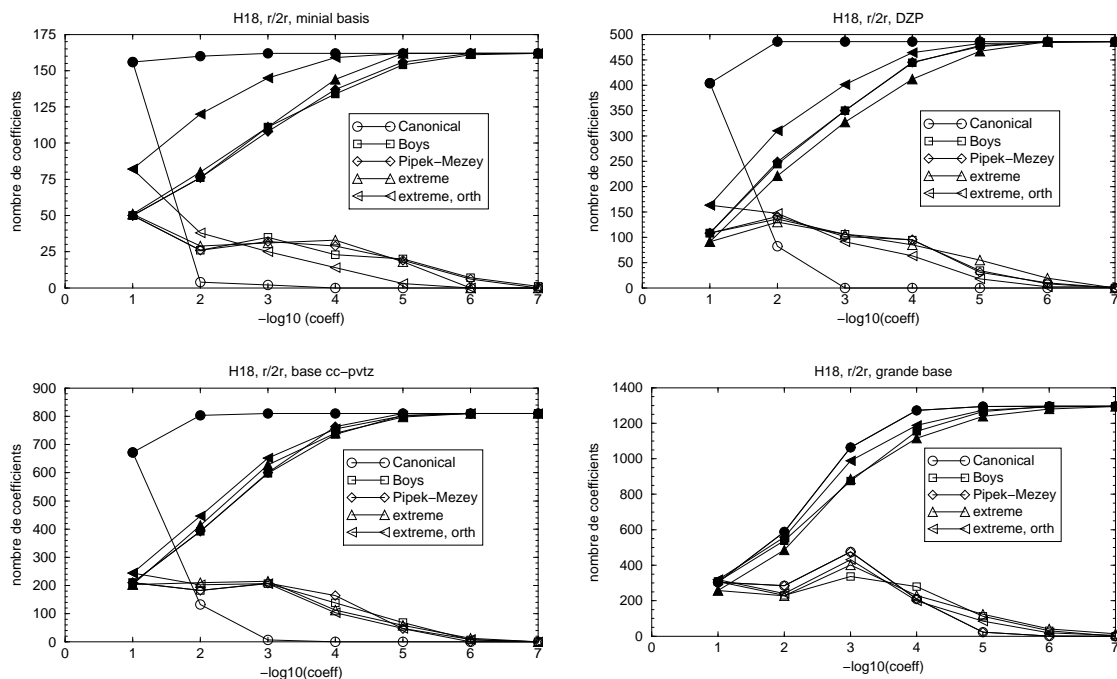


FIG. 26. La même analyse statistique, maintenant dans des bases différentes et pour un chaîne de 18 atomes d'hydrogène. Il s'agit d'une base minimale (18 OA, 1s par atome), une base DZP (90 OA, 31/1), une base cc-pvtz (162 OA, 311/11 par atome) et une grande base avec des orbitales d (306 OA, 511/11/1).

Dans ce cas le nombre total de coefficients possibles pour l'ensemble des orbitales occupées est de $9 \times N_{OA}$. La symétrie réduit largement le nombre d'orbitales atomiques utilisées : parmi les trois orbitales p seule la p_x possède la symétrie de la fonction d'onde tandis que pour les d seules $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$ utilisées.

Or dans une expansion en déterminants d'une fonction d'onde d'un IC, ces orbitales atomiques non utilisées dans la solution Hartree-Fock peuvent bien contribuer via des diexcitations, dont le produit direct des représentations irréductibles des orbitales occupées a la même symétrie que l'état fondamental.

Concernant les localisations différentes nous obtenons plusieurs résultats en augmentant la base. En base minimale, les localisations Boys, Pipek-Mezey et "extrême" par projection montrent à peu près la même répartition de taille des coefficients comme l'indiquait la figure 25. En ajoutant des fonctions de polarisation, les orbitales canoniques aussi ont également des petits coefficients sur ces fonctions, comme les orbitales localisées. La différence en nombre de coefficients importants entre orbitales localisées et orbitales canoniques disparaît quasiment pour la base la plus grande utilisée. En ne sélectionnant que les coefficients plus grands que 10^{-3} , la localisation de Boys donne toujours des orbitales aussi localisées que la projection avec orbitales non-orthogonales. Avec des coefficients un peu plus grands, jusqu'à 10^{-2} , la méthode des projections donne le nombre de coefficients le plus bas.

Orthogonaliser les orbitales extrêmes donne, semble-t-il, des orbitales plus délocalisées que des orbitales orthogonales de Boys ou Pipek-Mezey. Encore une fois, les différences deviennent de plus en plus petites avec l'augmentation des bases atomiques.

Nous voyons alors dans cet exemple que la localisation par projection n'a pas d'avantage évident par rapport aux autres localisations, celles de Boys ou Pipek-Mezey. Dans les supermolécules d'hydrogène, la densité électronique est très faible. Or la localisation mélange les orbitales en conservant la densité totale de la molécule, ce qui ne laisse plus beaucoup de flexibilité aux orbitales occupées.

Par contre pour des molécules plus riches en électrons, avec des liaisons même multiples, la localisation par projection sans condition d'orthogonalité devrait amener à des orbitales bien plus localisées que les méthodes Boys ou Pipek-Mezey qui préservent l'orthonormalité.

Un exemple d'une bonne taille peut être la molécule C_6H_8 ((1,3,5)hexatriène) — elle est étudiée dans la littérature dans le contexte de la réaction de cyclisation par l'équilibre hexatriène \leftrightarrow cyclohexadiène.⁶⁶ L'état fondamental de cette molécule est de symétrie C_{2h} et à couches fermées. La présence de liaisons conjuguées a pour conséquence l'existence d'une multitude d'états excités ($\pi \rightarrow \pi^*$), qui rend le calcul de l'énergie de corrélation, voire la spectroscopie théorique de cette molécule, relativement délicat.

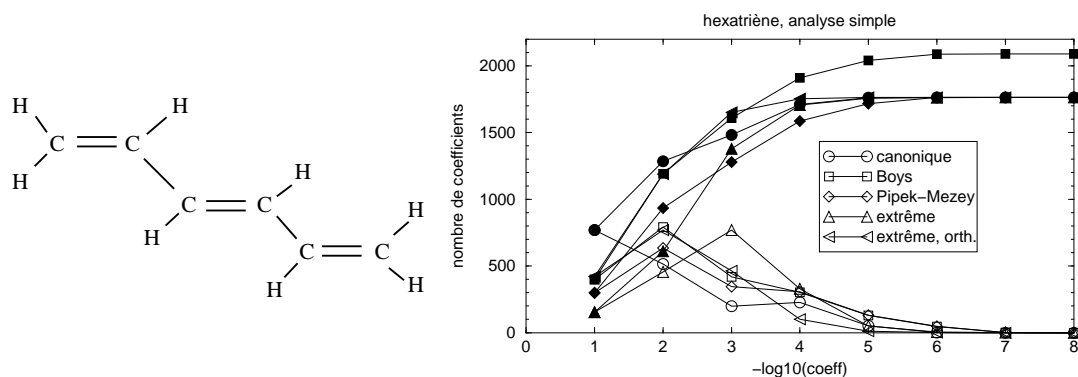


FIG. 27. C_6H_8 (trans-1,3,5-hexatriène avec 44 électrons) dans une structure idéale avec des angles de 120° et des distances C–H de 108 pm, C=C de 134 pm et C–C de 147 pm. Le mélange entre orbitales σ et π par la méthode de Boys est clairement visible comme nombre supérieur de coefficients à utiliser dans l'expansion des OM. La base des OA est composée de 108 fonctions, 62111/411 sur C et 311 sur H. Comme avant les symboles creux donnent les nombres de coefficients pour l'ordre de grandeur et les symboles pleins donnent les valeurs cumulatives.

La localisation extrême, comme prévu, entraîne une réduction significative des coefficients de grande taille : environ 250 coefficients ont des valeurs absolues comprises entre 0.1 et 1.0, tandis que pour les autres localisations, Boys, Pipek-Mezey et la localisation par projection après orthogonalisation le nombre de coefficients de cet ordre de grandeur est doublé voire triplé. Les orbitales canoniques ont même cinq fois plus de coefficients supérieurs à 0.1. Si on prend les coefficients plus grands que 10^{-4} l'avantage des orbitales non-orthogonales est moins évident : toutes les méthodes demandent d'évaluer grosso modo 1800 coefficients d'orbitales, à l'exception de la localisation de Boys pour laquelle l'expansion d'orbitales en 200 orbitales atomiques supplémentaires. Ceci est une conséquence directe de l'absence de

la séparation $\sigma - \pi$ dans cette méthode. Au lieu de produire une orbitale σ et une orbitale π séparément avec un coefficient important sur les OA de symétrie s et p chacune, il y a deux combinaisons linéaires demandant deux coefficients pour former $\alpha_1 s + \beta_1 p$ et $\alpha_2 s + \beta_2 p$. Dans cet exemple simple il y a donc quatre coefficients importants au lieu de deux.

L'analyse statistique présentée ici est indépendante de toute notion de distance entre orbitales atomiques ou moléculaires, seule la répartition des tailles de coefficients est affichée. Or, dans les configurations à échantillonner dans le calcul Monte Carlo les électrons se déplacent principalement dans les régions de grande densité électronique, et ils sont rarement dans les petites queues loin du barycentre d'une orbitale localisée. En introduisant une fonction d'une forme de chapeau ou cloche autour du barycentre de chaque orbitale moléculaire avant l'analyse statistique, nous pouvons supprimer l'évaluation de petites queues. Par contre au voisinage du barycentre l'orbitale moléculaire est toujours évaluée avec grande précision.

Essayons la possibilité suivante : les coefficients plus grands que 0.01 des orbitales normées sont gardés, mais les coefficients plus petits sont multipliés (pour l'analyse) par une fonction exponentielle de la distance entre le barycentre de l'orbitale moléculaire (\vec{R}_i) et le centre de l'orbitale atomique \vec{R}_α :

$$c_{\alpha i} \longrightarrow c_{\alpha i} \exp\left(-\frac{|\vec{R}_i - \vec{R}_\alpha|^2}{\tau^2}\right) \quad (34)$$

avec un facteur d'échelle τ . $\tau = 0.5$ u.a. semble être une bonne valeur, mettant l'échelle globale à env. 1 \AA . On peut également penser à des rayons van der Waals et définir des facteurs d'échelle individuels pour chaque atome, ou même séparer orbitales de cœur et de valence. Pour l'instant nous présentons des analyses pour une fonction gaussienne globale.

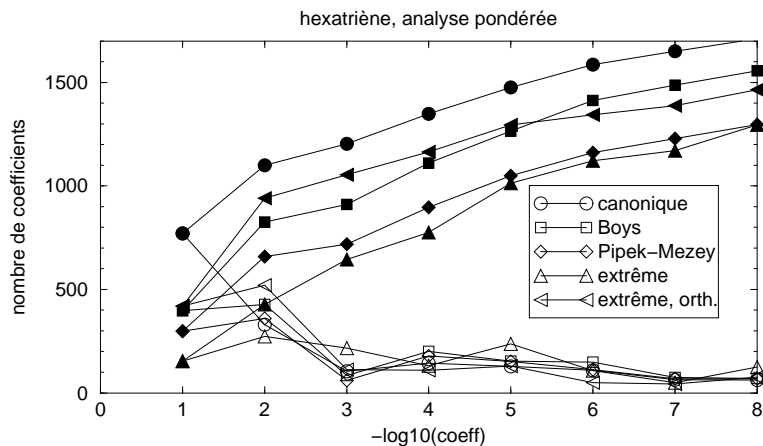


FIG. 28. L'analyse statistique après modulation par la fonction gaussienne. Même signification pour symboles creux et pleins.

Figure 28 montre l'effet de cette analyse statistique pondérée dans l'exemple du hexatriène. Ajoutons que nous définissons ainsi un seuil pour décider quels coefficients des

orbitales moléculaires peuvent être négligés sans introduire d’erreurs sensibles. Pour le calcul Monte Carlo les coefficients $c_{\alpha i}$ sont utilisés, les coefficients pondérés ne le sont pas.

La localisation des orbitales se fait remarquer maintenant puisque les orbitales canoniques ne semblent plus mieux localisées que les orbitales Boys de la figure 27. Nous voyons aussi qu’après coupure des contributions à petits coefficients et loin du centre les localisations de Pipek-Mezey et par projection deviennent similaires en nombre de coefficients à retenir et à évaluer.

Le résultat global concernant les queues d’orthogonalisation est toujours le même : l’orthogonalisation intrinsèque ne pénalise la localisation au-delà de quelques pourcents, par contre l’orthogonalisation *après projection* délocalise les orbitales.

Considérons maintenant une molécule un peu plus grande, la porphyrine sous sa forme “base libre” : cette molécule est constituée d’éléments légers, H, C, et N, avec des délocalisations aromatiques dans les quatre groupes de pyrrole.

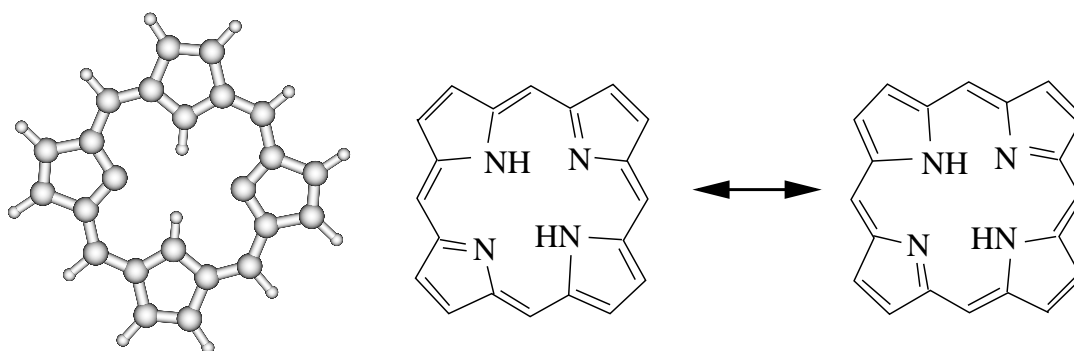


FIG. 29. La molécule de porphyrine avec la formule brute $N_4C_{20}H_{14}$ et 162 électrons dans une géométrie plane. A droite nous donnons les deux structures Lewis extrêmes de la résonance du système π .

Cette molécule présente un intérêt biologique car elle est l’unité centrale de l’hémoglobine (le porteur d’oxygène dans le sang). Elle est étudiée actuellement par des méthodes Monte-Carlo Quantique dans le groupe de W. Lester à Berkeley (Californie).⁶⁷

Nous nous attendons à des résultats semblables à ceux du 1,3,5-hexatriène, avec séparation $\sigma - \pi$ caractérisée par le nombre élevé de coefficients orbitaux dans le cas de la localisation de Boys. La répartition des électrons dans les anneaux ou les ramifications pourrait introduire plus de contraintes d’orthogonalité que dans une molécule linéaire comme le hexatriène. Par conséquent, la localisation sans orthogonalité peut être plus avantageuse.

Le calcul a été effectué avec les mêmes bases que pour C_6H_8 : une base 62111/411 pour C et N et 311 pour H, soit au total 378 orbitales atomiques pour la porphyrine.

La localisation de Boys implique 1,5 fois plus d’orbitales atomiques dans les expansions des OM que les autres méthodes, les orbitales canoniques y comprises. La répartition des tailles de coefficients est similaire à celle de la hexatriène, à l’exception de la valeur à 10^{-3} , pour laquelle les orbitales non-orthogonales par projection demandent maintenant le moins de coefficients dans le développement.

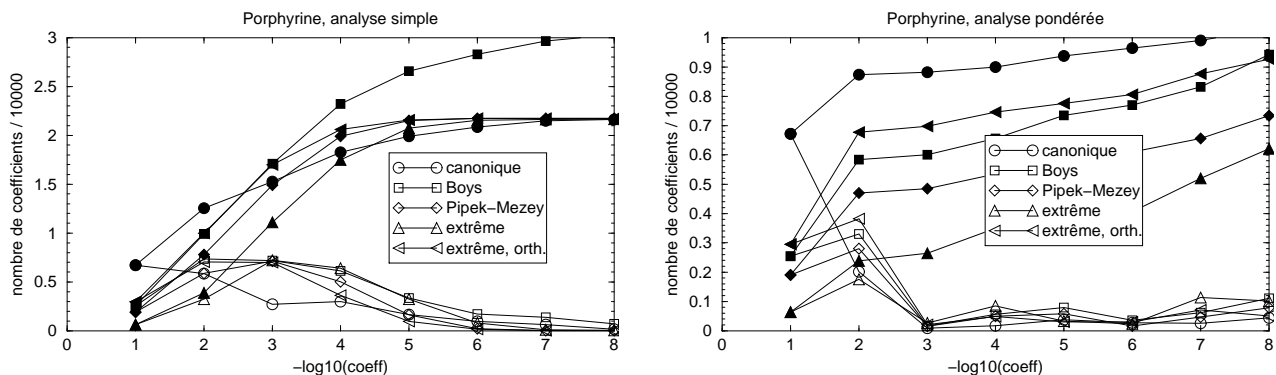


FIG. 30. Analyse statistique des coefficients des orbitales occupées de la molécule de porphyrine. A gauche nous montrons l’analyse simple, tandis qu’à droite l’analyse pondérée est représentée. Le nombre total de coefficients est de 30618.

L’analyse pondérée montre l’intérêt des orbitales projetées dans ce cas d’une grande molécule : le nombre de coefficients à évaluer est faible et représente la moitié de celui nécessité par la localisation Pipek-Mezey. Reste à savoir quel est l’impact sur l’énergie; le tableau IX analyse les conséquences sur l’énergie totale de la troncation des orbitales. Il apparaît clairement qu’une bonne convergence est conservée lorsque les petits coefficients sont négligés. Ceci est en accord avec l’idée que les contributions à l’énergie ont un ordre de grandeur voisin du carré des petits coefficients.

La convergence est beaucoup moins bonne en annulant les coefficients moyens qui correspondent à des orbitales atomiques centrées loin du barycentre de l’orbitale moléculaire. L’orbitale 1s d’un atome de carbone par exemple interagit (faiblement) avec l’orbitale 1s d’un atome voisin, provoquant peut-être un coefficient de développement de 10^{-3} ou 10^{-4} . En négligeant cette petite contribution à zéro, la conséquence sur l’énergie peut être relativement grande, puisque les orbitales de cœur sont responsables de la plus grande partie de l’énergie totale. Nous avons donc gardé des petites corrections “sur place”, responsables de la bonne forme de l’orbitale autour de son barycentre.

Bien que cette convergence soit moins rapide que pour l’analyse simple avec seulement 8 % de coefficients non-nuls, l’énergie totale est calculée à 1 u.a. près, tandis que l’utilisation de l’analyse simple entraîne une erreur d’env. 20 u.a. sur l’énergie Hartree-Fock en utilisant 30 % (localisation Pipek-Mezey) ou 13 % (localisation par projection) des coefficients non nuls.

Il est à espérer que l’erreur introduite par les coupures des orbitales peut être compensée par l’introduction du facteur de Jastrow et la méthode Diffusion Monte Carlo.

TABLEAU IX. Porphyrine, analyses statistiques pour la localisation Pipek-Mezey et par projection non-orthogonale. Le nombre total de coefficients $c_{\alpha i}$ est de 30618 et l'énergie Hartree-Fock de la molécule est de -983.083990 a.u.. n dans la première colonne correspond au seuil 10^{-n} de coupure de coefficients, amenant au nombre et pourcentage du nombre total de coefficients non-nuls. E est l'énergie $\langle \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle$ des orbitales coupées. L'analyse simple utilise des orbitales divisées par leur plus grand coefficient, tandis que l'analyse pondérée est faite avec des orbitales normées à $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$.

analyse simple									
n	Pipek-Mezey				extrême				
	nombre	%	E	E-E _{HF}	nombre	%	E	E-E _{HF}	
1	2197	7.18	-761.933262	221.15073	628	2.06	dépendances	linéaires	
2	9496	31.01	-960.289231	22.79476	3862	12.61	-957.554638	25.52935	
3	16021	52.33	-982.909814	0.17418	11084	36.20	-982.942239	0.14175	
4	20398	66.62	-983.083671	0.00032	17488	57.12	-983.083750	0.00024	
5	21592	70.52	-983.083990	0.00000	20733	67.72	-983.083990	0.00000	

analyse pondérée									
n	Pipek-Mezey				extrême				
	nombre	%	E	E-E _{HF}	nombre	%	E	E-E _{HF}	
1	557	1.82	-891.94918	91.13481	309	1.01	-860.18778	122.89621	
2	5569	18.19	-981.47689	1.60710	2355	7.69	-981.27699	1.80700	
3	5855	19.12	-981.52045	1.56354	2907	9.49	-981.31031	1.77368	
...	
13	13321	43.51	-983.06387	0.02012	12267	40.06	-983.05075	0.03324	

Les densités de ces deux molécules (hexatriène et porphyrine) sont relativement homogènes en raison de la délocalisation. Par conséquent, les orbitales occupées et les orbitales virtuelles ne sont séparées que par une petite différence d'énergie. Or, la localisation des orbitales doit être difficile dès le début, comme l'a démontré W.Kohn pour des systèmes périodiques unidimensionnels.⁶⁸ Dans un système périodique une fonction de Wannier, qui est l'équivalent d'une orbitale localisée dans une molécule linéaire ou cyclique, ne montre une décroissance exponentielle qu'avec un exposant proportionnel à la différence d'énergie entre orbitales occupées et virtuelles. Notre intention de chercher des molécules avec des fortes densités électroniques de valence nous a mis peut-être sur une mauvaise piste, en regardant des molécules d'un intérêt photochimique — c'est-à-dire avec un spectre d'excitations de faible énergie.

Néanmoins l'analyse pondérée nous a déjà permis de recalculer l'énergie Hartree-Fock de la porphyrine avec un nombre faible de coefficients non-nuls seulement.

Pour conclure nous appliquons les mêmes analyses à des molécules beaucoup plus favorables à la localisation par projection : des molécules saturées dans lesquelles les concepts de liaisons formées par paires d'électrons distantes et séparables sont davantage respectés. La

figure 31 montre alors les résultats pour deux hydrocarbures simples, idéalisés, sans ramifications. Les angles sont les angles des tétraèdres parfaits, et il n’y a que deux longueurs de liaisons : 108 pm pour une liaison C–H et 154 pm pour une liaison C–C.

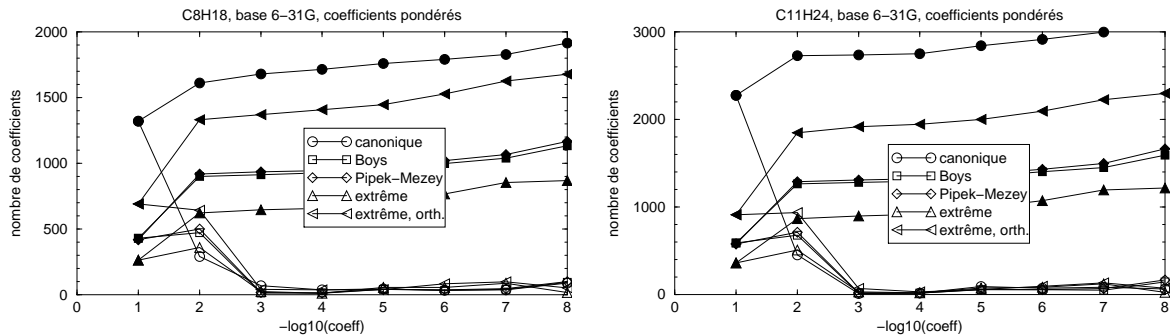


FIG. 31. Analyse pondérée pour deux hydrocarbures saturés, C_8H_{18} et $C_{11}H_{24}$, dans une base relativement petite, 6-31G.

Dans cette figure nous remarquons clairement les effets attendus de la localisation. Les localisations de Boys et de Pipek-Mezey donnent à peu près les mêmes répartitions des tailles des coefficients, bien en dessus du nombre de coefficients de taille égale de la localisation par projection. Ceci montre que dans ce cas de molécules saturées les deux méthodes sont à peu près équivalentes.

TABLEAU X. Hydrocarbure $C_{11}H_{24}$, analyses statistiques comme dans tableau IX.

analyse simple

n	Pipek-Mezey				extrême			
	nombre	%	E	E–E _{HF}	nombre	%	E	E–E _{HF}
1	577	8.72	–405.83702	24.51673	369	5.58	–400.68682	29.66693
2	1951	29.49	–429.99563	0.35812	1351	20.42	–429.96244	0.39131
3	3336	50.43	–430.35348	0.00027	2389	36.11	–430.35335	0.00040

analyse pondérée

n	Pipek-Mezey				extrême			
	nombre	%	E	E–E _{HF}	nombre	%	E	E–E _{HF}
1	323	4.88	–421.60663	8.74712	232	3.51	–418.45222	11.90153
2	1287	19.46	–430.29619	0.05756	843	12.74	–430.28873	0.06502

Pour la molécule $C_{11}H_{24}$ nous arrivons alors à calculer l’énergie totale à env. 50 mH près avec seulement 13% de coefficients non-nuls, ce qui montre encore une fois la possibilité d’utiliser des localisations d’orbitales dans les méthodes Monte Carlo.

La procédure décrite au début de ce chapitre est appelée Monte Carlo Quantique variationnel et vise à optimiser une fonction d’onde inaccessible par des moyens de la chimie

quantique traditionnelle faute de la possibilité d'évaluer les intégrales $\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle$ analytiquement. L'énergie obtenue est celle de l'équation 29. Il est possible d'obtenir une équation de diffusion à partir de l'équation de Schrödinger en projetant sur des temps imaginaires. La résolution de cette équation permet de calculer l'énergie "quasi exacte" de l'état fondamental du système sans qu'on ait besoin de connaître explicitement cet état fondamental ou sa fonction d'onde.

Cette variante de méthode Monte-Carlo, appelée "Diffusion Monte Carlo", serait une méthode de choix, si elle n'avait un petit défaut : la fonction d'onde Ψ change le signe en échangeant deux électrons. Or, pour une moyenne stable, l'échantillonnage doit se faire dans une "pochette" dans l'espace des $3n$ coordonnées des n électrons d'un système, où la fonction d'onde exacte garde son signe. Malheureusement, la seule information sur le signe global de Ψ nous parvient par la partie déterminantale de la fonction d'essai, dans notre cas le déterminant Hartree-Fock. En localisant les orbitales de ce déterminant, et en négligeant des petits coefficients des orbitales moléculaires, les nœuds de la fonction d'onde seront alors légèrement déplacés. Il y aura, par conséquent, concurrence entre la bonne méthode (DMC) censée produire une énergie exacte à partir d'une fonction d'essai approximative, et l'erreur des nœuds fixés par cette fonction d'essai.

Dans un article récent⁶⁹ J. Grossman a montré que cette erreur des nœuds fixés est responsable d'erreurs sur les énergies de formations calculées par DMC avec un même ordre de grandeur que celles des calculs de chimie quantique traditionnelle, même si la méthode est censée atteindre une précision arbitraire, limitée uniquement par le temps de calcul et la loi des grands nombres qui implique que l'erreur statistique diminue comme l'inverse de la racine carrée du nombre des tirages indépendants.

F. Etat des lieux et perspectives

Les quatre thèmes principaux auxquels je me suis intéressé dans ce mémoire sont : la corrélation dans les solides, les interactions intermoléculaires, la modélisation des surfaces et la création des jeux d'orbitales localisées pour les calculs Monte-Carlo. Cette pluridisciplinarité, ainsi que le développement d'un logiciel de chimie quantique indépendant me donnent la possibilité de mener aujourd'hui une recherche autonome aussi bien fondamentale qu'appliquée.

- La corrélation électronique dans les solides a déjà été abordée par la chimie théorique de plusieurs façons. L'approche que j'ai poursuivie ici m'a montré que le traitement par des méthodes d'IC (ou CEPA) devient rapidement lourd. La solution retenue est alors d'utiliser les habillages de la matrice hamiltonienne des méthodes CEPA et de les inclure dans la perturbation Epstein-Nesbet au deuxième ordre en orbitales localisées. Cette méthode, reposant sur une série d'approximations bien définies, s'avère capable de fournir des énergies de corrélation comparables aux résultats obtenus par des méthodes plus sophistiquées.

Parallèlement à ce travail deux autres groupes ont également progressé dans le traitement des systèmes périodiques, réalisant des implémentations dans des codes commerciaux :

- le groupe de G.Scuseria a étendu le package GAUSSIAN. L'idée centrale de ce travail est de calculer les intégrales biélectroniques moléculaires et les amplitudes de la fonction d'onde en passant par la transformation de Laplace.
- le groupe de Turin travaille actuellement sur le couplage entre les méthodes de corrélation dites "locales" de M. Schütz et al. et le programme CRYSTAL, en utilisant des orbitales virtuelles non-orthogonales.

Seule l'expérience numérique est capable de montrer dans quelles circonstances il est préférable d'utiliser l'une ou l'autre de ces approches.

- La décomposition de l'énergie d'interaction intermoléculaire en différents termes selon la méthode de référence SAPT et leur modélisation à l'aide d'une décomposition Heitler-London est une expérience numérique où l'introduction de la corrélation électronique se fait en partie par la DFT. Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité l'interaction de dispersion à longue portée est toujours difficile à déterminer. Or la combinaison de différentes fonctionnelles permet d'obtenir une courbe de potentiel intermoléculaire de bonne qualité, qui peut être une alternative aux méthodes SAPT et Coupled Cluster pour les systèmes de grande taille. Le traitement des molécules d'intérêt biologique, trop grandes pour être simulées entièrement, nécessite des modélisations locales, permettant de paramétrer des méthodes plus simples. L'étude de l'interaction d'une molécule d'eau avec un complexe de platine nous a amené à étudier les décompositions des interactions intermoléculaires à l'aide de dimères plus simples et de combinaisons de fonctionnelles de la densité. Cet exemple montre qu'une articulation est possible entre une description très locale et une application à une plus grande échelle.

- L'approche choisie pour étudier des surfaces ioniques (agrégat plus multipôles) est complémentaire de celle décrite précédemment pour calculer l'énergie de corrélation dans des systèmes périodiques en utilisant les fonctions de Wannier. L'outil construit pour entourer une molécule par des multipôles adaptés à une surface donnée pourrait servir dans plusieurs domaines : celui de la catalyse, mais également dans tous les domaines où interviennent des

processus à l'interface d'un gaz et d'un solide. En particulier la méthode que j'ai développée permettra d'aborder le problème de la synthèse des systèmes prébiotiques à la surface des poussières et des glaces atmosphériques et interstellaires.

- Une application prometteuse de la localisation des orbitales peut être envisagée dans le cadre des méthodes Monte-Carlo Quantique où cette technique permettra d'alléger notablement les calculs. L'approche QMC est encore peu utilisée en chimie théorique, en partie parce que les moyens de calculs nécessaires sont considérables pour des systèmes d'intérêt chimique. Jusqu'à un passé récent la recherche de méthodes plus efficaces ne concernait que les méthodes traditionnelles (DFT, méthodes CCSD(T) linear scaling); l'avantage inhérent aux méthodes Monte-Carlo en ce qui concerne l'application aux grands systèmes était moins évident. Néanmoins, en surmontant les difficultés pour traiter les états excités et les propriétés autres que l'énergie totale, les méthodes Monte-Carlo proposent une alternative aux calculs traditionnels et peuvent devenir un outil d'autant plus performant et utilisé que l'on pourra travailler sur des structures locales.

A la date de cette habilitation, les travaux sur la localisation des orbitales que j'ai présentés dans ce mémoire me permettent d'apporter des contributions originales aux développements méthodologiques en cours de la chimie théorique. Les programmes que j'ai mis et continuerai de mettre au point ne sont pas limités à l'usage exclusif des théoriciens, mais sont des outils conçus pour être appliqués plus largement.

-
- ¹ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London, **123** (1929) 714 : “The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of large parts of physics and the whole of chemistry are thus fully known, and the difficulty lies only in the fact that application of these laws leads to equations that are too complex to be solved.”
Werner Kutzelnigg, “Perspective on Quantum mechanics of many-electron systems. Dirac PAM (1929) Proc R Soc Lond Ser A 123: 714” a la revista Theor. Chem. Acc., **103** (2000) 3/4, 182-186.
- ² C. Sagui, P. Pomorski, T. A. Darden, C. Roland, J. Chem. Phys., **120** (2004) 4530
- ³ S. Diner, J.-P. Malrieu, P. Claverie, Theor. Chim. Acta (Berlin), **13** (1969) 1
- ⁴ J.-P. Malrieu, D. Maynau, J. Chimie. Phys., **75** (1978) 31
- ⁵ M. Schütz, G. Rauhut, H. J. Werner, J. Phys. Chem. A, **102** (5997) 1998
- ⁶ MP2 : Ph. Ayala, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys., **110** (1999) 3660; CCSD : G. E. Scuseria, Ph. Ayala,, J. Chem. Phys., **111** (1999) 8330; Ph. Ayala, G. E. Scuseria, Chem. Phys. Lett., **322** (2000) 213
- ⁷ Ph. Millié, B. Lévy, G. Berthier dans “Localization and Delocalization in Quantum Chemistry”, Vol I; éds. : O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner, J.-P. Malrieu; Reidel, Dordrecht, Pays-Bas, 1975, p. 59–97
- ⁸ A. Ramírez-Solís, R. Hernández-Lamonedá, Rev. Mex. Física, **42** (1996) 911
- ⁹ J. M. Foster, S. F. Boys, Rev. Mod. Phys., **32** (1960) 300
- ¹⁰ R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, Quart. Rev. Chem. Soc., **11** (1957) 339
- ¹¹ J. Pipek, P. Mezey, J. Chem. Phys., **90** (1989) 4916
- ¹² Sh. Liu, J. M. Pérez-Jordà, W. Yang, J. Chem. Phys., **112** (2000) 1634
- ¹³ K. Ruedenberg, L. M. Cheung, S. T. Elbert, Int. J. Quant. Chem., **16** (1979) 1069
- ¹⁴ J.-P. Daudey, Chem. Phys. Lett., **24** (1974) 574
- ¹⁵ T. Sano, O. Matsuoka, Bull. Chem. Soc. Jpn., **69** (1996) 2195
- ¹⁶ A. Shukla, M. Dolg, H. Stoll, P. Fulde, Chem. Phys. Lett., **262** (1996) 213
- ¹⁷ (CH)_n : A. Shukla, M. Dolg, H. Stoll, Chem. Phys. Lett., **294** (1998) 126; LiH et LiCl : A. Shukla, M. Dolg, P. Fulde, H. Stoll, Phys. Rev. B, **57** (1998) 1471; (BN)_n : A. Abdurahman, A. Shukla, M. Dolg, Phys. Rev. B, **65** (2002) 115106
- ¹⁸ W. Kohn, Chem.Phys.Lett., **208** (1993) 167
- ¹⁹ C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, “Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems”, Lecture Notes in Chemistry, **48** (Springer Verlag Berlin, 1988) ; R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, CRYSTAL92: An ab-initio Hartree-Fock LCAO program for periodic systems, User Manual, University of Torino, (1992, 1995, 1998)
- ²⁰ E. R. Davidson, J. Comput. Phys., **17** (1975) 87
- ²¹ D. J. Thouless, The Quantum Mechanics of Many Body Systems, (Academic Press, New York, 1961) Chap. 2
- ²² J. Paldus, J. Cizek, J. Chem. Phys., **47** (1967) 3976; J. Paldus, J. Cizek, Phys. Rev. A, **2** (1970) 2268; J. Cizek, J. Paldus, J. Chem. Phys., **53** (1970) 821; H. Fukutome, Int. J. Quant. Chem., **20** (1981) 955
- ²³ K. Fink, V. Staemmler, J. Chem. Phys., **103** (1995) 2603

- ²⁴ J.-P. Malrieu, Ph. Durand, J.-P. Daudey, *J. Phys. A*, **18** (1985) 809
- ²⁵ J.-P. Daudey, J.-L. Heully, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 1240
- ²⁶ I. Nebot-Gil, J. Sánchez-Marin, J.-P. Malrieu, J.-L. Heully, D. Maynau, *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 2576
- ²⁷ M. Urban, I. Hubac, V. Kellö, J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 3378
- ²⁸ M.-B. Lepetit, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, **208** (1993) 503
- ²⁹ N. Marzari, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 12847
- ³⁰ E. R. Davidson, L. E. Nitzsche, L. E. McMurchie, *Chem. Phys. Lett.*, **62** (1979) 467
- ³¹ C. Voisin, Thèse de doctorat, Université de Nancy, (1991)
- ³² C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46** (1934) 618
- ³³ J. Goldstone, *Proc. R. Soc. London*, **A239** (1957) 267
- ³⁴ B. H. Brandow, *Adv. Quant. Chem*, **10** (1977) 187
- ³⁵ S. Saebo, P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 1884
- ³⁶ P. S. Epstein, *Phys. Rev.*, **28** (1926) 690; R. K. Nesbet, *Proc. Roy. Soc. A*, **312** (1955) 922
- ³⁷ J.-P. Malrieu, F. Spiegelman, *Theor. Chim. Acta*, **52** (1979) 55
- ³⁸ M.-B. Lepetit, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 5937
- ³⁹ *SAPT96 is An Ab Initio Program for Many-Body Symmetry-Adapted Perturbation Theory Calculations of Intermolecular Interaction Energies* written by R. Bukowski, P. Jankowski, B. Jeziorski, M. Jeziorski, S. A. Kucharski, R. Moszynski, S. Rybak, K. Szalewicz, H. L. Williams, and P. E. S. Wormer, University of Delaware and University of Warsaw, , (1996)
- ⁴⁰ 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)
- ⁴¹ W. Heitler, F. London, *Z. Phys.*, **44** (1927) 455
- ⁴² F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comp. Chem.*, **15** (2000) 1
- ⁴³ C. Fonseca Guerra, M. Bickelhaupt, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Chem. Eur. J.*, **111** (1999) 3120
- ⁴⁴ G. te Velde, M. Bickelhaupt E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comp. Chem.*, **22** (2001) 1
- ⁴⁵ S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58** (1980) 1200
- ⁴⁶ A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38** (1988) 3098; C. L. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 785
- ⁴⁷ J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 13244
- ⁴⁸ MOLPRO is a package of ab-initio programs written by H. J. Werner and P. J. Knowles with contributions from J. Almlöf, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, R. Lindh, A. W. Lloyd, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A. J. Stone, P. R. Taylor and T. Thorsteinsson, University of Stuttgart and Birmingham, 1998—
- ⁴⁹ T. van Voorhis, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 400
- ⁵⁰ C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 6158
- ⁵¹ P. A. Stewart, P. M. W. Gill, *J. Chem. Faraday Trans.*, **273** (1995) 183
- ⁵² A. Hesselmann, G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.*, **367** (2003) 778
- ⁵³ e.g. Z. Barandiarán, L. Pueyo, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 1597; L. Seijo, Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 8158; L. Seijo, Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 1921
- ⁵⁴ C. Pisani, *J. Mol. Struct.*, **93** (1983) 35
- ⁵⁵ par exemple : K. Hermann, dans : *Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena*, (eds.

- G. Pacchioni, P. Bagus, F. Parmigiani, NATO ASI series, New York, 1992) p.209 et autres articles dans le même volume
- ⁵⁶ P. W. Tasker, *J.Phys.C : Solid State Phys.*, **12** (1979) 4977; P. W. Tasker, *Adv. Ceram.*, **10** (1988) 176
- ⁵⁷ I. Massanidis, A. de Vita, M. J. Gillan, *Surf. Sci.*, **285** (1993) L517
- ⁵⁸ M. Causà, F. Ricca, *Surf. Sci.*, **298** (1993) 251
- ⁵⁹ P. P. Ewald, *Annalen der Physik*, **64** (1921) 253
- ⁶⁰ F. Mertins, *Ann. Phys.(Leipzig)*, 8^e série, **8** (1999) 261
- ⁶¹ S. Manten, A. Lüchow, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 1307
- ⁶² N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 1087
- ⁶³ J. W. Boughton, P. Pulay, *J. Comp. Chem.*, **14** (736) 1993
- ⁶⁴ C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **104** (6286) 1996
- ⁶⁵ G. Chambaud, M. Gerard-Ain, B. Lévy, E. Kassab, P. Pernot, *Chem. Phys.*, **90** (1984) 271
- ⁶⁶ C. Woywood, W. C. Livingood, J. H. Frederick, *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 613 et 626
- ⁶⁷ A. Aspuru-Guzik, O. El Akramine, J. C. Grossman, W. A. Lester Jr., *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 3049
- ⁶⁸ W. Kohn, *Phys. Rev.*, **115** (1959) 809
- ⁶⁹ J. C. Grossman, *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 1434

III. ENCADREMENT ET ENSEIGNEMENT

Pendant ma thèse à l'université de Bonn (R.F.A.) 1990 – 1995 j'ai contribué à l'enseignement en chimie physique, mathématiques et chimie théorique, en moyenne deux heures par semaine. Le détail des enseignements effectués durant cette période est :

- mathématiques pour chimistes, travaux dirigés, 1^{ère} année.
- chimie physique, travaux pratiques, 1^{ère} année.
- spectroscopie, travaux dirigés, 3^e année.
- chimie quantique I et II, travaux dirigés, 4^e année.

J'ai encadré MM J. Schäfer, H. Hoffschultz et A. Grüneich pour leurs mémoires d'études (Diplomarbeit).

A Toulouse, Barcelone et Dresde, la recherche représentait la partie la plus importante de mon activité, avec diffusion des connaissances pendant le travail quotidien. Une partie de la recherche sur la structure de bandes corrélée a contribué à la thèse de Mr. M. Albrecht (1999, Institut Max-Planck de Dresde, Allemagne, maintenant à l'université de Siegen, Allemagne).

Depuis mon recrutement à l'université Paris Pierre et Marie Curie j'ai enseigné presque exclusivement en premier cycle :

- PCEM, chimie générale et chimie organique, pendant 2 ans
- chimie inorganique en DEUG, semestres 1 à 3, en travaux dirigés et travaux pratiques

Pendant ma délégation au CNRS de l'année universitaire 2003/2004 quelques heures d'enseignement au DEA Chimie-Informatique m'ont été confiées.

Depuis plusieurs années je suis régulièrement coordinateur d'une section d'enseignement (travaux dirigés et travaux pratiques). En détail :

filiaire	matière	nature	année
PCEM	chimie générale chimie organique	travaux dirigés	1999 et 2000
DEUG MIAS DEUG SCM	atomistique	travaux dirigés travaux pratiques coordination d'une section	2000–2003
DEUG SCM	équilibres chimiques	travaux dirigés travaux pratiques coordination d'une section	2001–2003
DEUG SCM	chimie minérale	travaux dirigés travaux pratiques	2002 et 2003
DEA Chimie-Informatique	chimie théorique	travaux dirigés	2004

Je suis responsable depuis 2001 de l'organisation et de l'animation des séminaires internes avec discussions au Laboratoire de Chimie Théorique.

IV. LISTE DE PUBLICATIONS

1. *M. Schick, J. Schäfer, K. Kalki, G. Ceballos, P. Reinhardt, H. Hoffschulz, K. Wandelt*, “Miscibility within monolayer Ag-Cu films on Ru(0001)”, *Surf. Sci.* **287/288** (1993) 960
2. *J. Schäfer, P. Reinhardt, H. Hoffschulz, K. Wandelt*, “Indirect Determination of Miscibility Properties of Monolayer Alloy Films by Simulation of Thermal Desorption Spectra: Ag-Cu/Ru(0001)”, *Surf. Sci.* **313** (1994) 83
3. *P. Reinhardt, B. A. Heß*, “Electronic and Geometrical Structure of Rutile Surfaces”, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 12015
4. *P. Reinhardt, B. A. Heß*, “Electronic and Geometrical Structure of Bulk Rutile studied with Hartree-Fock and Density Functional Methods”, *Int. J. Quant. Chem.* **58** (1996) 297
5. *P. Reinhardt, M. Causà, C. M. Marian, B. A. Heß*, “Adsorption of CO on TiO₂ (110) studied by means of a cluster model surrounded by multipoles obtained from slab calculations”, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 14812
6. *A. Povill, J. Rubio, J.-P. Malrieu, P. Reinhardt*, “Direct Determination of Localized Hartree-Fock Orbitals as a step towards N scaling procedures”, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 10044
7. *P. Reinhardt, J.-P. Malrieu, A. Povill, J. Rubio*, “Localized Orbitals in Nonmetallic Ring Systems”, *Int. J. Quant. Chem.* **70** (1998) 167
8. *P. Reinhardt, J.-P. Malrieu*, “On the Perturbative Estimates of the Correlation Energy from Localized Orbitals in Periodic Systems”, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 7632
9. *M. Albrecht, P. Reinhardt, J.-P. Malrieu*, “Correlation Corrections to the Excited States of Periodic Systems Employing Wannier-type Orbitals”, *Theor. Chem. Acc.* **100** (1998) 241
10. *P. Reinhardt, M.-P. Habas, R. Dovesi, I. de P. R. Moreira, F. Illas*, “On the Magnetic Coupling in the Weak Ferromagnet CuF₂”, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1016
11. *P. Reinhardt, J.-P. Malrieu*, “Correlation Energies Obtained from Symmetry-Adapted vs. Symmetry-Broken Hartree-Fock Solutions in a Model Delocalized 1D System”, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 755
12. *P. Reinhardt, I. de P. R. Moreira, C. de Graaf, F. Illas, R. Dovesi*, “Detailed Ab-initio analysis of the magnetic coupling in CuF₂”, *Chem. Phys. Lett.* **319** (2000) 625
13. *R. Baxter, P. Reinhardt, N. Lopez, F. Illas*, “The extent of relaxation of the α -Al₂O₃ (0001) surface and the reliability of empirical potentials”, *Surf. Sci.* **445** (2000) 448
14. *P. Reinhardt*, “Dressed CEPA methods for Periodic Systems”, *Theor. Chem. Accounts* **104** (2000) 426

15. *J. R. B. Gomes, I. de P. R. Moreira, P. Reinhardt, A. Wander, B. G. Searle, N. M. Harrison, F. Illas*, “The structural relaxation of the α -Al₂O₃ (0001) surface — An Investigation of Potential Errors”, *Chem. Phys. Lett.* **341** (2001) 412
16. *J. Langlet, J. Caillet, J. Bergès, P. Reinhardt*, “Comparison of two ways to decompose intermolecular interactions for hydrogen-bonded dimer systems”, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 6157
17. *P. Reinhardt*, “The decomposition of intermolecular interaction energies in localized orbitals — critical analysis and an invariance”, *Chem. Phys. Lett.* **370** (2003) 338
18. *J. Langlet, J. Bergès, P. Reinhardt*, “Decomposition of intermolecular interactions: Comparison between SAPT and density-functional decompositions”, *J. Mol. Struct: Theochem* **685** (2004) 43
19. *J. Langlet, J. Bergès, P. Reinhardt*, “An interesting property of the Perdew-Wang 91 density functional”, *Chem. Phys. Lett.* **396** (2004) 10
20. *P. Reinhardt*, “The Anti-BSSE in dressed Epstein-Nesbet perturbation theory”, *Theor. Chem. Accounts* (envoyé)

V. LISTE DE CONFÉRENCES, POSTERS ET SÉMINAIRES

- Co-organisation de congrès et séminaires :
 1. Organisation séminaire de bienvenue, 1998–1999, Institut Max-Planck de Dresde
 2. 35^e Symposium Theoretische Chemie, Freiberg (Saxe), 1999
 3. depuis février 2000 : Séminaires au laboratoire de Chimie Théorique, Paris
 4. Ecole d'été de la "Studienstiftung des Deutschen Volkes" sur la chimie théorique en général, Salem, août 2000
- Conférences (Congrès nationaux et internationaux) :
 1. congrès printanier, société de physique allemande, Ratisbonne 1991, Münster 1992, Ratisbonne 1993, Münster 1994, Berlin 1995 : conférences courtes sur mes différents thèmes de recherche
 2. Bunsentagung Wien, mai 1992 : "structure électronique de TiO₂ – calcul et expérience"
 3. "4th European Workshop on Quantum systems in chemistry and physics", Marly-le-Roi, 22.4.–27.4.1999 : "Electron correlation in localized orbitals"
 4. Réunion des Chimistes Théoriciens Francophones, Gruissan, septembre 2000 : "La liaison hydrogène"
 5. "Local orbital methods for large scale atomistic simulations", CECAM workshop Lyon, 22.7.–25.7.1998 : "Generating localized orbitals via the Singles CI"
 6. "Recent developments in the theory of Wannier functions and other localized electronic wavefunctions", CECAM workshop Lyon, 16.6.–18.6.1999 : "Dressed CEPA methods in localized orbitals"
 7. "Wannier functions in solid-state physics", CECAM Lyon, 3.9.–7.9.2001 : "Epstein-Nesbet perturbation theory"
 8. Congrès "Coastal Voyage in Quantum Chemistry", Tromsø – Trondheim, Norvège, 18.9.–21.9.2003 : "Correlation energies and Intermolecular interactions through localized orbitals"
- Contributions sous forme d'affiche (Congrès internationaux) :
 1. Congrès "Middle European Conference on Statistical Physics" MECO 18, 12.3.–14.3.1991, Duisburg, Allemagne : "Monte Carlo Simulation of Thermal Desorption Spectra"
 2. European Research Conference "Electronic Structure of Solids", 18.9.–23.9.1993, Porto Carras, Grèce : "All electron periodic Hartree-Fock calculations on rutile (TiO₂) surfaces"
 3. "Quantum Chemistry and Heterogeneous Catalysis", 26.6.–28.6.1994, Berlin, Allemagne : "Structure of different rutile surfaces"

4. Congrès "Moving Frontiers in Quantum Molecular Science", 10.1.–12.1.1997, Bonn, Allemagne : "Construction of localized orbitals for periodic systems"
 5. Symposium annuel Theoretische Chemie, Brixen (It.) 1993, Bad Walberberg (Allemagne) 1994, Loccum (Allemagne) 1995, Freiberg (Allemagne) 1999
 6. "International Congress of Quantum Chemistry", Atlanta, Georgia, et "Satellite Meeting : 50 years of Correlation" Gainesville, Florida, juin 1997 : "Electron Correlation for non-metallic ring systems"
 7. "Excited States in Molecules and Solids" ESMS99, Tarragona (Espagne), 1999 : "Ab-initio extraction of the magnetic coupling constants in CuF_2 "
 8. "8th International Conference on Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis", La Colle-sur-loup, 30.5.–3.6.2000 : "Properties of a pair potential model for polar surfaces"
 9. "Catalysis", CECAM workshop Lyon, 2000 : "The structural and electronic relaxation of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) surface"
 10. "Quantum Aspects of Catalysis", San Féliu des Guixols, Espagne, 2001 : "Hydrogenation and reactivity of reduced sites on the $\text{TiO}_2(110)$ surface"
 11. Réunion des Chimistes Théoriciens Francophones, Arcachon 1996, Strasbourg 2002
 12. "International Congress of Quantum Chemistry, Satellite Meeting on Electron Correlation", Bad Herrenalb, juillet 2003 : "Dressed CEPA methods and Epstein-Nesbet perturbation theory"
- Participation :
 1. "Periodic versus Cluster approaches for Periodic Systems", CECAM workshop Orsay, 1991
 2. "Ab-initio Quantum Chemistry methods", Ecole d'été, Sostrup Slot, Denmark, 1992
 3. "Diffusion Monte Carlo methods", CECAM workshop 2003
 4. "Quantum Monte Carlo Techniques", Ecole Centre Abdus Salaam, Trieste, Italie, février 2004
 5. "Hydrogen bond and Density Functional Theory", CECAM workshop, Lyon, juin 2004
 - Séminaires invités :
 1. "Calculations on Rutile Surfaces and Modifications of the CRYSTAL Program", Université de Turin, Italie, 10.3.1994
 2. "Ab-Initio Rechnungen mit periodischen Randbedingungen an TiO_2 -Festkörpern, -Oberflächen und -Polymeren", Université de Bochum, Allemagne, 9.11.1994
 3. "Vergleich eines periodischen Ansatzes mit einem Clustermodell anhand der Adsorption von CO auf der (110)-Fläche von Rutil (TiO_2)", Fritz-Haber-Institut Berlin, Allemagne, 26.10.1995

4. "Proposal for a strategy to treat the electron correlation in solids", Université de Turin, Italie, 6.12.1995
5. "Localized Orbitals for Metallic Systems", CESCO Barcelone (Espagne), avril 1998
6. "Le couplage magnétique dans le cristal anti-ferromagnétique CuF_2 ", I.R.S.A.M.C., Toulouse, juin 1999
7. "Le système universitaire en Allemagne", CIES Paris VI, 2001
8. "Décomposition des Interactions Intermoléculaires", MPIPKS Dresde, Allemagne, 7.11.2003

VI. UN LOGICIEL DE CALCUL EN ORBITALES LOCALISÉES

Les résultats numériques présentés dans ce mémoire ont été obtenus à l'aide d'une série de programmes en FORTRAN 77. Le calcul des intégrales est effectué préalablement par les programmes DALTON, MOLCAS ou CRYSTAL, mais les suites, SCF, corrélation, localisation, analyse des orbitales, extraction des multipôles, ont été développées dans des programmes autonomes, écrits à partir de 1996. Les systèmes périodiques 3D, 2D, 1D et anneaux, les dimères et les molécules simples sont des applications possibles, sans pseudopotentiels. La symétrie n'est pas gérée explicitement, et pour l'instant les programmes sont limités aux systèmes à couches fermées.

A. Plan général

La stratégie de gestion générale de l'information est d'avoir un programme spécifique pour chaque étape de calcul et pour chaque type de système (molécule, dimère, anneau, système périodique). Chaque programme a besoin de deux fichiers de données dont le premier, SYSTEM.ORTHO, définit la géométrie et la base des orbitales atomiques du système, et l'autre, INPUT.XXX contient des mots clés pour diriger le déroulement d'une étape XXX.

Chaque branche est composée par les étapes (et programmes) suivantes :

- le générateur de données (**geninput**) met en place les fichiers nécessaires pour le calcul des intégrales. Les fichiers de données pour des programmes standards (GAMESS, GAUSSIAN, MOLPRO, DALTON) peuvent également être obtenus.
- l'extracteur d'intégrales (**extract**).
- le programme SCF (**ors**), avec l'IC des monoexcitations pour obtenir directement des orbitales localisées.
- le programme de transformation de quatre indices (**vind**) utilise un nouvel algorithme qui permet le tri et la transformation des intégrales sur disque, piloté par les intégrales réellement présentes.
- la corrélation en indices, c'est-à-dire la perturbation (**epsnes**). Seules sont utilisées les intégrales biélectroniques impliquant deux orbitales occupées et deux orbitales virtuelles.
- la corrélation en déterminants (**icmp**). Ceci comprend également les habillages et le remplacement de la matrice **H** par la matrice Fock **F** pour le calcul de l'énergie MP2C en orbitales localisées.

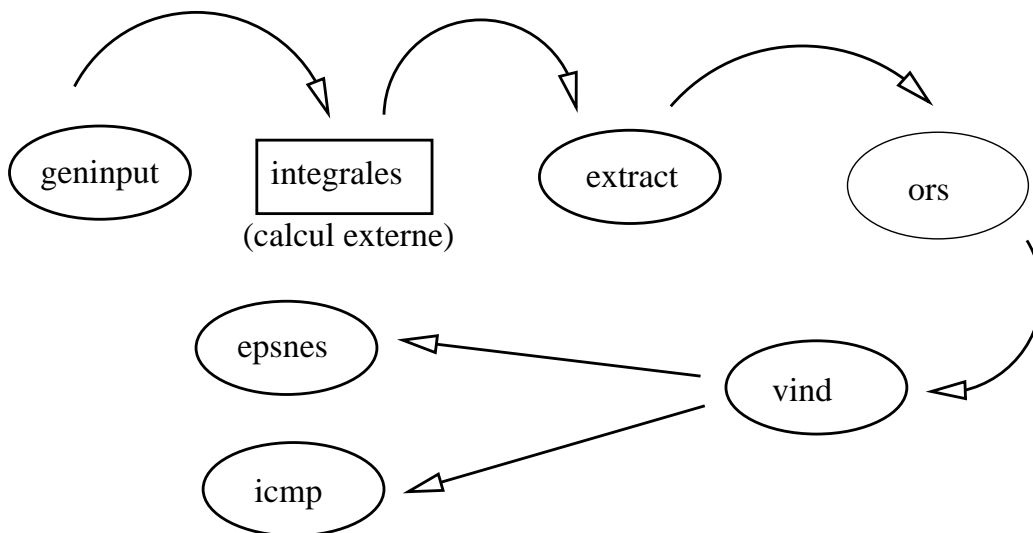


FIG. 32. Enchaînement des programmes de calcul.

Dans le cas des molécules et des dimères, les méthodes de localisation *a posteriori* et les possibilités de manipuler les orbitales moléculaires sont disponibles dans un programme autonome. Pour les systèmes périodiques le calcul des structures de bandes a été également programmé de manière indépendante.

B. Dimères

Le calcul de la fonction d'onde d'un dimère est un cas un peu particulier, parce que le calcul des fonctions d'ondes des monomères doit être fait dans les mêmes conditions (géométrie et bases) que celui du dimère. Le calcul SCF se déroule alors en deux étapes : les fonctions d'ondes des monomères sont d'abord calculées en partageant les intégrales cinétiques et biélectroniques communes et en gérant les deux matrices de Fock et de la densité simultanément. A la convergence des deux séries d'itérations indépendantes des monomères l'espace occupé et l'espace virtuel du dimère sont construits comme point de départ pour les itérations vers la solution Hartree-Fock du dimère. L'énergie d'interaction Hartree-Fock est calculée à l'aide de la différence des matrices de la densité, sans passer par la différence des énergies totales des trois systèmes différents. De même toute l'information pour la décomposition Heitler-London (chapitre II C) est disponible et une gestion de l'erreur de superposition de base est naturellement incluse. Une option permet de sauver les orbitales de chaque itération et d'appeler le programme MOLPRO pour évaluer les fonctionnelles de la densité sur ces orbitales, permettant des calculs DFT sans être obligé de reprogrammer ces méthodes.

La création des fichiers de données et la procédure d'extraction des intégrales ont été également couplées avec le programme SAPT de l'université de Delaware du groupe de K. Szalewicz.

C. Multipôles

L'extraction des multipôles est codée dans quatre modules supplémentaires :

- un module génère un réseau de points au-dessus de la surface à étudier où est évalué le potentiel du système périodique. Ces points servent de référence pour l'adaptation des multipôles;
- un deuxième module calcule les intégrales monoélectroniques entre multipôles et électrons à l'aide de l'algorithme de McMurchie et Davidson;[†]
- un troisième calcule le potentiel électrostatique de l'agrégat et des multipôles aux points générés par la première étape;
- finalement, l'adaptation des multipôles est effectuée par un dernier module à l'aide des valeurs du potentiel électrostatique calculées pour la surface idéale.

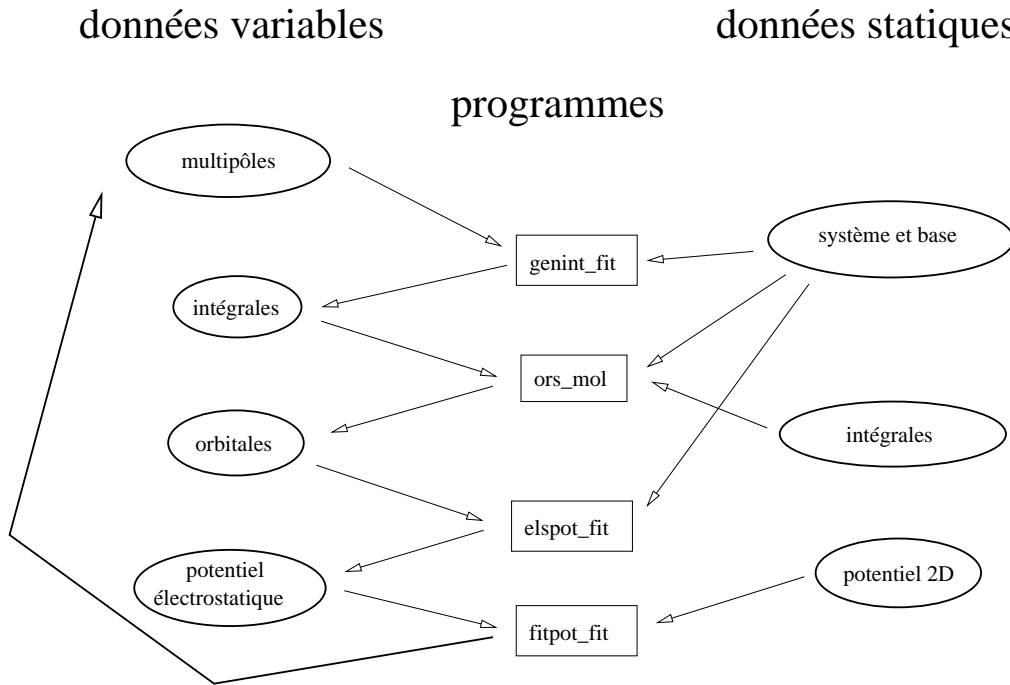


FIG. 33. Schéma d'itération de l'extraction des multipôles.

[†]L. E. McMurchie, E. R. Davidson, J.Comput.Phys., **26** (1978) 218

Le potentiel sur la surface est calculé par CRYSTAL (version 92 et 98), de même les positions des atomes (remplacés par multipôles) sont trouvées par CRYSTAL. La fonction d'onde de l'agrégat est calculée par le programme ORS de la branche moléculaire des programmes de calcul en orbitales localisées, mais peut être confiée également à une ancienne version de TURBOMOLE.[‡] Comme le potentiel créé par les multipôles entre dans la matrice Fock par des intégrales monoélectroniques supplémentaires, les étapes du calcul de la corrélation électronique (transformation des intégrales biélectroniques, perturbation ou IC) sont disponibles sans modifications.

D. Etat actuel

Cet ensemble de programmes a été testé en comparant les résultats à ceux obtenus avec d'autres logiciels tels que GAMESS, GAUSSIAN et MOLPRO dans le cas de molécules, dimères et anneaux, et avec le programme CRYSTAL pour les systèmes périodiques. Les programmes de corrélation requièrent le calcul de la matrice de Fock et des intégrales biélectroniques, exprimées en orbitales moléculaires. Ces données sont stockées dans un format adéquat, ce qui fait que n'importe quel programme de perturbation ou d'IC peut ensuite calculer l'énergie de corrélation. Pour des systèmes limités (molécules, dimères et anneaux), un module supplémentaire constitue une interface avec le programme CASDI de D. Maynau et collaborateurs (Toulouse).

Ces programmes n'ont pas fait l'objet de publications spécifiques. Ils servent plutôt de banc d'essai pour le développement des méthodes et des vérifications. L'intention de cette "boîte à outils" n'est pas d'avoir un logiciel où sont implémentées toutes les options de calcul possibles, mais d'avoir, au contraire, des modules communiquant par une structure bien documentée et facilement accessible. Cette série des programmes est indépendante des développements et des versions des programmes commerciaux. Elle m'a permis de mener une recherche autonome dans le domaine de la méthodologie en chimie théorique.

[‡]Turbomol version 1.0, *R. Ahlrichs, M. Häser, M. Bär, H. Horn, Chr. Kölmel*, Université de Karlsruhe, 1989

REMERCIEMENTS

De nombreuses personnes ont contribué à ce travail, et je peux commencer par remercier les Professeurs K. Wandelt, Bernd A. Heß et Christel M. Marian de l'institut de Chimie Physique et Chimie Théorique de l'Université de Bonn (R. F. A.) étant les personnes les plus impliquées pendant la préparation de ma thèse, me donnant accès au Graduiertenkolleg et à de multiples possibilités d'acquérir des compétences et de l'expérience.

Je dois mentionner, bien sûr, le professeur Roberto Dovesi de l'université de Turin, un des auteurs du programme CRYSTAL, pour son intérêt continu, et Mauro Causà, pour son aide et la mise en œuvre de l'adaptation des multipôles dans CRYSTAL.

Jean-Paul Malrieu m'a offert à Toulouse la possibilité d'une recherche sérieuse sur les théories de perturbation et les méthodes d'interaction de configuration pour des systèmes périodiques. Qu'il trouve ici non seulement l'expression de mon respect profond, mais aussi les fruits de son enseignement et de sa patience. Les explications et aides de Daniel Maynau pour la programmation de la construction de la matrice de l'Hamiltonien m'ont également été précieuses.

Mon séjour de quelques mois dans le groupe de recherche du professeur Francesc Illas à Barcelone m'a permis d'aborder le calcul de constantes de couplage magnétique dans CuF_2 , et de réfléchir aux problèmes de relaxations de surfaces de l'alumine Al_2O_3 , un sujet encore difficile à cette époque. Je garde toujours un bon souvenir de cette collaboration fructueuse.

Au Max Planck institut de Dresde dirigé par M. le professeur P. Fulde j'ai eu l'occasion de finir le développement de la corrélation pour les systèmes périodiques par des méthodes CEPA. Michael Dolg (alors à Dresde, maintenant à Cologne) et le professeur H. Stoll (Stuttgart) m'ont impliqué dans des discussions intéressantes sur leurs méthodes de création et d'utilisation des orbitales localisées. C'était un plaisir de travailler avec Martin Albrecht sur le calcul des structures de bandes corrélées pour les polymères.

Les travaux sur les dimères et les interactions faibles de van der Waals résultent de la collaboration avec MMmes J. Langlet, J. Bergès et J. Caillet.

Et, très certainement, les directeurs successifs au Laboratoire de Chimie Théorique de l'université Pierre et Marie Curie, M. Alain Sevin puis M. le professeur Bernard Silvi, m'ont encouragé à de multiples reprises à présenter ce travail.

Je tiens à remercier M. Yves Ellinger de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour la rédaction de ce mémoire et pour le développement de la deuxième partie, les entourages multipolaires, et leur mise en œuvre.

Je suis reconnaissant à de nombreux collègues dont j'ai pu faire connaissance pendant ma carrière, pour leur aide, des indications et les discussions.

Last, but not least, je remercie F. Spiegelman, P. Chaquin, B. Silvi, Y. Ellinger et A. et F. Ould Ferhat d'avoir contribué à la relecture et correction du manuscrit.