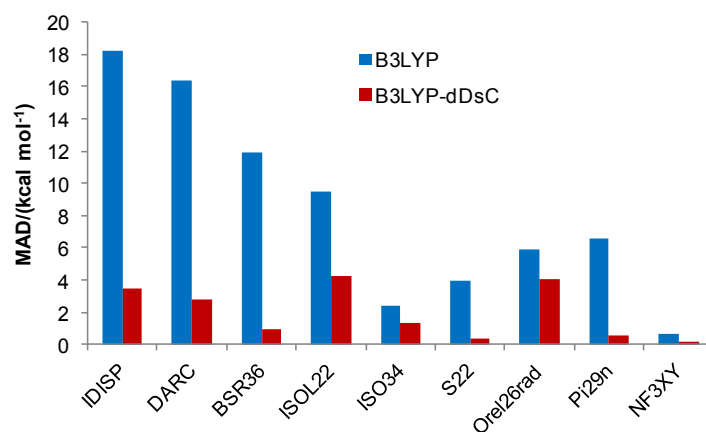


L'importance de la dispersion et le choix de l'approximation DFT au delà des complexes de type van der Waals

Clémence Corminboeuf*, Stephan N. Steinmann
Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne,
CH-1015 Lausanne, Switzerland

Les approximations DFT traditionnelles ne décrivent pas correctement les interactions faibles découlant de recouvrements minimes de la densité (i.e. la dispersion). Ces interactions intra- et intermoléculaires de van der Waals sont responsables de nombreux phénomènes structuraux et énergétiques tels que le repliement des protéines, la reconnaissance moléculaire, l'empilement de molécules organiques en phase cristalline ou les assemblages supramoléculaires. De manière plus subtile, la dispersion affecte également les énergies d'isomérisation et de réactions. Une solution simple consiste à traiter les interactions manquantes *a posteriori* en ajoutant un terme d'énergie attractif pour chaque paire d'atomes du système. Afin d'optimiser la robustesse de la méthode pour tous types d'interactions, les coefficients de dispersion utilisés dans notre correction dépendent de la densité électronique du système sans toutefois augmenter significativement le coût du calcul. La correction dépendante de la densité que nous proposons, dDsC, est obtenue à partir de coefficients^[1] et d'une fonction d'amortissement sophistiquée tenant compte des effets du recouvrement de charge.^[2-3] Les coefficients sont construits à partir du moment dipolaire associé au trou d'échange (XDM) mais sur la base d'une forme considérablement simplifiée en comparaison de l'approche originale de Becke et Johnson.^[4] Notre approche est idéale pour modéliser les espèces chargées et les interactions de courte portée.

Nous discuterons l'étendue des améliorations obtenues avec dDsC pour des fonctionnelles traditionnelles et modernes au moyen d'une variété d'énergies d'interactions.^[3] Une attention particulière sera consacrée aux interactions à courtes distances et aux situations dépassant le cadre des simples interactions de type van der Waals.^[4,5]



[1] S. N. Steinmann and C. Corminboeuf, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 044117.

[2] S. N. Steinmann and C. Corminboeuf, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3567.

[3] S. N. Steinmann and C. Corminboeuf, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1990.

[4] E. R. Johnson and A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 024101.

[5] S. N. Steinmann, C. Piemontesi, A. Delachat, C. Corminboeuf, *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, *8*, 1629.

[6] S. N., Steinmann, C. Corminboeuf, *J. Chem. Theory Comput.* **2012** [doi:10.1021/ct300657h](https://doi.org/10.1021/ct300657h)