



Orbitales localisées pour les interactions intermoléculaires

Edrisse Chermak

► To cite this version:

Edrisse Chermak. Orbitales localisées pour les interactions intermoléculaires. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . tel-00796910

HAL Id: tel-00796910

<https://theses.hal.science/tel-00796910>

Submitted on 5 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre: 00000

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**
Spécialité

CHIMIE THEORIQUE

ED 388 - Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris
Centre
Présentée par

Edrisse CHERMAK

Pour obtenir le grade de :

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE
CURIE**

Sujet de thèse: *Orbitales localisées pour les interactions inter-moléculaires*

soutenue le 30 Octobre 2012 devant le jury composé de :

Prof. Nicolas FERRÉ	UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE	Rapporteurs
Prof. Clémence CORMINBOEUF	EPFL - LAUSANNE	
Dr. János G. ÁNGYÁN	UNIVERSITÉ DE LORRAINE	Examineurs
Prof. Marie-Pierre GAIGEOT	UNIVERSITÉ D'ÉVRY	
Prof. Carlo ADAMO	ENCSP - PARIS	
Dr. Nadia BEN AMOR	UNIVERSITÉ DE TOULOUSE	
Dr. Julien PILMÉ	UNIVERSITÉ P. ET M. CURIE	
Dr. Peter REINHARDT	UNIVERSITÉ P. ET M. CURIE	

Give us insight, not numbers.

C. Coulson, 1960, after Dykstra[46]

Remerciements

Je remercie Olivier Parisel, directeur du LCT, pour m'avoir accueilli dans de bonnes conditions dans son laboratoire et m'avoir offert l'opportunité de participer à divers congrès.

Je remercie sincèrement mon directeur de thèse Peter Reinhardt pour m'avoir encadré et appris pendant ces trois années. J'ai apprécié sa précision, sa patience et son enthousiasme pour la recherche. Je remercie Bastien Mussard, avec qui la collaboration sur la RPA a été déterminante pour l'obtention de nombreux résultats présents dans cette thèse.

Je remercie de même János G. Ángyán, Andreas Savin et Julien Toulouse pour les diverses explications et éclaircissement qu'ils m'ont apporté durant cette thèse, Elisa Rebolini pour m'avoir fait découvrir le langage Caml, Kamal Sharkas pour son aide sur le code Dalton, Jean-Philip Piquemal et Hélène Gérard pour leur enseignement du module NC829, Martine Ventura, Emile Kassab, Anthony Scemama, Benoît Braïda, Julien Pilmé, Jacqueline Bergès, Isabelle Fourré, François Volatron, Françoise Pauzat, Yves Ellinger, Hilaire Chevreau, Benoît De Courcy, Robin Chaudret, Morgane Laplaud, Sidi Souvi, Julia Contreras, Dominik Domin, Wesley Norelus, Abdesslem Jedidi, Zeineb Helali, Aude Marjolin, Marie-Laure Bonnet, Lauréline Bonniard, Amélie Pernet, Eleonore Zicler, Olga Syzgantseva, Gaël Marloie, Réda Benhabib et Ibrahim Ndassa pour les discussions utiles que nous avons eu sur divers thèmes de la chimie théorique. Enfin, je remercie Marie-France Couret pour son travail remarquable d'administration des ressources de calcul du LCT.

Je remercie les membres du jury Nicolas Ferré et Clémence Corminboeuf pour avoir accepté le travail de rapporteurs, ainsi que Marie-Pierre Gageot, János G. Ángyán, Carlo Adamo, Julien Pilmé et Nadia Ben Amor pour avoir accepté d'évaluer ma thèse.

Enfin, je remercie spécialement mes parents pour le soutien constant qu'ils m'ont apporté.

Table des matières

Table des matières	1
1 Modélisation des interactions intermoléculaires	7
1.1 Caractérisation expérimentale	8
1.2 Caractérisation par la chimie théorique	9
1.2.1 Interactions intermoléculaires en théorie des perturbations	13
1.2.2 Théorie des perturbations à symétrie adaptée	16
1.2.3 La référence CCSD(T)	17
1.2.4 Performance des méthodes perturbatives supermoléculaires	18
1.2.5 Performance des méthodes basées sur la DFT	19
2 Localisation d'orbitales pour interactions intermoléculaires	21
2.1 Construction d'orbitales localisées	22
2.1.1 Définition	22
2.1.2 Localisation a posteriori	23
2.1.3 Localisation a priori	24
2.1.4 Localisation par Interaction de Configurations	24
2.2 Mesurer la localité des orbitales	26
2.2.1 Barycentres et étendue d'orbitales localisées	26
2.2.2 Arbitrarité de la localisation	27
2.3 Localisation des orbitales virtuelles	30
2.3.1 Dans cette étude	32
2.3.2 Construction de la base Voisin-ANO	33
2.3.3 Caractérisation par l'étendue	38
2.4 Localisation des orbitales dans un complexe	40
2.4.1 Recouvrement entre les différents jeux d'orbitales localisées	41
2.5 Conclusion	43
3 Interactions électrostatiques en orbitales localisées	45
3.1 Rappels sur les interactions intermoléculaires électrostatiques . . .	46
3.1.1 Notion de moment multipolaire	47

3.1.2	Expression de l'énergie d'interaction multipolaire	48
3.1.3	Représentation multipolaire primitive d'une densité de charge moléculaire	49
3.1.4	Convergence de l'interaction multipolaire électrostatique .	52
3.1.5	Attribution de multipôles sur quelques centres	55
3.2	Construction des multipôles d'orbitales localisées et objectifs de l'étude	58
3.2.1	Notion d'énergie de pénétration de charge exacte	63
3.3	Résultats, applications numériques	64
3.3.1	Influence de l'arbitrarité de la localisation sur la conver- gence de l'interaction électrostatique	64
3.3.2	Convergence de l'interaction électrostatique de distributions multipolaires en orbitales localisées	67
3.3.3	Énergie de pénétration de charge en orbitales de Slater à étendue d'orbitales localisées	72
3.3.4	Multipôles générés par des orbitales localisées et molécules flexibles	77
3.3.5	Représentation multipolaire d'une densité de charge relaxée et d'interaction électrostatique relaxée	80
3.4	Conclusion	85
3.5	Annexe : Développement multipolaire et expression des fonctions d'interaction	87
3.6	Annexe : Formules de récursion pour l'interaction électrostatique d'ordre infini	88
3.7	Annexe : Développement d'un moment multipolaire sphérique en moments multipolaires cartésiens	90
3.8	Annexe : Rotation d'un moment quadripolaire	91
4	Corrélation en orbitales localisées pour les interactions inter- moléculaires	93
4.1	Rappels sur la DFT à séparation de portée	94
4.1.1	Corrélation de longue portée en approximation des phases aléatoires	97
4.2	Objectifs du chapitre	101
4.2.1	Sélection d'excitations par seuil énergétique en perturbation	102
4.2.2	Sélection d'excitations par classe de dispersion	104
4.3	Procédure de calcul d'énergie Range Separated Hybrid RPA en orbitales localisées	106
4.4	Résultats	109
4.4.1	Énergies d'interaction de longue portée sélectionnées par seuil	109

4.4.2	Energies d'interaction de longue portée sélectionnées par la classe de dispersion des dimères	113
4.4.3	Sélection d'excitations sur des complexes chargés	120
4.4.4	Sélection d'excitations en fonction de la distance intermoléculaire	127
4.5	Conclusion	129
4.6	Annexe : Dérivation des équations RPA	131
4.7	Annexe : Invariance des équations RPA à la localisation	136
Bibliographie		159
Table des figures		161

Introduction

Autrefois, la communauté décomposait la chimie en chimie théorique d’une part et chimie expérimentale d’autre part. Cependant, après la démocratisation des ordinateurs, la chimie théorique a connu de plus en plus de succès puisqu’elle permet d’obtenir des résultats et explications qu’on ne peut obtenir par un travail purement expérimental. Ainsi, les “chimistes calculateurs” appliquent aujourd’hui les méthodes de chimie théorique pour savoir comment réaliser de meilleures piles à combustibles, comment trouver de meilleurs catalyseurs, de meilleurs médicaments, de meilleures séparations chimiques ou encore comment réaliser de meilleurs composants de nano-électronique. Afin de réaliser ces études, il est nécessaire de comprendre d’une part la physique qui régit tous ces systèmes et d’autre part les approximations que l’on introduit dans nos modèles d’un point de vue chimique. La contribution essentielle pour accéder à un calcul représentatif de tel ou tel système est le développement de méthodes. Un des meilleurs exemples que l’on peut citer dans ce contexte est le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité par Kohn et Sham [106] qui a apporté une révolution dans la communauté des chimistes dans les années 1990. Nous essayons dans cette thèse de développer des éléments dans le domaine des interactions intermoléculaires, gouverné par de petites différences d’énergies. Pour cela, nous décrirons les interactions intermoléculaires d’un point de vue d’orbitales localisées. Ces orbitales seront soit uniquement des orbitales localisées occupées pour regarder des interactions de nature électrostatique par des réductions sur multipôles, soit des orbitales localisées occupées et virtuelles pour modéliser principalement l’interaction de dispersion, une contribution purement quantique.

Dans le premier chapitre, nous donnons une brève introduction dans le domaine des interactions intermoléculaires, avec un rappel de quelques méthodes théoriques couramment utilisées. Dans le second chapitre, nous exposerons les méthodes de localisation d’orbitales occupées et virtuelles au sein d’une molécule, ainsi que quelques unes de leurs propriétés. Nous verrons également la localisation d’orbitales dans un complexe à partir d’orbitales de monomères, sans passer par une diagonalisation de la matrice de Fock ou Kohn-Sham, essentielle dans cette thèse où nous comparons les propriétés de dimères avec celles de monomères.

Dans le troisième chapitre nous réaliserons des développements multipolaires sur des barycentres d’orbitales localisées occupées pour représenter des densités de charge de molécules de manière intuitive. Nous évaluerons dans un premier temps des propriétés telles que la convergence de distributions multipolaires en orbitales localisées au niveau de l’interaction électrostatique des densités de charges gelée, et, dans une deuxième partie, nous essayons de voir les effets de relaxation d’orbitales en interaction, et leurs contributions à l’énergie d’interaction.

Dans le quatrième chapitre, nous nous focalisons sur la partie post Hartree-

Fock de la DFT à séparation de portée hybride dans un contexte d'interactions intermoléculaires. La localisation d'orbitales occupées et virtuelles nous permettra d'une part d'attribuer des excitations sur l'un ou l'autre fragment du système. D'autre part, la localisation nous permettra également de sélectionner uniquement les excitations les plus importantes pour réduire l'effort de calcul. Nous proposerons pour cela différentes méthodes de sélection que nous évaluerons sur des complexes à nature d'interaction variées.

Chapitre 1

Modélisation des interactions intermoléculaires

Les interactions intermoléculaires, plus faibles par leur nature que des liaisons covalentes ou intramoléculaires — permettant ainsi de distinguer molécules et assemblages de molécules — sont adressées souvent sous le nom “interactions non covalentes”, “interactions faibles” ou “interactions van der Waals”. Les interactions intermoléculaires ont un rôle important dans des domaines aussi variés que la physique, la chimie et la biologie. En effet, la structure des cristaux moléculaires (Cl_2 , CO_2 etc.) et ioniques, des liquides, la compréhension des phénomènes de physisorption¹, et des formes d’édifices biologiques comme protéines et la structure en hélice de l’ADN sont le résultat d’interactions intermoléculaires. Les interactions intermoléculaires jouent un rôle de premier plan dans la chimie supramoléculaire, que J.-M. Lehn² définit comme “la chimie au-delà de la molécule” [116]. La chimie supramoléculaire permet de générer des applications comme l’encapsulation de molécules [117], la catalyse [209] ou l’électronique moléculaire [68]. Les bases de la synthèse de composés supramoléculaires repose sur des concepts qui appartiennent aux interactions intermoléculaires tels que la liaison hydrogène, le π -stacking³, la liaison hydrophile ou hydrophobe, voire les interactions électrostatiques ou les interactions à transfert de charge.

L’énergie d’interaction intermoléculaire d’un ensemble de molécules se situe généralement entre 1 et 20 kcal/mol selon le nombre et le type de molécules impliquées. Cependant, l’énergie d’une liaison chimique covalente se mesure entre 100 et 300 kcal/mol, ce qui est d’un autre ordre de grandeur. De même, la portée d’une liaison chimique dépasse rarement quelques Ångströms tandis que les interactions intermoléculaires s’étendent théoriquement jusqu’à l’infini (élec-

-
1. Interaction non covalente entre une molécule et une surface
 2. Prix Nobel de Chimie en 1987
 3. empilement de molécules ayant un nuage d’électrons π

trostatique) et de manière pratique entre 2 et 10 Ångströms selon la taille et la nature du système.

1.1 Caractérisation expérimentale

La chimie théorique et la chimie expérimentale visent principalement à caractériser la surface d'énergie potentielle intermoléculaire dans des systèmes à interactions non covalentes. C'est-à-dire que toutes les coordonnées réactionnelles sont modifiées sans rupture de liaison chimique. La chimie expérimentale permet d'accéder dans un premier temps à l'énergie d'interaction intermoléculaire par le minimum de la surface d'énergie potentielle intermoléculaire (corrigé par l'énergie de point zéro d'un oscillateur harmonique quantique). Dans le régime macroscopique nous pouvons faire appel⁴ à des mesures thermodynamiques comme l'enthalpie de vaporisation ou des corrections à la loi des gaz parfaits (second viriel). L'enthalpie mesurée peut être corrélée avec la température d'ébullition via la règle empirique de Trouton (1884) par la constante R des gaz parfaits, puis attribués à une énergie d'interaction ϵ entre deux molécules moyennée statistiquement via le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A$:

$$10 RT_{eb} \approx \Delta H_{vap} \approx \frac{n}{2} \epsilon \mathcal{N}_A \quad (1.1)$$

A cela s'ajoute un modèle de voisinage, qui propose le nombre de voisins n que chaque molécule possède. Quelques interactions obtenues sont reproduites dans le tableau 1.1. La règle de Trouton donne le bon ordre de grandeur dans ces cas simples de gaz rares, de l'eau et du méthane. Les différences avec l'énergie "exacte" s'expliquent par le fait que la règle de Trouton approche une énergie d'interaction par la somme de paires d'interactions, négligeant entre autres les effets à 3 corps.

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

TABLE 1.1 – Énergies d'interaction expérimentales et évaluées avec la règle de Trouton, d'après Stone[179], k_B la constante de Boltzmann.

4. voir par exemple Stone [179]

La mesure des géométries d'équilibre et des géométries associées aux minima de la surface d'énergie potentielle intermoléculaire peut passer par la spectroscopie micro-onde [192], qui permet d'obtenir les trois constantes rotationnelles A , B , C d'un complexe. De ces constantes, il est possible de déterminer les trois moments d'inertie, et ensuite une géométrie moyenne. Néanmoins, cette méthode est difficile à appliquer dans le cas de grands complexes, mais les constantes A , B et C peuvent servir de contraintes pour optimiser la recherche de la géométrie d'équilibre [119]. Comme la formation d'un complexe donne lieu à des vibrations intermoléculaires, il est également possible de caractériser expérimentalement la surface d'énergie potentielle d'un complexe par spectroscopie infrarouge lointain [17] qui s'étend de 20 à 150 cm^{-1} , c'est-à-dire au delà des fréquences de vibration des liaisons chimiques usuelles. Enfin, la spectroscopie RAMAN à pompage d'états vibrationnels [98] et la spectroscopie de fluorescence [88] permettent également de détecter des fréquences de vibration intermoléculaires qui caractérisent la géométrie d'un complexe.

1.2 Caractérisation par la chimie théorique

La principale difficulté en chimie théorique est de modéliser correctement la corrélation électronique dans des systèmes tels que des molécules, ou bien dans des complexes faisant intervenir des interactions intermoléculaires. La corrélation électronique est un phénomène physique qui représente l'impossibilité pour deux électrons de se trouver au même endroit de l'espace. Comme il n'existe pas de solution analytique à l'équation de Schrödinger pour des systèmes à plus d'un électron, plusieurs méthodes ont été développées pour traiter des systèmes électroniques à n corps. La méthode Hartree-Fock, proposée en 1930 indépendamment par Hartree et Fock, consiste à isoler chaque électron d'un système dans un champ moyen (self consistent field ou SCF), dans lequel chaque électron pris individuellement subit l'interaction des $n - 1$ autres électrons du système. La méthode Hartree-Fock permet de reproduire le trou de Fermi, qui impose que la probabilité de trouver deux électrons de même spin au même endroit doit être nulle. En revanche, Hartree-Fock ne prend pas en compte le trou de Coulomb, interdisant une probabilité non-nulle de trouver deux électrons au même endroit dans l'espace, à cause d'une répulsion coulombienne alors infinie. La méthode Hartree-Fock est variationnelle, bornée par l'énergie exacte de la solution de l'équation de Schrödinger, ce qui permet d'optimiser des fonctions d'onde à plusieurs électrons, représentées par un seul déterminant de Slater, lui-même construit à partir d'orbitales mono-électroniques occupées. Cependant, dans le contexte des interactions intermoléculaires, le principe variationnel ne s'applique pas sur la différences des énergies du complexe et la somme des énergies des constituants. Nous allons

revenir sur ce point plus loin. Il manque évidemment la corrélation électronique, indispensable pour calculer avec la précision nécessaire des énergies et différences. Cela sera ajouté par perturbation, interaction de configurations, random phase approximation ou autres méthodes post Hartree-Fock.

Une autre approche, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) telle que développée par Kohn et Sham en 1965 [106] permet de prendre en compte à la fois le trou de Coulomb et le trou de Fermi. La méthode Kohn-Sham (KS) consiste à modéliser un système multi-électronique par un système fictif sans interaction électron-électron ayant la même densité que le système réel. Sa fonction d'onde est alors un déterminant d'orbitales monoélectroniques occupées (voir Hartree-Fock) pour satisfaire le principe de l'antisymétrie de la fonction d'onde. L'énergie est composée de l'énergie cinétique, attraction électron-noyaux, répulsion électron-électron, puis l'échange et la corrélation sont évalués par une fonctionnelle sur la densité (voire gradient de la densité etc.). Nous allons revenir sur les difficultés de la DFT dans le contexte d'interactions intermoléculaires, et nous verrons plus en détail le couplage de la DFT avec des méthodes post Hartree-Fock par perturbation.

Dans cette thèse nous modéliserons les interactions intermoléculaires. En effet, la chimie théorique permet d'une part d'obtenir une énergie d'interaction intermoléculaire et la géométrie d'équilibre d'un complexe avec une précision souvent suffisante, et d'autre part d'avoir accès à l'ensemble de la surface d'énergie potentielle intermoléculaire. On ne calculera pas de fréquences de vibrations intermoléculaires, mais plutôt des zones pertinentes de la surface d'énergie potentielle intermoléculaire pour des dimères, c'est à dire deux molécules ou atomes en interaction. Dans un complexe composé de deux molécules, la surface d'énergie potentielle est souvent ramenée à une courbe uni-dimensionnelle. Pour cela toutes les coordonnées internes et les orientations respectives des monomères sont gelées, et seulement la distance varie. La figure 1.1 montre un exemple sur un dimère d'eau. Nous définirons dans les sections suivantes les méthodes de chimie théorique que nous avons utilisé pour calculer cette zone de surface d'énergie potentielle.

La première partie de la courbe représente les courtes distances intermoléculaires (typiquement 0–2 Ångströms) où la répulsion mutuelle des noyaux et des électrons des deux molécules est plus forte que l'attraction des électrons avec les noyaux. La deuxième partie représente les distances pour lesquelles il existe un minimum d'énergie et le complexe est stable (typiquement 2–8 Ångströms). Enfin, la dernière partie représente les grandes distances intermoléculaires où l'énergie d'interaction est toujours attractive mais faible (non représenté sur la figure 1.1).

L'énergie d'interaction intermoléculaire est une observable qu'on peut interpréter par différentes décompositions qui ont un sens physique. Buckingham [27] a proposé par exemple une décomposition de l'énergie d'interaction intermoléculaire

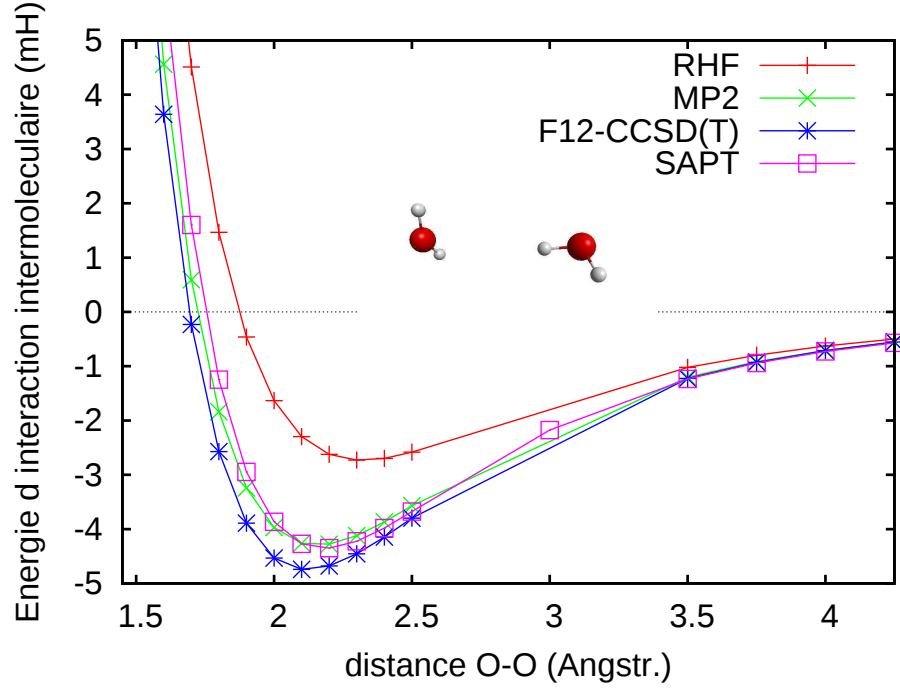


FIGURE 1.1 – Portion de la surface d'énergie potentielle à une dimension de deux molécules d'eau dans une base aug-cc-pVTZ, en milli-Hartree (1 Hartree = 27.21 eV). La géométrie interne des deux monomères est gélée. L'énergie des monomères est calculée dans la base du dimère pour corriger l'erreur de superposition de base (BSSE). La distance intermoléculaire est prise entre les deux atomes d'oxygène. L'interaction de référence est l'interaction F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz (en étoiles bleues).

laire en quatre grandes contributions : l'électrostatique E_{elec} , l'induction E_{ind} , l'échange-répulsion E_{rep} et la dispersion E_{disp} .

$$\Delta E = E_{elec} + E_{ind} + E_{rep} + E_{disp} \quad (1.2)$$

L'interaction électrostatique est l'ensemble des interactions coulombiennes des deux densités de charges⁵ isolées. L'interaction électrostatique est additive et peut être répulsive ou attractive selon l'orientation relative des molécules. Elle constitue la plus grande partie de l'interaction intermoléculaire, avec une décroissance comme l'inverse de la distance intermoléculaire, dans le cas où le système interagissant contient des molécules polaires et/ou chargées ou encore des liaisons hydrogène. Dans le 3e chapitre de la thèse nous allons examiner en détail la pos-

5. l'ensemble des noyaux et électrons.

sibilité de réduire la densité de charges en multipôles, ceux-ci centrés sur des barycentres d'orbitales localisées.

L'énergie d'induction représente la stabilisation d'un système par la polarisation des constituants par le champ électrique qu'ils subissent de la part des densités de charges les avoisinant. La contribution d'induction est une interaction non-additive, toujours attractive.

La répulsion vient du principe de Pauli stipulant que deux électrons ne peuvent occuper le même spin au sein d'une même orbitale. C'est une interaction toujours répulsive qui n'apparaît qu'à courte distance, avec une décroissance exponentielle en distance intermoléculaire.

Enfin la dispersion n'a pas d'équivalent classique car c'est une interaction qui est liée à la corrélation électronique de deux densités de charges en interaction. La contribution de dispersion ne peut donc pas être saisie par la méthode Hartree-Fock. Elle est attractive et existe dans tous les complexes. La dispersion est la seule interaction restante pour des complexes sans moments permanents sur les constituants, à distance au delà de la répulsion de Pauli. C'est le cas dans les complexes de gaz rares et les systèmes où il existe des interactions de π -stacking.

Il y a deux manières différentes de calculer une énergie d'interaction intermoléculaire. L'une est la méthode supermoléculaire, et l'autre la construction d'une interaction par contributions directement issues des fonctions d'onde des monomères séparés.

Dans la méthode supermoléculaire, l'énergie d'interaction intermoléculaire est la différence entre l'énergie totale du dimère et la somme des énergies de chaque monomère :

$$\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B \quad (1.3)$$

A et B désignent les deux monomères, et AB le dimère. Il est bien évidemment important d'utiliser le même niveau de calcul pour le dimère et les monomères. Notons qu'une erreur subtile peut se produire dans la formulation supermoléculaire de l'énergie d'interaction. Cette erreur est connue sous le nom de Basis Set Superposition Error (BSSE) [22]. En effet, l'énergie des monomères dans leurs bases respectives est plus élevée que celle des monomères dans la base du dimère. Pour corriger l'erreur de BSSE, une méthode possible est de travailler dans une base complète ou saturée pour les monomères et le dimère. Une autre méthode est de calculer l'énergie des monomères dans la base du dimère, ce qui est plus fréquemment utilisé et que nous utiliserons dans cette thèse.

Le calcul direct d'une énergie d'interaction par la méthode supermoléculaire ne donne aucune information sur la nature de l'interaction. Les méthodes de Morokuma [99] et "Restricted virtual space" (RVS) [176] permettent cependant

de décomposer l'énergie d'interaction en différentes contributions ayant un sens physique. Pour cela, il est nécessaire de calculer l'énergie du dimère par étapes, avec un gel partiel de la matrice de Fock du dimère pendant les itérations Hartree-Fock pour obtenir une décomposition de l'énergie d'interaction. Ces décompositions d'énergie d'interaction ne sont disponibles qu'au niveau Hartree-Fock ou DFT, par un seul déterminant.

On pourrait se dire que la méthode la plus sûre et complète est l'interaction de configurations tenant compte de toutes les configurations possible, le Full CI. En effet, dans une base donnée, tous les termes possibles de corrélation sont inclus. Cependant, deux objections en empêchent l'application : la croissance en demande matérielle croît exponentiellement avec la taille du système, ce qui rend le Full CI inapplicable sauf pour de petits systèmes. Et deuxièmement, le Full CI ne donne que la corrélation dans une base donnée, et donc encore une différence d'énergie sans décomposition.

1.2.1 Interactions intermoléculaires en théorie des perturbations

Comme les interactions à décrire sont faibles, nous pouvons construire une énergie d'interaction à partir de la théorie des perturbations Rayleigh-Schrödinger et des fonctions d'onde des monomères sans interaction. Dans ce cadre l'hamiltonien $\hat{H}$ d'un système s'écrit comme la somme d'un hamiltonien simplifié du système $\hat{H}_0$ dont on connaît la solution exacte, puis un terme perturbatif $\hat{V}$, en supposant que la perturbation soit petite par rapport à l'énergie du système non perturbé. Par un paramètre λ , la perturbation passe de zéro (système non perturbé) à $\hat{V}$ (système réel, $\lambda = 1$) :

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (1.4)$$

Dans le contexte d'interactions intermoléculaires, nous disposons de deux systèmes, A et B, et alors de deux hamiltoniens séparés pour les deux sous-systèmes :

$$\hat{H}_A(\lambda_A) = \hat{H}_{0,A} + \lambda_A \hat{V}_A \quad (1.5)$$

$$\hat{H}_B(\lambda_B) = \hat{H}_{0,B} + \lambda_B \hat{V}_B \quad (1.6)$$

Avec les hamiltoniens des molécules isolées ($X=A,B$) en unités atomiques, avec $\vec{r}$, $\vec{R}$ respectivement les positions des électrons et des noyaux, et Z la charge des noyaux :

$$\hat{H}_X = \sum_{I \in X} \sum_{J \in X} \frac{Z_I Z_J}{R_{I,J}} - \sum_{i \in X} \sum_{J \in X} \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} + \sum_{i \in X} \sum_{j \in X} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.7)$$

La perturbation intermoléculaire $\hat{V}$ s'exprime comme la somme de tous les termes de l'hamiltonien $\hat{H}$ qui traduisent une interaction entre les molécules A et B, soit :

$$\hat{V} = \sum_{I \in A} \sum_{J \in B} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} - \sum_{i \in A} \sum_{J \in B} \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} - \sum_{I \in A} \sum_{j \in B} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} + \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.8)$$

λ_A , λ_B représentent les paramètres de perturbation intramoléculaire, et λ représente le paramètre de perturbation intermoléculaire. En développant l'équation de Schrödinger en puissances de λ_A , λ_B , et λ nous trouvons une triple série d'énergies ordre par ordre pour décrire l'interaction :

$$E_{inter}(\lambda, \lambda_A, \lambda_B) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l,m=0}^{\infty} \lambda^{(k)} \lambda_A^{(l)} \lambda_B^{(m)} E_{pol}^{(klm)} \quad (1.9)$$

La somme sur k commence à 1, montrant qu'un terme d'interaction en $\hat{V}$ est toujours présent.

Dans cette approche, la fonction d'onde du dimère Φ_{AB} est supposée être le produit des deux fonctions d'onde des monomères non relaxés $\Phi_{0,A} \Phi_{0,B}$, auquel on ajoute une somme de corrections $\Phi_{pol}^{(klm)}$ [33]. Mettons pour simplicité $l = m = 0$ et ne regardons que la perturbation intermoléculaire ($k \neq 0$) :

$$\Psi(\lambda) = \Phi_{pol}^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^{(k)} \Phi_{pol}^{(k)} \quad (1.10)$$

$$\Phi_{pol}^{(0)} = \Phi_{0,A} \cdot \Phi_{0,B} \quad \text{avec} \quad \hat{H}_{0,X} \Phi_{0,X} = E_{0,X}^{(0)} \Phi_{0,X} \quad (1.11)$$

$$E_{pol}^{(k)} = \langle \Phi_{pol}^{(0)} | \hat{V} | \Phi_{pol}^{(k-1)} \rangle \quad (1.12)$$

et :

$$\Phi_{pol}^{(1)} = \sum_{i,j=1}^n \sum_{a,b=n+1}^N \sum_{spins} \frac{\langle \Phi_{i\sigma_i,j\sigma_j}^{a\sigma_a,b\sigma_b} | \hat{V} | \Phi_{pol}^{(0)} \rangle}{\epsilon_{0,a} + \epsilon_{0,b} - \epsilon_{0,i} - \epsilon_{0,j}} \Phi_{i\sigma_i,j\sigma_j}^{a\sigma_a,b\sigma_b} \quad (1.13)$$

Le terme "pol" signifie qu'on est dans l'approximation de polarisation, sans effet d'un échange d'électrons entre les monomères dans la fonction $\Phi_{pol}^{(0)}$, violant ainsi le principe d'antisymétrie. Les orbitales ne sont ni orthogonalisées, ni relaxées, mais proviennent directement du calcul de monomères séparés. Les indices dans $\Phi_{i\sigma_i,j\sigma_j}^{a\sigma_a,b\sigma_b}$ désignent les orbitales et spins des di-excitations impliquées. En deuxième ordre de perturbation, seules les diexcitations peuvent intervenir comme excitations. Nous pouvons alors avoir les 3 possibilités :

$$\Phi_{i\sigma_i,j\sigma_j}^{a\sigma_a,b\sigma_b} = \begin{cases} \Phi_{a,A} \Phi_{0,B} \\ \Phi_{0,A} \Phi_{b,B} \\ \Phi_{a,A} \Phi_{b,B} \end{cases} \quad (1.14)$$

A partir de 1.12, nous trouvons que l'interaction au premier ordre $E_{pol}^{(1)}$ est l'interaction électrostatique des densités de charge non relaxées :

$$\begin{aligned}
E_{pol}^{(1)} &= \langle \Phi_{pol}^{(0)} | \hat{V} | \Phi_{pol}^{(0)} \rangle \\
&= \langle \Phi_{0,A} \Phi_{0,B} | \hat{V} | \Phi_{0,A} \Phi_{0,B} \rangle \\
&= \sum_{I \in A} \sum_{J \in B} \frac{Z_I Z_J}{R_{I,J}} - \sum_{J \in B} \int \frac{Z_J \rho_A(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_J|} d^3 r - \sum_{I \in A} \frac{Z_I \rho_B(\vec{r})}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} d^3 r + \\
&\quad + \int \int \frac{\rho_A(\vec{r}_1) \rho_B(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2
\end{aligned} \tag{1.15}$$

La contribution du second ordre à l'énergie s'écrit :

$$E_{pol}^{(2)} = \langle \Phi_{pol}^{(0)} | \hat{V} | \Phi_{pol}^{(1)} \rangle \tag{1.16}$$

En utilisant la relation 1.13 et les 3 possibilités de répartition des excitations, on obtient [132] :

$$E_{pol}^{(2)} = \sum_{a \geq 0} \sum'_{b \geq 0} \frac{|\langle \Phi_{a,A} \Phi_{b,B} | \hat{V} | \Phi_{0,A} \Phi_{0,B} \rangle|^2}{E_{0,A}^{(0)} + E_{0,B}^{(0)} - E_{a,A}^{(0)} - E_{b,B}^{(0)}} \tag{1.17}$$

où le “prime” désigne que le cas $a = b = 0$ est exclu de la sommation. La somme peut alors être décomposée de la manière suivante [132] :

$$E_{pol}^{(2)} = \sum_{a \geq 0} \sum'_{b \geq 0} \dots = \sum_{a=0} \sum_{b \neq 0} \dots + \sum_{a \neq 0} \sum_{b=0} \dots + \sum_{a>0} \sum_{b>0} \dots \tag{1.18}$$

Ce qui donne

$$\begin{aligned}
E_{pol}^{(2)} &= - \sum_a' \frac{|\langle \Phi_{0,A} \Phi_{0,B} | \hat{V} | \Phi_{a,A} \Phi_{0,B} \rangle|^2}{E_{a,A}^{(0)} - E_{0,A}^{(0)}} - \sum_b' \frac{|\langle \Phi_{0,A} \Phi_{0,B} | \hat{V} | \Phi_{0,A} \Phi_{b,B} \rangle|^2}{E_{b,B}^{(0)} - E_{0,B}^{(0)}} \\
&\quad - \sum_{a>0} \sum_{b>0} \frac{|\langle \Phi_{0,A} \Phi_{0,B} | \hat{V} | \Phi_{a,A} \Phi_{b,B} \rangle|^2}{E_{a,A}^{(0)} - E_{0,A}^{(0)} + E_{b,B}^{(0)} - E_{0,B}^{(0)}}
\end{aligned} \tag{1.19}$$

Le premier terme exprime le cas où le monomère A est à l'état fondamental et le B est dans un état excité, le deuxième terme le cas où le monomère B est à l'état fondamental et le A est dans un état excité. Les deux premiers termes de l'équation 1.19 représentent donc l'énergie d'induction. Le troisième terme de l'équation 1.19 exprime le cas où les deux monomères sont dans un état excité, c'est-à-dire

l'interaction de dispersion. Nous utiliserons cette image (figure 1.2) d'induction et de dispersion dans le chapitre 4, en traitant ces différentes contributions en orbitales localisées, justement pour décomposer une énergie supermoléculaire. Ici la localisation d'orbitales d'un complexe dimère ne joue aucun rôle, puisque la perturbation construit l'interaction à partir de monomères non-relaxés et séparés.

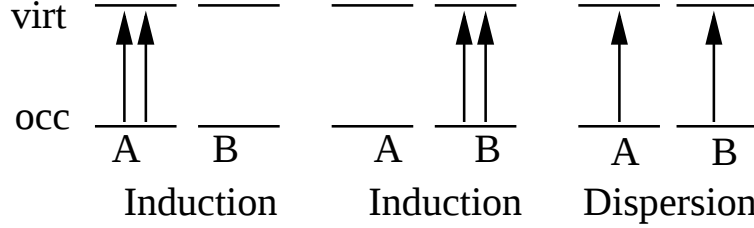


FIGURE 1.2 – Schéma des trois classes d'excitations qui contribuent à l'énergie de perturbation intermoléculaire en 2e ordre.

1.2.2 Théorie des perturbations à symétrie adaptée

La théorie des perturbations Rayleigh-Schrödinger à partir du produit des fonctions des monomères seuls permet donc de calculer des termes d'interaction avec un sens physique. Cependant, elle ne permet pas de restaurer l'antisymétrie de la fonction d'onde. De même, l'énergie d'interaction tendrait vers l'infini à courte distance, car une contribution d'échange-répulsion manque. L'adaptation de la fonction perturbée à l' (anti-)symétrie donne ce qui est nommé dans la littérature SAPT (symmetry-adapted perturbation theory [92]), qui définit les corrections à l'énergie en perturbation par l'application d'un opérateur d'antisymétrisation $\hat{\mathcal{A}}$ qui agit sur la fonction d'onde du dimère Φ_{pol} .⁶ La correction à l'énergie à l'ordre n s'écrit [132, 129] :

$$E_{SAPT}^{(n)} = \frac{1}{\langle \Phi_{pol}^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} \Phi_{pol}^{(n)} \rangle} [\langle \Phi_{pol}^{(0)} | \hat{V} | \hat{\mathcal{A}} \Phi_{pol}^{(n-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E_{SAPT}^{(k)} \langle \Phi_{pol}^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} \Phi_{pol}^{(n-k)} \rangle] \quad (1.20)$$

En introduisant un antisymétriseur à un électron, on peut calculer $E_{SAPT}^{(n)}$ et définir des termes d'échange $E_{exch.}^{(n)}$ à tout ordre par

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

6. "Perturb first, anti-symmetrize later" [132]

etc. (1.21)

$E_{exch.}^{(1)}$ représente la contribution d'échange-répulsion de Pauli comme premier membre de la série. Comme pour la série de polarisation, le terme en 2^{ème} ordre $E_{pol}^{(2)}$ est décomposé en une partie induction $E_{ind}^{(2)}$ et une partie dispersion $E_{disp}^{(2)}$.

En principe la perturbation peut être poussée à des ordres supérieurs à deux. Néanmoins, le coût du calcul devient rapidement prohibitif, et le mélange d'induction et dispersion difficile à gérer, avec les contributions d'échange correspondantes. Pour l'instant, seule la perturbation intermoléculaire $\hat{V}$ est présente dans les formules. Si l'on tient compte de la corrélation intra-moléculaire, les deux séries de polarisation et les deux séries d'échange sont à ajouter. Un ordre k intermoléculaire "pol" par exemple devient

$$E_{pol.}^k = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} E_{pol}^{(klm)} \quad (1.22)$$

En pratique les sommes sur l et m sont tronquées à l'ordre 2, et la partie échange extrapolée par le terme $E_{exch,ind}^{(200)}$. L'induction, alors la déformation de la densité par la présence d'une molécule voisine, est déjà présente en relaxant des orbitales vers des "vraies" orbitales Hartree-Fock du complexe. Pour inclure la série infinie d'induction, la méthode SAPT-hybride soustrait l'interaction Hartree-Fock de l'électrostatique et l'induction au 2nd ordre de SAPT.

La comparaison de calculs SAPT en orbitales des monomères avec des termes de méthodes supermoléculaires est très délicate. Par exemple, un terme de transfert de charge obtenu par une analyse de population ou d'orbitales est n'apparaît pas dans une expansion SAPT, car toutes les contributions sont calculées à partir des électrons bien répartis sur les monomères.

1.2.3 La référence CCSD(T)

Aujourd'hui la méthode d'agrégats couplés (Coupled Cluster) de mono- et diexcitations avec des excitations triples par perturbation est devenue un standard pour calculer des énergies de corrélation, comme le Full CI n'est accessible que pour de petits systèmes. D'autre part, le CCSD(T) croît comme $N_o^3 N_v^4$ [153] avec N_o et N_v respectivement le nombre d'orbitales occupées et virtuelles.

La référence pour le calcul d'énergies d'interactions intermoléculaires est ainsi CCSD(T) en base complète, i.e. CCSD(T)/CBS (CBS pour Complete Basis Set extrapolation). Pour atteindre l'énergie correspondant à la base complète, une méthode populaire[79] consiste à calculer les énergies en base double, triple, quadruple zêta puis extrapoler par une formule empirique l'énergie pour une base infinie. Une autre méthode qui permet d'atteindre l'énergie correspondant à la base complète est le F12-CCSD(T)[102]. Le F12-CCSD(T) inclut de termes

de corrélation explicite avec des distances r_{12} inter-électroniques dans la fonction d'onde, et permet d'atteindre les résultats de l'extrapolation de la base déjà pour une base aug-cc-pvtz[125]. Rappelons que nous sommes revenus aux méthodes supermoléculaires.

1.2.4 Performance des méthodes perturbatives supermoléculaires

La méthode MP2 (théorie des perturbations au 2nd ordre selon Møller et Plesset) a été longtemps employée comme un standard par rapport à CCSD(T) en raison de sa croissance en N^5 avec N le nombre de fonctions de base. MP2 fournit des énergies d'interaction précises pour les complexes à liaison hydrogène, mais surestime l'énergie d'interaction dans le cas de complexes dispersifs, par exemple pour des interactions de π -stacking [83]. Pour améliorer les énergies d'interaction MP2, une méthode à deux paramètres empiriques a été développée par Grimme et al. [69] pour moduler la contribution à l'énergie de corrélation due aux spins parallèles, d'une part et pour moduler la contribution à l'énergie de corrélation due aux spins antiparallèles d'autre part — d'où le nom "Spin Component Scaled MP2" (SCS-MP2). Bien que SCS-MP2 résout empiriquement le problème de MP2 pour les complexes à interaction de π -stacking, SCS-MP2 fournit des énergies d'interaction moins précises que le MP2 sur d'autres types de complexes [81]. Par conséquent, la méthode SCS-MP2 a été ensuite reparamétrisée, sur deux [76] ou quatre [126] coefficients empiriques, ce qui a amené à une meilleure coïncidence avec des énergies d'interaction CCSD(T) [153]. Une autre possibilité, qui consiste à ajouter un terme correctif empirique C_6 de type Lennard-Jones paramétré sur des énergies CCSD(T), a donné des résultats satisfaisants pour améliorer les énergies d'interactions MP2 [186].

En passant à un ordre supérieur en perturbation Møller-Plesset (MP3), Chalasinski et al. ont démontré qu'au delà des termes MP2 de SAPT des contributions de corrélation intermoléculaire supplémentaires sont décrites [30]. Le coût de MP3 est le même qu'une interaction de configurations en mono- et diexcitations (CISD), alors encore favorable à un calcul CCSD(T). En général performant pour des interactions intermoléculaires, MP3 sous-estime l'interaction en présence d'empilements de systèmes π , ce qui a donné lieu à la proposition MP2.5 [141]. Le principe de la méthode MP2.5 est de corriger l'énergie MP3 par l'énergie MP2 modulée d'un facteur un demi. La référence [153] montre la précision de ces calculs sur des complexes de natures différentes.

Pour le dimère d'eau que nous avons calculé en figure 1.1, l'interaction intermoléculaire en Hartree-Fock à la distance d'équilibre contient la moitié de l'interaction F12-CCSD(T), que nous prenons comme référence. L'interaction Hartree-

Fock décrit l'interaction électrostatique et d'induction, mais pas la dispersion. Les interactions MP2 et SAPT contiennent presque toute l'interaction de référence, car elles décrivent en plus de l'interaction Hartree-Fock la dispersion et la corrélation intramoléculaire.

1.2.5 Performance des méthodes basées sur la DFT

Il est tentant de calculer des énergies d'interaction intermoléculaire par des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), grâce à sa croissance favorable en N^3 avec la taille du système, ce qui permet d'accéder à des systèmes de plus de 100 atomes. Cependant, les fonctionnelles utilisées dans la procédure Kohn-Sham ne contiennent pas de contribution de dispersion en raison de la localité des fonctionnelles d'échange-corrélation [84]. La très populaire fonctionnelle B3LYP est par exemple inefficace pour obtenir les structures de plus basse énergie dans les isomères d'alcanes, où il existe beaucoup de dispersion intramoléculaire [205, 39]. Certaines fonctionnelles donnent cependant des énergies d'interaction raisonnables dans certains cas par compensation d'erreurs [135].

Une approche pour décrire correctement la dispersion en DFT est l'ajout d'un terme interatomique de type Lennard-Jones en $\frac{C_6}{R^6}$, modulé par une fonction d'amortissement empirique [70] qui, elle, est basée sur les rayons de van der Waals des atomes [95], ou les barycentres des orbitales localisées [170], ou bien qui dépendent simplement de la densité du système [174]. Pour modéliser la fluctuation instantanée des électrons, une autre approche est l'utilisation du moment dipolaire généré par l'électron et son trou d'échange [13, 6] pour calculer des coefficients C_6 des atomes du système directement à partir des orbitales Kohn-Sham, le seul paramètre empirique étant alors la polarisabilité des atomes.

Un autre développement dans l'amélioration de la DFT a été proposé par l'utilisation de fonctionnelles double-hybrides [71], où une partie de l'échange et une partie de la corrélation sont calculé par MP2 à l'aide de coefficients empiriques. Dans un esprit différent, d'autres auteurs ont proposé de combiner la DFT avec la méthode SAPT [204, 128], pour calculer les termes de premier ordre ainsi que tous les termes de corrélation intramoléculaire ($E_{SAPT}^{(1)}$ de l'équation 1.21 et de l'équation 1.22) par la DFT, et seulement les termes intermoléculaires par SAPT.

Au Laboratoire de Chimie Théorique à Paris, une autre approche est poursuivie en séparant des interactions électron-électron de courte portée et de longue portée. L'interaction de courte portée, incluant le cusp électron-électron, qui demande des bases de moments angulaires élevés, est laissée à la DFT, et l'interaction de longue portée est traitée par des approches post-Hartree-Fock telles que MP2 ou Coupled-Cluster [7]. La DFT est invariante sous rotation d'orbitales (voir chapitre suivant), et les méthodes post-Hartree-Fock peuvent être formulées dans les orbitales localisées aussi bien que dans des orbitales canoniques. Pour

cette raison nous allons aborder dans cette thèse le calcul des énergies d'interaction de longue portée par une approche de phases aléatoires (random phase approximation, RPA), ce qui constitue le chapitre 4 de cette thèse.

Chapitre 2

Localisation d’orbitales pour interactions intermoléculaires

Un axe de recherche très actif en chimie théorique est la réduction de l’effort de calcul de l’énergie de corrélation post-Hartree-Fock sur des grands systèmes. Sans localiser les orbitales, des méthodes en orbitales canoniques ont déjà été développées comme la méthode “Fragment Molecular Orbitals” (FMO) de Kitaura et Fedorov [51] qui propose de calculer explicitement l’énergie de monomères fragmentés et leurs dimères et trimères respectifs dans le champ électrostatique de tout le système. La méthode “Divide and Conquer” de Kobayashi et al. [103] consiste également à diviser le système en fragments, à calculer la matrice densité de chaque fragment pour les orbitales atomiques présentes dans celui-ci puis à construire une matrice densité totale à partir des matrices densités de chaque fragment.

Le schéma incrémental initié par Stoll [177] pour calculer l’énergie de corrélation dans un cristal, puis développé par le groupe de Dolg [57] propose de diviser un système en n fragments ($n > 2$), puis de calculer l’énergie de corrélation pour des fragments isolés (représentatifs de fragments identiques ou équivalents) ainsi que l’énergie de corrélation de paires, triplets et agrégats de $(n - 1)$ fragments. L’énergie de corrélation complète est la somme des énergies des incréments, multipliées par leur poids d’occurrence. Le calcul de l’énergie de corrélation est alors bien moins important que pour le système complet.

Nous rappellerons dans ce chapitre les notions essentielles sur les méthodes de localisation d’orbitales ainsi que les propriétés des orbitales localisées. Nous expliquerons ensuite comment localiser des orbitales virtuelles par l’utilisation d’une base d’orbitales atomiques naturelles. Enfin, nous verrons comment construire des orbitales localisées dans un complexe à partir d’orbitales de monomères. En effet, de telles orbitales possèdent des propriétés qu’on décrira, et dont nous aurons besoin d’une part dans le chapitre d’électrostatique pour les orbitales occupées

et d'autre part dans le chapitre de corrélation électronique pour les orbitales occupées et virtuelles.

2.1 Construction d'orbitales localisées

2.1.1 Définition

Généralement, des orbitales Hartree-Fock ou Kohn-Sham sont issues d'une diagonalisation de la matrice Fock (ou Kohn-Sham), ce qui délocalise immédiatement des orbitales dégénérées. En effet, les valeurs propres et vecteurs propres d'une matrice

$$\begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

sont $a \pm b$ et les vecteurs $(1, 1)$ et $(1, -1)$, respectivement, ce qui amène par exemple aux orbitales moléculaires σ et σ^* à partir de deux orbitales atomiques s sur deux sites équivalents dans une molécule de H_2 . Les orbitales qui diagonalisent l'opérateur de Fock sont appelées les "orbitales canoniques".

Dans le langage des chimistes on voudrait parler des orbitales qui correspondent à des liaisons, paires libres ou résonances. Cependant, avec des orbitales canoniques complètement délocalisées, qui respectent la symétrie d'un système orbitale par orbitale, une représentation localisée des électrons n'est pas envisageable. Pour transformer un jeu d'orbitales canoniques en un jeu d'orbitales localisées, on peut appliquer une transformation unitaire U (avec $U^\dagger = U^{-1}$, alors $\det U = \pm 1$), ou orthogonale, puisque nos orbitales sont réelles.

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \in occ.} u_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (2.2)$$

Si nous transformons l'ensemble des orbitales $\phi_1, \dots, \phi_n$ occupées par une rotation U en un nouveau jeu $\phi'_1, \dots, \phi'_n$ par

$$\begin{pmatrix} \phi'_i \\ \vdots \\ \phi'_n \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \phi_i \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

nous pouvons écrire l'effet de cette transformation sur un déterminant de Slater de l'état fondamental, par la matrice correspondante A

$$(2.4)$$

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{n}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_1(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_n(1) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} = |A| \quad (2.5)$$

Puisque $\det(AB) = \det(A)\det(B)$, nous avons tout de suite

$$|A| = |U| |A| = |UA| = \frac{1}{\sqrt{n}} \begin{vmatrix} \phi'_1(1) & \cdots & \phi'_1(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi'_n(1) & \cdots & \phi'_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

La valeur du déterminant ne change pas sous une transformation unitaire des orbitales occupées entre elles. De même une transformation unitaire entre les orbitales virtuelles ne change pas non plus l'espace des orbitales occupées, donc le déterminant de Slater. Par conséquent la localisation laisse invariante toute observable (comme par exemple le moment dipolaire, l'énergie SCF ou la densité) construite à partir de ce déterminant. Bien entendu, la transformation unitaire ne doit pas mélanger orbitales occupées et orbitales virtuelles.

2.1.2 Localisation a posteriori

Dans la littérature tout un éventail de méthodes de localisation est proposé, que l'on peut regrouper en deux grandes classes. La première est celle des méthodes de localisation a posteriori, qui s'appliquent après avoir généré des orbitales canoniques. Pour obtenir des orbitales localisées a posteriori, une méthode possible est de mener un critère à un extrême. Parmi les différents critères, nous pouvons citer le critère de Boys [21] (distance des barycentres), Edmiston-Ruedenberg [47] (minimisation de la répulsion électrostatique) ou Pipek-Mezey [134] (minimisation de l'inverse des populations sur différents atomes).

La figure 2.1 représente les 6 orbitales moléculaires de valence canoniques et localisées par la méthode de Boys de la molécule d'éthène C_2H_4 . La spécificité des orbitales localisées par la méthode de Boys, en écartant au maximum les barycentres des orbitales, est la construction d'orbitales "bananes" pour des multiples liaisons comme par exemple les orbitales 5 et 6 de la figure 2.1 qui représentent la double liaison entre les deux atomes de carbone.

Enfin, parmi les méthodes de localisation a posteriori se trouve l'analyse NBO (natural bond orbitals) de Weinhold [148] ou les projections de Magnasco et Perico [124], qui projettent la densité générée par des orbitales canoniques sur des orbitales modèles.

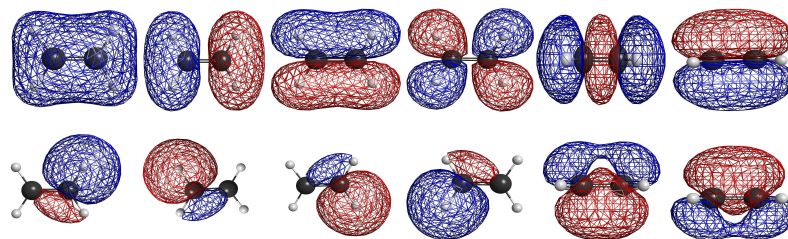


FIGURE 2.1 – Orbitales moléculaires de valence RHF/6-31G de la molécule d'éthène. Canoniques en haut et localisées par la méthode de Boys en bas.

2.1.3 Localisation a priori

Une autre classe de méthodes de localisation sont les localisations a priori, sans passer par la construction d'orbitales canoniques. A partir d'orbitales de départ, dont la construction est guidée par l'intuition chimique ou autres moyens, les orbitales Hartree-Fock ou Kohn-Sham sont obtenues sans déformation ou délocalisation par diagonalisation complète de la matrice Fock. Un potentiel localisant peut être utilisé, comme par exemple ceux proposés par Shukla, Dolg, Stoll et Fulde [5, 169, 168] en s'inspirant de la construction de pseudopotentiels de Troullier et Martins [193, 194]. Une autre possibilité de localisation a priori est de remplacer la diagonalisation de la matrice Fock par une méthode d'interaction de configurations mono-excités .

2.1.4 Localisation par Interaction de Configurations

Cette méthode de localisation a priori mérite un chapitre à part entière. Proposée déjà en 1956 par R. Lefèbrevre [25], et par la suite en 1974 par Daudey [41], la diagonalisation de la matrice Fock est remplacée par une variation basée sur le déterminant de référence et des déterminants mono-excités. Les coefficients des déterminants mono-excités sont repris pour corriger les orbitales et former ainsi un nouveau déterminant d'énergie plus basse. L'expansion en déterminants et la correction d'orbitales sont identiques en premier ordre dans les coefficients puisque le déterminant est une forme multi-linéaire

$$\begin{vmatrix} \vdots & \vdots \\ a + c_1 b & c + c_2 d \\ \vdots & \vdots \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \vdots & \vdots \\ a & c \\ \vdots & \vdots \end{vmatrix} + c_1 \begin{vmatrix} \vdots & \vdots \\ b & c \\ \vdots & \vdots \end{vmatrix} + c_2 \begin{vmatrix} \vdots & \vdots \\ a & d \\ \vdots & \vdots \end{vmatrix} + c_1 c_2 \begin{vmatrix} \vdots & \vdots \\ b & d \\ \vdots & \vdots \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Les orbitales occupées ϕ_i et les orbitales virtuelles ϕ_a sont mélangées par les coefficients c_i^a de la fonction d'IC développée en référence Φ_0 et déterminants

mono-excités Φ_i^a

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a \quad (2.8)$$

par

$$\begin{aligned} \phi_i' &= \phi_i + \sum_a c_i^a \phi_a \\ \phi_a' &= \phi_a - \sum_i c_i^a \phi_i \end{aligned} \quad (2.9)$$

Le signe “−” assure que si les orbitales occupées ϕ_i et virtuelles ϕ_a étaient mutuellement orthogonales, les orbitales ϕ_i' et ϕ_a' le sont aussi. Par contre, les orbitales occupées ϕ_i' ne sont plus orthogonales entre elles, ni les orbitales virtuelles ϕ_a' entre elles.

La procédure est alors la suivante : en partant d’un jeu d’orbitales d’essai orthogonalisées ϕ_i, ϕ_a , une matrice de Fock est construite et la variation par une IC de mono-excitations [42] est effectuée. Après correction des orbitales par les coefficients c_i^a de l’IC, les orbitales ϕ_i' sont ré-orthogonalisées entre elles et les orbitales ϕ_a' sont également ré-orthogonalisées entre elles. Une matrice de Fock est construite à partir des nouvelles orbitales, puis une variation suivante faite par IC. La procédure est itérée jusqu’à convergence de l’énergie totale ou bien jusqu’au moment où les éléments de la matrice de Fock qui couplent des orbitales occupées et virtuelles sont devenus plus petits qu’un seuil prédéfini. Cette dernière condition est équivalente au théorème de Brillouin.

À l’arrivée les orbitales représentent une solution Hartree-Fock, c’est-à-dire en formant un seul déterminant l’énergie totale ne peut plus être baissée par variation d’orbitales. Cette procédure a été employée pour obtenir des orbitales de type Wannier pour des solides [149], ou bien dans le contexte de systèmes fragmentés [152], pour lesquels les orbitales de départ sont localisées sur les fragments, puis devront y rester pour une situation de fragments en interaction.

Le calcul des éléments de la matrice de l’hamiltonien entre déterminants mono-excités est direct, en combinaison des spins pour ne fournir que des singulets (éq. 2.10)

$$\Phi_i^a(\text{spin} - \text{adapted}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_i^a + \Phi_i^{\bar{a}}) \quad (2.10)$$

L’élément complet entre deux déterminants est [184] :

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_i^a(\text{spin} - \text{adapted}) | \hat{H} | \Phi_j^b(\text{spin} - \text{adapted}) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left(\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle + \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_j^{\bar{b}} \rangle + \langle \Phi_i^{\bar{a}} | \hat{H} | \Phi_j^{\bar{b}} \rangle + \langle \Phi_i^{\bar{a}} | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle \right) \\ &= \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle + \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_j^{\bar{b}} \rangle \end{aligned}$$

$$= F_{ab}\delta_{ij} - F_{ij}\delta_{ab} + 2(ia|jb) - (ij|ab) \quad (2.11)$$

ce qui peut être approché dans la procédure itérative par la seule contribution des éléments de la matrice de Fock. Ainsi, il devient inutile de transformer à chaque itération les intégrales bi-électroniques de la base d'orbitales atomiques sur la base d'orbitales moléculaires [159]. Les deux derniers termes de l'équation 2.11 ne sont donc pas pris en compte. Tant qu'il y a une baisse d'énergie la procédure s'approche de la solution Hartree-Fock, même avec une matrice d'interaction approchée. De même, l'interaction de configuration peut être remplacée par des termes de perturbation, pour éviter la diagonalisation itérative de la matrice de l'hamiltonien. Cependant dans cette thèse, nous travaillons avec la diagonalisation itérative de la matrice de l'hamiltonien. Le coût de cette procédure passant par des IC de monoexcitations devient comparable à une diagonalisation de la matrice de Fock pour obtenir des orbitales canoniques. L'avantage est qu'une localisation a posteriori n'est plus nécessaire. Si l'on souhaite des orbitales canoniques, alors une seule diagonalisation de la matrice de Fock convergée est suffisante.

Dans l'autre sens, si une matrice de Fock convergée est disponible, un jeu d'orbitales quelconque peut être amené à une solution Hartree-Fock par les itérations d'IC, sans l'obligation de reconstruire à chaque itération la matrice de Fock à partir des intégrales biélectroniques. Seule la matrice de Fock et des intégrales de recouvrement pour l'orthogonalisation sont nécessaires. Nous utiliserons entre autres cette méthode de localisation au chapitre 4.

Dans cette thèse, dans laquelle nous utilisons des orbitales localisées pour décrire des interactions électrostatiques et la corrélation électronique dans le contexte d'interactions intermoléculaires, cette façon de construire des orbitales localisées par l'interaction de mono-excitations joue un rôle primordial.

Il est à noter enfin que la localisation par IC de monoexcitations comporte un caractère arbitraire. L'objectif de la localisation par IC de monoexcitations n'est pas d'optimiser un certain critère, mais d'obtenir des orbitales Hartree-Fock ou Kohn-Sham à partir d'un jeu d'orbitales quelconque. La localisation par IC de monoexcitations a la propriété de déformer de manière minimale les orbitales initiales. Ainsi, la forme des orbitales finales dépend toujours de la forme des orbitales initiales. Ceci est une forme d'arbitrarité, mais de nature différente de celle que nous verrons ensuite pour la localisation par le critère de Boys.

2.2 Mesurer la localité des orbitales

2.2.1 Barycentres et étendue d'orbitales localisées

Pour chaque orbitale i nous pouvons calculer la position de son barycentre $\vec{b}_i$ par ses coefficients $c_{\alpha i}$ ainsi que les intégrales du moment dipolaire $(\langle \chi_\alpha | \vec{r} | \chi_\beta \rangle)$ en

orbitales atomiques) avec :

$$\vec{b}_i = \langle \phi_i | \vec{r} | \phi_i \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha i} c_{\beta i} \langle \chi_{\alpha} | \vec{r} | \chi_{\beta} \rangle \quad (2.12)$$

L'étendue d'une orbitale serait la moyenne de $|\vec{r} - \vec{b}_i|$, difficile à calculer par des intégrales simples. Il est plus simple de définir l'étendue par la racine du carré $(\vec{r} - \vec{b}_i)^2$, ce qui revient à utiliser les intégrales du moment quadripolaire cartésien :

$$\langle (\vec{r} - \vec{b}_i)^2 \rangle_{\phi_i} = \langle \phi_i | (\vec{r} - \vec{b}_i)^2 | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | r^2 | \phi_i \rangle - 2 \vec{b}_i \langle \phi_i | \vec{r} | \phi_i \rangle + b_i^2 \quad (2.13)$$

Les éléments de matrices des quadripôles $\langle \chi_{\alpha} | r^2 | \chi_{\beta} \rangle$ et dipôles $\langle \chi_{\alpha} | \vec{r} | \chi_{\beta} \rangle$ sont à transformer des orbitales atomiques en orbitales moléculaires comme pour les barycentres (équation : 2.12).

2.2.2 Arbitrarité de la localisation

Pour un système donné, un schéma de localisation qui vise à optimiser une fonctionnelle peut avoir plusieurs solutions équivalentes de même qualité. Comme exemple nous utilisons le critère de Boys, utilisé dans divers domaines de la chimie théorique tels que la définition d'une frontière QM/MM [121, 97, 55] ou encore la définition de sites polarisables dans des champs de forces [62].

Nous voyons deux catégories d'arbitrarité : la première catégorie est liée au choix du type et du nombre d'orbitales définies dans chaque groupe de mélange au sein desquels le critère de Boys est appliqué. La seconde catégorie d'arbitrarité est intrinsèque à un groupe de mélange et peut se représenter par le fait de chercher à éloigner au maximum 3 paires d'électrons confinés dans un carré. Kleier et al. [100] ont par exemple montré qu'il existe une infinité de solutions équivalentes de localisation de Boys au sein d'un même groupe contenant toutes les orbitales π d'une molécule aromatique quelconque. La molécule de benzène servira comme exemple.

Arbitrarité liée au choix des groupes de mélange

Pour localiser les orbitales, nous pouvons maximiser les distances entre les barycentres de toutes les 9 orbitales de valence dans un seul groupe (figure 2.2 (donc deux groupes au total si on compte celui des orbitales de coeur), partie haute) ou bien en deux groupes : les 6 orbitales σ et 3 orbitales π séparément (figure 2.2, en bas) (donc trois groupes si on compte celui des orbitales de coeur). Dans le premier cas nous observons une alternance double et simple liaison, avec les barycentres sortant du plan moléculaire. Dans le 2^{ème} cas, σ et π , séparés, les six orbitales σ se positionnent au centre des liaisons C-C et les 3 orbitales π se trouvent sur un cercle, avec des positions écartées de 120°.

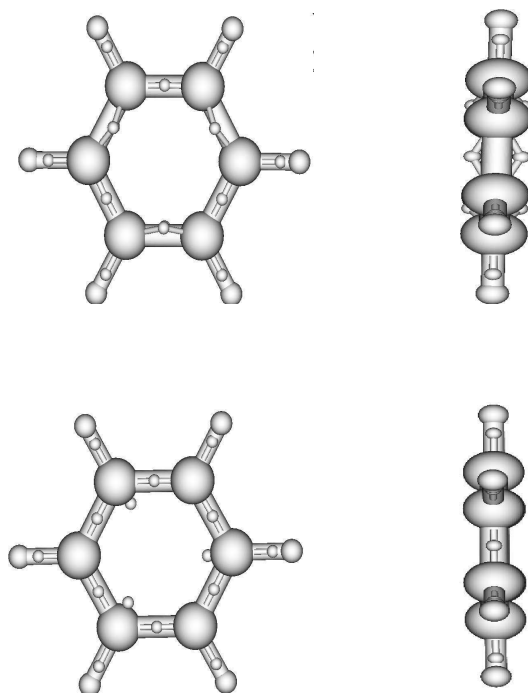


FIGURE 2.2 – Représentation de l'arbitrarité liée au choix du groupe de mélange pour la molécule de benzène. Vue en plan et de face des barycentres des orbitales RHF/6-31G localisées par la méthode de Boys en deux groupes qui mélangent toutes les orbitales de coeur entre elles et toutes les orbitales de valences entre elles (en haut) ou bien en trois groupes qui mélangent les orbitales de coeur entre elles, les orbitales σ entre elles et les orbitales π entre elles de manière séparée (en bas).

Arbitrarité intrinsèque à un groupe de localisation

Nous regardons ensuite les trois orbitales π (désignées par ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 , voir figure 2.3) pour montrer la deuxième catégorie d'arbitrarité.

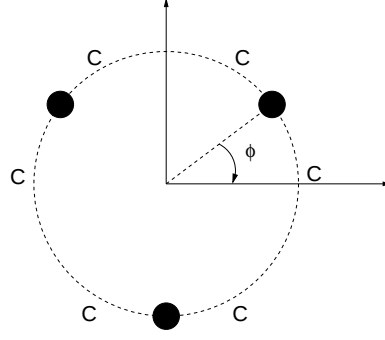


FIGURE 2.3 – Représentation de l'arbitrarité intrinsèque à un groupe de mélange pour la molécule de benzène. Les barycentres des orbitales π (en rond noirs) peuvent tourner autour du plan des atomes de carbone du benzène.

Les trois orbitales ϕ_1 , ϕ_2 , et ϕ_3 issues du système π peuvent être transformées de l'une à l'autre par des rotations de 120° autour d'un axe perpendiculaire à l'axe principal du benzène. Nous définissons trois paramètres a , b et c pour trouver de nouvelles orbitales ϕ'_1 , ϕ'_2 et ϕ'_3 toujours symétriques par une rotation de 120° , mais centrées sur n'importe quel point du cercle défini par les atomes de carbone tel que :

$$\begin{pmatrix} \phi'_1 \\ \phi'_2 \\ \phi'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ c & a & b \\ b & c & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

avec $a(\varphi)$, $b(\varphi)$ et $c(\varphi)$ des fonctions de l'angle de rotation φ autour de l'axe principal du benzène. Nous pouvons obtenir les expressions des fonctions a , b et c en imposant que les 3 orbitales soient normées et orthogonales, c'est-à-dire :

$$a^2(\varphi) + b^2(\varphi) + c^2(\varphi) = 1 \quad (2.15)$$

$$a(\varphi)b(\varphi) + b(\varphi)c(\varphi) + c(\varphi)a(\varphi) = 0 \quad (2.16)$$

Une solution des deux équations précédentes peut être obtenue par la fonction :

$$f(\varphi) = -1/3 + 4/3 \cos^2(\varphi/2) \quad (2.17)$$

en mettant :

$$\begin{aligned} a(\varphi) &= f(\varphi) \\ b(\varphi) &= f(\varphi - 2/3\pi) \\ c(\varphi) &= f(\varphi - 4/3\pi) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Le tableau 2.1 donne les valeurs des fonctions a , b et c selon des angles remarquables φ :

φ	φ	$a(\varphi)$	$b(\varphi)$	$c(\varphi)$
0°	0	1	0	0
60°	$\pi/3$	$2/3$	$2/3$	$-1/3$
120°	$2\pi/3$	0	1	0
180°	π	$-1/3$	$2/3$	$2/3$
240°	$4\pi/3$	0	0	1
300°	$5\pi/3$	$2/3$	$-1/3$	$2/3$

TABLE 2.1 – Valeurs des fonctions $a(\varphi)$, $b(\varphi)$ et $c(\varphi)$ pour certains angles φ .

Le tableau 2.1 nous permettra dans le chapitre suivant de réaliser des rotations d'orbitales π d'une molécule de benzène dans le cadre d'une étude de l'influence de ce type d'arbitrarité de localisation sur la représentation d'une densité de charges par des multipôles. La figure 2.4 montre également l'évolution des trois paramètres a , b et c en fonction de l'angle de rotation φ .

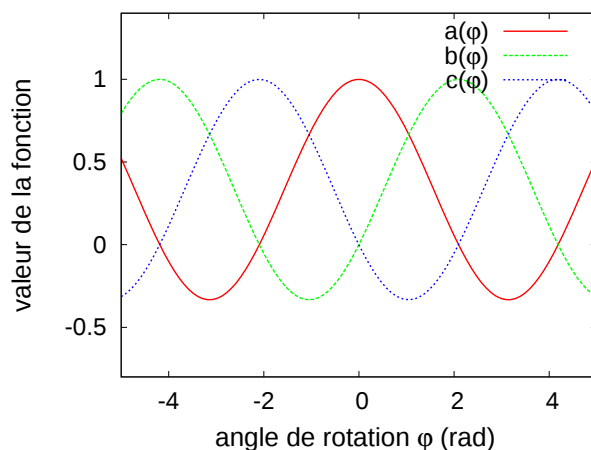


FIGURE 2.4 – Évolution des paramètres a , b et c en fonction de l'angle de rotation φ autour d'un axe perpendiculaire au plan des atomes du carbone.

2.3 Localisation des orbitales virtuelles

Avec une localisation de Boys des orbitales occupées peuvent être localisées représentant ainsi les liaisons chimiques et paires libres habituelles. Pour décrire la corrélation électronique par excitations, donc occupations d'orbitales virtuelles,

il est souhaitable d’avoir ces orbitales également localisées dans l’espace. Pour une grande base, le critère de Boys appliqué aux orbitales virtuelles donne lieu à une mare d’orbitales floues. La difficulté pratique de faire converger l’optimisation du critère de Boys pour cette multitude d’orbitales par des rotations successives deux par deux par la méthode de Jacobi peut encore être surmontée (Jansik et al. [90]) par des minimisations par gradients (Fletcher [54]).

Une approche pour l’utilisation du critère de Boys sur les orbitales occupées et virtuelles à la fois consiste à ne localiser que peu d’orbitales, en essayant de trouver pour chaque orbitale occupée une orbitale virtuelle avec un barycentre proche de l’orbitale occupée. Ainsi un nombre inférieur ou égal au nombre d’orbitales occupées peut être défini, puis les autres orbitales virtuelles peuvent être construites dans une seconde étape comme orbitales orthogonales au reste et issues de fonctions de base diffuses (Coffey [38]).

D’autres méthodes de localisation d’orbitales virtuelles ont été proposées. La méthode “optimized orbital virtual space” (OVOS) suggérée par Adamowicz puis développée par Urban [3, 140, 139] propose de définir de manière arbitraire un espace d’orbitales virtuelles actives et inactives, puis d’obtenir la rotation entre les virtuelles actives et inactives qui optimise l’énergie MP2.

La méthode des orbitales atomiques projetées (PAO) de Pulay [146, 19, 147] suggère d’utiliser les orbitales atomiques comme espace virtuel. Les orbitales occupées sont localisées avec la méthode de Pipek-Mezey, avec pour chaque orbitale occupée un domaine d’atomes défini. L’espace virtuel de chaque occupée se compose des orbitales atomiques dans ce domaine, qui sont projetées sur l’occupée pour obtenir une orthogonalité occupée-virtuelles.

Une méthode basée sur les orbitales naturelles, la méthode “frozen natural orbitals” (FNO) a également été proposée [185, 10, 108]. La méthode FNO part du principe que plus le nombre d’occupation d’une orbitale naturelle est élevé, plus celle-ci contient des informations sur la corrélation. L’objectif est alors d’approximer une matrice densité corrélée à un niveau plus bas que le niveau souhaité, puis d’en extraire des orbitales naturelles. Enfin, seules les orbitales naturelles virtuelles de plus grand nombre d’occupation sont conservées pour le calcul de corrélation dans la méthode souhaitée.

Sans la construction d’orbitales virtuelles en deux étapes, la méthode Pipek-Mezey est une alternative pour construire les orbitales virtuelles localisées, en les concentrant au maximum sur un petit nombre d’atomes. Cependant, une hiérarchisation en orbitales “importantes” et orbitales secondaires est plus difficile à concevoir.

2.3.1 Dans cette étude

Pour obtenir cette notion d'orbitales virtuelles importantes (i.e antiliantes au sens LCAO) et orbitales virtuelles secondaires (i.e orbitales diffuses du reste de la base), le groupe de Toulouse [127] a récemment développé une méthode de construction d'orbitales de liaison. L'interface entre les programmes de Toulouse et ceux de Paris passe par un fichier de type Q5Cost [165, 18], résultat d'une initiative européenne d'harmonisation des formats de fichiers et de construction d'une plate-forme d'échange de données de calculs de chimie théorique entre programmes et centres de calcul. Nous appellerons cette localisation "DOLO" d'après le nom choisi par l'équipe de Toulouse.¹ La méthode DOLO peut localiser des orbitales a priori comme a posteriori, dans le but de sélectionner des excitations[127, 138, 14]. Nous l'utiliserons dans le chapitre 4 pour localiser des orbitales canoniques de monomères a posteriori.

La méthode DOLO a posteriori se déroule en trois étapes :

- 1) Nous construisons premièrement par "intuition chimique" des orbitales liantes et anti-liantes (i.e des orbitales de coeur, $\sigma, \sigma^*, \pi, \pi^*$) ainsi que des paires libres à partir d'une base atomique minimale. Ces orbitales sont non orthogonales.
- 2) Le code DOLO projette la densité générée par ces orbitales de départ sur la densité générée par orbitales occupées et virtuelles Hartree-Fock ou Kohn-Sham que nous fournissons en input. Puis le reste des orbitales atomiques est projeté sur les virtuelles restantes.
- 3) Enfin, les orbitales obtenues sont orthogonalisées de manière hiérarchique, c'est à dire dans l'ordre suivant : occupées-occupées, occupées-virtuelles, et virtuelles-virtuelles.

Ainsi un jeu d'orbitales orthogonales Hartree-Fock ou Kohn-Sham localisées est obtenu, ressemblant au maximum des orbitales liantes et anti-liantes de départ.

Base d'orbitales atomiques naturelles

Il est préférable de construire les orbitales DOLO à partir d'une base d'orbitales atomiques naturelles (ANO). En effet, les bases ANO sont issues de calculs atomiques comme dans une approche véritablement LCAO. Localiser des orbitales par la méthode DOLO dans une base "non-ANO" peut rendre les étapes de projection et orthogonalisation hasardeuses. En effet, il est possible que dans une base "non-ANO" les projections des combinaisons linéaires liantes et anti-liantes n'aient que des recouvrements faibles avec l'espace des orbitales occupées ou virtuelles canoniques.

1. Ce nom vient de la suite de programmes de Toulouse, où ce module porte le nom "DOLOcalized orbitals".

Dans ce but, nous avons alors transformé la base Voisin (voir partie suivante) en une base ANO fortement contractée pour donner ainsi les orbitales occupées pour les atomes H, C, N et O.

Nous donnons dans le tableau 2.2 l'exemple des recouvrements de densités générées par des orbitales intuitives σ_{C-C} , σ_{C-H} , et π_{C-C} d'une molécule de benzène construites en base Voisin et Voisin-ANO avec les densités générées par des orbitales Hartree-Fock en base Voisin et en base Voisin-ANO :

	Voisin-ANO	Voisin
nombre de recouvrements < 0.8	15	33
moyenne des recouvrements des σ_{C-C}	0.40	0.25
moyenne des recouvrements des σ_{C-H}	0.38	0.19
moyenne des recouvrements des π_{C-C}	0.29	0.12

TABLE 2.2 – Statistique sur les recouvrements entre densités générées par des orbitales intuitives et des orbitales RHF en base Voisin et Voisin-ANO d'une molécule de benzène.

Le tableau 2.2 montre que les recouvrements entre les densités générée par les orbitales intuitives et leurs densités RHF respectives sont plus grands en base Voisin-ANO qu'en base Voisin. En effet, la moyenne des recouvrements associés aux différentes orbitales de liaison σ_{C-C} , σ_{C-H} et π_{C-C} sont deux fois plus grands en base Voisin-ANO qu'en base Voisin. En dehors de ces orbitales, le programme DOLO fournit également le nombre de recouvrements inférieurs à 0.8 (1 étant équivalent à un recouvrement complet). Nous pouvons voir que le nombre de recouvrements inférieurs à 0.8 est environ deux fois moindre en base Voisin-ANO qu'en base Voisin. Ce résultat montre l'intérêt d'utiliser la base Voisin-ANO plutôt que la base Voisin pour localiser des orbitales par la méthode DOLO.

2.3.2 Construction de la base Voisin-ANO

La base Voisin a été développée à Nancy [198], et historiquement utilisée au Laboratoire de Chimie Théorique de Paris pour étudier les interactions intermoléculaires [111, 110, 109]. La base Voisin est fondée sur la base $12s7p$ (O, N, C)/ $6s$ (H) $\rightarrow 4s2p/2s$ de Van Duijneveldt [195], et augmentée avec :

- (1) une fonction diffuse s et une fonction diffuse p tempérées (i.e dont les coefficients sont obtenus par la moyenne du rapport entre les trois dernières fonctions de valence [115]).
- (2) un ensemble de 3 fonctions d (O, N, C) et 2 fonctions p (H) de polarisation respectivement obtenues par la méthode de Werner and al. [201] et McCullough and al. [35].

Ce qui donne une base primitive $13s8p3d$ (O, N, C)/ $10s2p$ (H). La base primitive $13s8p3d$ est contractée comme 6111111/41111/111 pour les atomes C, N, O et pour l'hydrogène, la base $10s2p$ est contractée comme 7111/11. La base Voisin [198] a été utilisée dans plusieurs études précédentes dans un contexte d'interactions intermoléculaires[111, 110, 109].

Pour transformer la base Voisin en la base ANO, toutes les contractions sont d'abord libérées, puis des orbitales Hartree-Fock atomiques sont déterminées [156]. Les orbitales occupées sont alors développées sur toutes les fonctions de base disponibles (1s, 2s, 2p pour O, N, C, et 1s pour H). Dans les tableaux 2.3, 2.4, 2.5 et 2.6 les exposants de la base Voisin et les coefficients d'origine, puis ceux de la nouvelle base ANO sont rassemblés.

Atome de carbone (C)		
exposant s	$1s$ Voisin-ANO	$2s$ Voisin-ANO
27736.590000	{ 0.000117	0.000025
4143.516000		0.000196
936.514000		0.001022
264.795200		0.004297
85.778960		0.014837
30.667350		0.042991
11.818060	0.349371	0.092462
4.866884	0.377589	0.151760
2.096878	0.146206	0.079074
0.678103	0.007255	-0.328466
0.262973	-0.000677	-0.582847
0.102594	0.000476	-0.234011
0.039906	-0.000109	-0.001177
exposant p	$2p$ Voisin-ANO	
51.723310	{ 0.002734	
12.339660		0.018979
3.772243		0.080810
1.324869		0.227778
0.505457	0.388164	
0.198268	0.384845	
0.077314	0.138455	
0.030237	0.001523	

TABLE 2.3 – Contraction Voisin-ANO pour l'atome de carbone. Les 6 premiers exposants s et les 4 premiers exposants p sont contractés dans la base d'origine (par accolade), avec des coefficients qui ne sont différents que de 10^{-6} .

Atome d'azote (N)		
exposant s	$1s$ Voisin-ANO	$2s$ Voisin-ANO
40564.450000	0.000108	-0.000024
6061.253000	0.000839	-0.000186
1374.918000	0.004406	-0.000970
388.041800	0.018259	-0.004089
126.210300	0.062157	-0.014077
45.517100	0.167963	-0.040853
17.742150	0.330997	-0.089701
7.370599	0.384154	-0.151556
3.187096	0.174906	-0.094482
1.026431	0.012229	0.298106
0.398715	-0.001640	0.585513
0.151533	0.000984	0.264816
0.058220	-0.000246	0.002643
exposant p	$2p$ Voisin-ANO	
82.771500	0.002358	
19.381950	0.017454	
5.997132	0.074582	
2.143546	0.212290	
0.820812	0.375973	
0.316975	0.398764	
0.118819	0.164192	
0.045202	0.003170	

TABLE 2.4 – Contraction Voisin-ANO pour l'atome d'azote. Les 6 premiers exposants s et les 4 premiers exposants p sont contractés dans la base d'origine.

Atome d'oxygène (O)		
exposant s	$1s$ Voisin-ANO	$2s$ Voisin-ANO
57134.230000	0.000099	-0.000022
8526.183000		-0.000175
1929.083000		-0.000921
542.473900		-0.003909
176.045900		-0.013525
63.321180		-0.040024
24.614260	0.322601	-0.089433
10.217490	0.389288	-0.155088
4.383550	0.189582	-0.100746
1.408205	0.014091	0.297019
0.548532	-0.001680	0.583794
0.206187	0.001057	0.269518
0.078884	-0.000251	0.003599
exposant p	$2p$ Voisin-ANO	
114.863500	0.002265	
26.876670		
8.320766		
2.972366		
1.128482	0.369822	
0.423603	0.400224	
0.150740	0.180764	
0.055073	0.004463	

TABLE 2.5 – Contraction Voisin-ANO pour l'atome d'oxygène. Les 6 premiers exposants s et les 4 premiers exposants p sont contractés dans la base d'origine.

Atome d'hydrogène (H)	
exposant s	1s Voisin-ANO
82.636370	$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{0.015324} \\ \mathbf{0.002008} \\ \mathbf{0.015324} \\ \mathbf{0.015324} \end{array} \right.$
12.409560	
2.823854	
0.797670	
0.258053	0.499750
0.089891	0.291124
0.030155	0.004373

TABLE 2.6 – Contraction Voisin-ANO pour l'atome d'hydrogène. Les 4 premiers exposants s sont contractés dans la base d'origine.

Dans le tableau 2.7 nous montrons des énergies totales Hartree-Fock de molécules H_2O , CH_4 , NH_3 et C_6H_6 . Le tableau 2.8 montre la valeur de la BSSE dans le cas du dimère de l'eau dans la base originale et recontractée. Les deux tableaux confirment que le changement de la contraction n'affecte que peu la qualité de la base.

$E^{RHF}(\text{H})$	H_2O	CH_4	NH_3	C_6H_6
Voisin	-76.062	-40.2109	-56.2176	-230.77301
Voisin-ANO	-76.064	-40.2096	-56.2170	-230.77270

TABLE 2.7 – Énergies Hartree-Fock en u.a. des molécules de H_2O , CH_4 , NH_3 et C_6H_6 , en base Voisin et Voisin-ANO.

BSSE (au)	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$
Voisin	9.04×10^{-5} a.u.
Voisin-ANO	8.99×10^{-5} a.u.

TABLE 2.8 – Basis Set superposition Error (BSSE) du complexe de $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ au niveau Hartree-Fock en base Voisin et Voisin-ANO.

2.3.3 Caractérisation par l'étendue

Nous avons vu au début du chapitre qu'à partir d'une matrice 2×2 (éq. 2.1), les énergies des orbitales localisées dégénérées s'écartent en diagonalisant la matrice

Fock. L'énergie des orbitales canoniques s'étendent sur un plus grand spectre que l'énergie des orbitales localisées².

Pour que l'attribut de localisation ait un sens, il est nécessaire que les orbitales localisées aient une étendue spatiale moindre que celle des orbitales canoniques. Pour le démontrer, la figure 2.5 représente l'étendue spatiale en fonction des éléments diagonaux de l'opérateur de Fock, c'est à dire l'énergie des orbitales moléculaires RHF/Voisin-ANO d'une molécule de thymine.

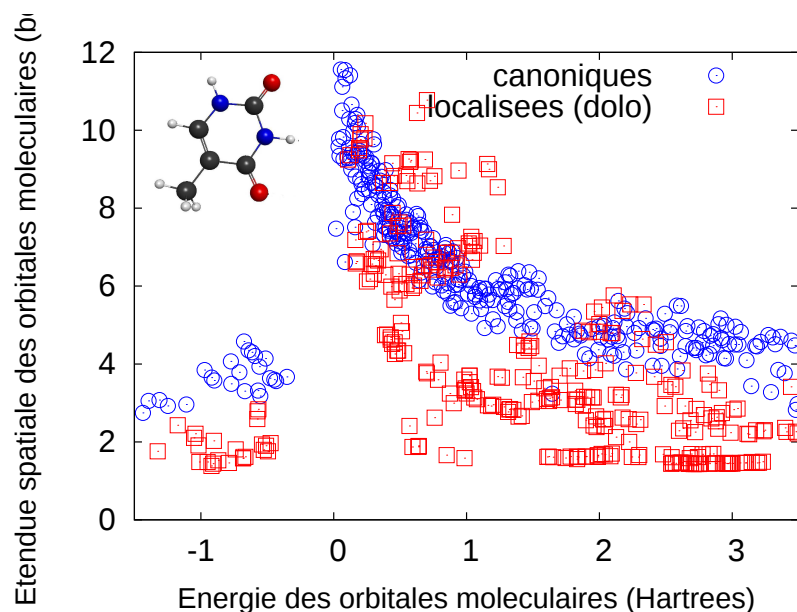


FIGURE 2.5 – Étendue spatiale en fonction de l'énergie des orbitales moléculaires Hartree-Fock de valence en une base Voisin-ANO. Les orbitales ont été localisées par la méthode DOLO.

La figure 2.5 montre que les orbitales canoniques et localisées par la méthode DOLO sont clairement distinguées, à la fois en énergie et en étendue spatiale comme nous l'avons anticipé. L'étendue des orbitales occupées (orbitales d'énergies négatives) est toujours plus grande en canoniques qu'en DOLO. Pour les virtuelles (orbitales d'énergies positives), l'étendue des premières orbitales virtuelles (entre 0 et 1 H) est parfois plus grande pour les orbitales localisées avec DOLO que pour les canoniques. Cependant, au-delà des premières virtuelles (i.e au-delà de 1 mH) les orbitales localisées avec DOLO ont presque toutes une étendue moins grande que les canoniques. Enfin, l'étendue des dernières virtuelles converge vers une étendue d'environ 4 bohrs pour les canoniques, et 3 bohrs pour

2. Plus précisément on considère les éléments diagonaux de la matrice de Fock

les orbitales localisées avec DOLO.

2.4 Localisation des orbitales dans un complexe

Nous avons décrit jusque là des méthodes qui permettent de localiser des orbitales occupées et/ou virtuelles pour une molécule unique. Pour bien saisir les interactions intermoléculaires en orbitales localisées, il nous semble utile que les orbitales du système dimère ressemblent le plus possible aux orbitales des monomères séparés. Alors une méthode de localisation en deux temps est utilisée : les orbitales de monomères sont localisées par une méthode *a posteriori* (Boys ou DOLO), puis constituent le point de départ pour la construction des orbitales du système dimère par l'interaction de configurations décrite plus haut, en section 2.1.4.

Pour pouvoir inclure la correction de BSSE (calcul de monomères dans la base complète du système), une attention particulière doit être portée sur le nombre d'orbitales de monomères. Un calcul en 3 temps est alors utilisé : premièrement, des orbitales canoniques des monomères dans leur bases respectives sont déterminées. Puis les orbitales canoniques des monomères sont localisées (par Boys ou DOLO). De ce jeu d'orbitales les orbitales virtuelles sont gardées. Dans un deuxième temps les orbitales de monomères sont augmentées par la base de l'autre monomère, et les orbitales étendues sur la base du dimère par IC de monoexcitations. Cela ne perturbe que peu les orbitales de la première étape, mais permet de calculer directement la BSSE comme abaissement de l'énergie totale des monomères dans la base plus grande. De ce calcul, les orbitales occupées sont gardées. La troisième étape consiste à prendre les orbitales des monomères (virtuelles de la première étape, occupées de la deuxième – le nombre des orbitales ainsi construites est exactement le nombre de fonctions de base des bases des deux monomères), les orthogonaliser hiérarchiquement, et les optimiser par IC de monoexcitations pour obtenir un jeu d'orbitales Hartree-Fock ou Kohn-Sham du dimère.

Par cette procédure, nous assurons que nous pouvons identifier les orbitales du dimère par les orbitales correspondantes des monomères.

Ce dernier point est très important car l'existence d'un lien entre les orbitales des monomères et des dimères va nous permettre d'une part étudier des effets de relaxation électrostatique à travers la relaxation des orbitales (dans le chapitre 3 sur l'électrostatique). D'autre part, la localisation *a priori* va nous permettre d'avoir des propriétés similaires en terme de sélection d'excitations dans les monomères et dans les dimères au chapitre 4 pour la corrélation électronique.

La procédure est dessinée dans la figure 2.6.

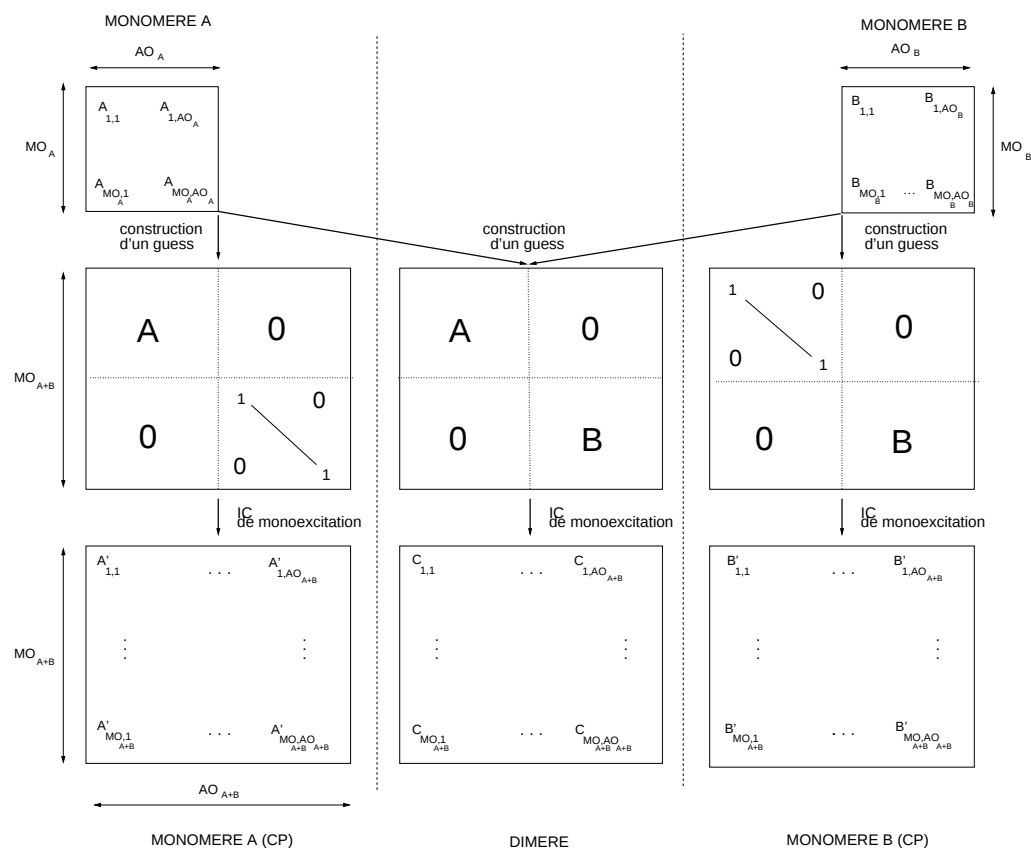


FIGURE 2.6 – Localisation des orbitales d'un monomère en base dimère (CP) et d'un dimère par IC de monoexcitation à partir des orbitales des monomères

2.4.1 Recouvrement entre les différents jeux d'orbitales localisées

Dans le cas du dimère, notre méthode de construction d'orbitales permet de toujours fixer les orbitales du dimère sur les monomères, même si les orbitales de départ sont canoniques. Cette propriété est importante car nous l'utiliserons dans le chapitre 4 pour attribuer des excitations d'un monomère vers l'autre sans ambiguïté.

Notre méthode de construction des orbitales des monomères en base dimère et des dimères nous garantit d'une part, que l'ordre des orbitales occupées et/ou virtuelles n'est pas modifié, et d'autre part, que les orbitales finales ressemblent le plus possible à celles des monomères. En effet, les orbitales sont orthogonalisées de manière hiérarchique, c'est à dire les occupées entre elles, les occupées et virtuelles et enfin les virtuelles entre elles [122]. Ce procédé permet qu'en moyenne chaque

orbitale soit corrigée avec une faible perturbation afin de conserver le plus possible son caractère initial[4].

Pour illustrer ces faits, le tableau 2.9 montre des valeurs statistiques du recouvrement entre les orbitales d'un dimère d'eau avec les orbitales (1) des monomères et (2) des monomères en base dimère. Les recouvrements sont égaux à l'unité avec un écart-type de 10^{-4} pour les occupées, et 10^{-2} pour les virtuelles.

dimère	monomères en base dimère	monomères
occupées		
$\bar{S} \pm \sigma_S$	0.99956 ± 0.00050	0.99957 ± 0.00050
S_{min}	0.99877	0.99880
virtuelles		
$\bar{S} \pm \sigma_S$	0.96 ± 0.04	0.99 ± 0.01
S_{min}	0.80	0.96

TABLE 2.9 – Moyenne, écart-type et valeur minimale des recouvrements d'orbitales des dimères avec les orbitales de monomère et monomère en base dimère pour un dimère d'eau en RHF/Voisin-ANO.

De même, nous pouvons illustrer la déformation minimale des orbitales construites par IC de monoexcitation en partant d'un guess d'orbitales unique, puis en construisant les orbitales d'un dimère avec ce guess soit par (1) diagonalisation de la matrice de Fock soit par (2) IC de monoexcitation. La figure 2.7 montre l'orbitale RHF/Voisin-ANO HOMO-1 d'un dimère d'eau **(a)** à la première itération SCF, avec comme guess les orbitales SCF des monomères, **(b)** à la dernière itération SCF par diagonalisation de la matrice de Fock, **(c)** à la dernière itération SCF par IC de monoexcitation. Nous avons choisi l'orbitale HOMO-1 car c'est l'orbitale occupée la moins étendue pour le dimère d'eau, ce qui clarifie la figure. La figure 2.7 montre bien que la procédure par IC de monoexcitations mène à l'énergie SCF du dimère, de même que la procédure de diagonalisation de la matrice de Fock. Cependant, la procédure d'IC de monoexcitation conserve le plus possible la forme des orbitales guess de départ.

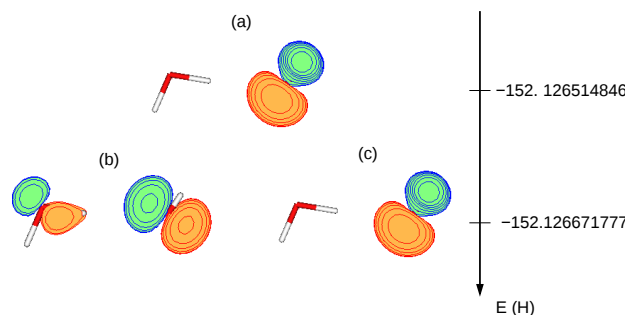


FIGURE 2.7 – Orbitale RHF/Voisin-ANO HOMO-1 d’un dimère d’eau. (a) guess initial formé par les orbitales SCF des monomères, (b) orbitales SCF du dimère obtenues par diagonalisation de la matrice de Fock, (c) orbitales SCF du dimère obtenues par IC de monoexcitation.

2.5 Conclusion

Nous avons défini la localisation d’orbitales, et défini les méthodes de localisation d’orbitales que nous utiliserons dans cette thèse. Nous avons notamment défini la construction d’orbitales d’un dimère par IC de monoexcitation, qui permet de maintenir une correspondance entre les orbitales des monomères avec celles du dimère. Concernant les orbitales occupées, nous avons défini la localisation par la méthode de Boys, que nous utiliserons pour représenter des densités de charge de manière intuitive (du point de vue chimique) dans le chapitre 3. D’autre part, nous avons évalué l’arbitrarité que pose la localisation d’orbitales par la méthode de Boys. Par ailleurs, nous avons exposé la méthode de localisation d’occupées et virtuelles que nous utiliserons dans le chapitre 4 pour sélectionner des excitations. Comme cette méthode de localisation est optimale pour une base en orbitales atomiques naturelles, nous avons défini et testé une version en orbitales atomiques naturelles (ANO) de la base Voisin que nous utiliserons dans cette thèse.

Chapitre 3

Interactions électrostatiques en orbitales localisées

Pour la plupart des systèmes non covalents, l'interaction électrostatique est l'interaction qui influence le plus la détermination de leur géométrie [45]. Une des sources d'erreurs possible dans les champs de forces utilisés en dynamique moléculaire classique est un traitement incorrect des interactions électrostatiques. Cela peut être dû à un mauvais choix de distance de cut-off¹[155], et/ou au modèle employé pour calculer les interactions électrostatiques. L'utilisation de distributions multipolaires est un modèle parmi d'autres pour le calcul de l'interaction électrostatique, et plusieurs représentations multipolaires existent dans la littérature. Nous proposons dans ce chapitre d'utiliser des orbitales localisées occupées pour définir des distributions multipolaires. Nous donnerons d'abord les notions essentielles à propos de la représentation d'une densité de charge par des multipôles, notamment les notions de représentation multipolaire exacte et d'énergie de pénétration de charge. Nous nous intéresserons ensuite à l'influence de l'arbitrarité de la localisation sur l'interaction électrostatique de multipôles générés par des orbitales localisées. Puis nous étudierons la convergence de l'interaction électrostatique de multipôles générés par des orbitales localisées pour différents dimères en fonction de la distance intermoléculaire. Nous proposerons ensuite un modèle en orbitales localisées pour la modélisation de l'énergie de pénétration de charge. Enfin, nous modéliserons l'interaction électrostatique des densités de charges relaxées par des multipôles générés par des orbitales localisées relaxées.

1. Paramètre de distance inter-atomique à partir duquel l'interaction électrostatique est fixée à zéro au lieu d'être calculée.

3.1 Rappels sur les interactions intermoléculaires électrostatiques

L'interaction électrostatique *ab initio* gélée entre deux monomères A et B s'écrit[154] :

$$\begin{aligned}
 E_{elstat(gelé)}^{abinitio} = & \sum_{I \in A} \sum_{J \in B} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} - 2 \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \langle \phi_i | \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} | \phi_i \rangle \\
 & - 2 \sum_{j \in B} \sum_{I \in A} \langle \phi_j | \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} | \phi_j \rangle + 4 \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} (ii|jj) \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

La notation “gelé” indique que c'est une interaction purement électrostatique et que les densités de charges de A et B ne se déforment pas. Z sont les charges des noyaux, et i les orbitales moléculaires occupées. Les facteurs 2 et 4 viennent de la double occupation des orbitales. L'évaluation en pratique de cette énergie requiert le calcul des intégrales biélectroniques de répulsion coulombienne ($ii|jj$) qui sont au nombre de $\frac{1}{4}(N_{nbas}^A N_{nbas}^B)^2$, ou bien $\frac{1}{2}(n_{occ}^A(n_{occ}^A + 1))\frac{1}{2}(n_{occ}^B(n_{occ}^B + 1))$, avec N_{nbas} le nombre de fonctions de base du monomère $X=A,B$ et n_{occ} le nombre d'orbitales occupées. Cette complexité limite donc les possibilités d'un calcul *abinitio* pour les interactions électrostatiques de grands systèmes tels que les protéines. Ainsi, plusieurs approximations ont été proposées dans la littérature pour simplifier le calcul de l'interaction électrostatique.

Nous pouvons citer par exemple une méthode basée sur le density-fitting dans laquelle l'interaction électrostatique est calculée à partir de densité de charge construites avec des fonctions de bases gaussiennes s auxiliaires ajustées sur les densités de charge *abinitio*[136].

Une autre approche[154] consiste à découper en une partie lointaine et une partie proche la densité de charge d'une molécule en tronquant son développement sur les fonctions de bases du système avec un paramètre empirique. L'interaction électrostatique proche se traite *ab initio* (équation 3.1) et l'interaction électrostatique lointaine se traite par l'interaction de multipôles.

Enfin, une approche plus simplificatrice que les deux précédentes consiste à employer un développement multipolaire pour représenter les densités de charge de manière complète par des multipôles, généralement sur les atomes du système. Ainsi la plupart des champs de forces [26, 131] couramment utilisés dans des simulations de dynamique moléculaire classique évaluent l'interaction électrostatique de manière classique à partir de multipôles. Cependant, il a été montré que pour certains systèmes [161, 142, 82], la cause des prévisions incorrectes des simulations de dynamique moléculaire classique est l'utilisation d'un modèle multipolaire insatisfaisant. En effet, malgré un grand nombre de modèles multipolaires présents dans la littérature, il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle

multipolaire idéal[181]. Nous explorerons dans ce chapitre l'utilisation d'orbitales localisées comme modèle multipolaire.

3.1.1 Notion de moment multipolaire

Un moment multipolaire, ou multipôle d'ordre $\ell = i + j + k$, est défini en coordonnées cartésiennes comme [179] :

$$Q_{i,j,k} = \int x^i y^j z^k \rho(\vec{r}) d^3r \quad (3.2)$$

Avec $\rho(\vec{r})$ la densité de charge. Une charge s'écrit alors comme $Q_{0,0,0}$ et un dipôle $\vec{\mu}$ comme un vecteur aux composantes $(Q_{1,0,0}, Q_{0,1,0}, Q_{0,0,1})$. Néanmoins, pour aller vers des ordres supérieurs, il est plus pratique d'exprimer le moment multipolaire en coordonnées sphériques[179]. En effet, un multipôle d'ordre ℓ exprimé en coordonnées cartésiennes possède $(\ell+1)(\ell+2)/2$ composantes (croissance quadratique) tandis qu'en coordonnées sphériques il en possède $2\ell+1$ (croissance linéaire), comme le montre le tableau 3.1.

ordre ℓ	nom	composantes cartésiennes	composantes sphériques
0	charge	1	1
1	dipôle	3	3
2	quadripôle	6	5
3	octupôle	10	7
4	hexadécapôle	15	9
ℓ	2^ℓ -pôle	$(\ell+1)(\ell+2)/2$	$2\ell+1$

TABLE 3.1 – Nombre de composantes multipolaires cartésiennes ou sphériques en fonction de l'ordre d'un multipôle.

Tout moment multipolaire d'ordre ℓ peut se représenter par 2^ℓ charges (monopôles). Ainsi, un dipôle est l'équivalent de deux charges de signe différent, un quadripôle est l'équivalent de 4 charges, et ainsi de suite pour les moments d'ordre supérieur. Un moment multipolaire d'ordre ℓ en coordonnées sphériques s'écrit d'après Stone[179] :

$$Q_{\ell,m} = \int R_{\ell,m}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (3.3)$$

Avec $R_{\ell,m}(r, \theta, \phi)$ une harmonique sphérique régulière définie comme :

$$R_{\ell,m}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} r^\ell Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (3.4)$$

et $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ une harmonique sphérique définie comme :

$$Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!}} P_{\ell,|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

où les $P_{\ell,|m|}(\cos \theta)$ sont les polynômes associés de Legendre (définis en Annexe 3.5). Les indices ℓ représentent l'ordre multipolaire, et les indices m s'étendent de $-\ell$ à ℓ pour représenter chaque composante du multipôle d'ordre ℓ . Nous mettons en annexe 3.7 les formules pour le développement d'un multipôle en coordonnées sphériques en une somme de multipôles en coordonnées cartésiennes.

L'interaction électrostatique est une interaction anisotrope. Cela implique que la valeur de cette interaction dépend de l'orientation mutuelle des molécules en interaction. Pour tenir compte de cette anisotropie, il est nécessaire de représenter la densité de charge d'une molécule par des charges distribuées ou bien par des moments multipolaires d'ordre suffisamment élevé.

3.1.2 Expression de l'énergie d'interaction multipolaire

Comme l'interaction de multipôles à un ordre supérieur aux charges dépend de l'orientation mutuelle des molécules en interaction, l'énergie d'interaction entre deux multipôles Q_{ℓ_1,k_1}^A et Q_{ℓ_2,k_2}^B s'écrit avec des fonctions d'interaction $T_{\ell_1,k_1,\ell_2,k_2}$ comme [179] :

$$E_{mtp} = \sum_{\ell_1,\ell_2} \sum_{k_1,k_2} Q_{\ell_1,k_1}^A T_{\ell_1,k_1,\ell_2,k_2} Q_{\ell_2,k_2}^B \quad (3.5)$$

Les fonctions d'interaction $T_{\ell_1,k_1,\ell_2,k_2}$ contiennent toutes les informations sur les orientations relatives des deux multipôles en interaction. En effet, ce sont des tenseurs dépendant des vecteurs unitaires associés aux systèmes de coordonnées locaux de chaque molécule et de la distance intermoléculaire. Utiliser les fonctions d'interaction pour des multipôles de l'ordre de la charge et du dipôle est simple. Mais de manière plus générale, la forme des fonctions d'interaction se complique rapidement avec l'ordre. Pour illustrer ce fait, l'annexe 3.5 expose les fonctions d'interaction charge-charge jusqu'à hexadécapôle-charge. Pour éviter de manipuler des fonctions d'interaction trop compliquées, Hättig a développé des formules de récursion [86] qui permettent de calculer l'énergie d'interaction multipolaire jusqu'à un ordre infini par :

$$E_{mtp} = \sum_A \sum_{B>A} \sum_{\ell,m} \sum_{\ell',m'} Q_{\ell,m}^A V_{\ell',m'}^{B \rightarrow A} \quad (3.6)$$

L'interaction 3.6 est la somme de l'interaction des multipôles $Q_{\ell,m}^A$ sur des sites A avec le potentiel électrostatique $V_{\ell',m'}^{B \rightarrow A}$ généré par les multipôles $Q_{\ell',m'}^B$

des sites B. Nous avons implémenté la méthode de Hättig dans cette thèse (voir Annexe 3.6).

3.1.3 Représentation multipolaire primitive d'une densité de charge moléculaire

Avant de calculer une énergie d'interaction électrostatique à partir d'un modèle multipolaire quelconque, il est essentiel de spécifier la référence à laquelle on va comparer les propriétés d'une distribution multipolaire. Nous ne pouvons pas comparer directement l'interaction de deux multipôles avec l'interaction électrostatique abinitio. Le fait d'obtenir la représentation multipolaire exacte d'une densité de charge développée dans une base va nous permettre ensuite d'étudier les propriétés de convergence du développement multipolaire en ayant une référence multipolaire exacte. Si on développe la densité électronique d'une molécule à couches fermées sur une base d'orbitales atomiques χ [184] nous avons :

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= 2 \sum_{i=1}^{nocc} |\phi_i(\vec{r})|^2 = \sum_{\alpha=1}^{nbas} \sum_{\beta=1}^{nbas} \sum_{i=1}^{nocc} 2c_{i\alpha}c_{i\beta}\chi_{\alpha}(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha})\chi_{\beta}(\vec{r}-\vec{r}_{\beta}) \\ &= \sum_{\alpha=1}^{nbas} \sum_{\beta=1}^{nbas} P_{\alpha,\beta}\chi_{\alpha}(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha})\chi_{\beta}(\vec{r}-\vec{r}_{\beta})\end{aligned}\quad (3.7)$$

avec $P_{\alpha,\beta} = 2 \sum_{i=1}^{nocc} c_{i\alpha}c_{i\beta}$, la matrice densité et $\chi_{\alpha}, \chi_{\beta}$ des fonctions de base gaussiennes primitives d'ordre ℓ_{α} et ℓ_{β} :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^{nbas} \sum_{\beta=1}^{nbas} P_{\alpha,\beta} \left(R_{\ell_{\alpha},m_{\alpha}}(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha}) C_{\alpha} e^{(-\gamma_{\alpha}(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha}))^2} \right) \left(R_{\ell_{\beta},m_{\beta}}(\vec{r}-\vec{r}_{\beta}) C_{\beta} e^{(-\gamma_{\beta}(\vec{r}-\vec{r}_{\beta}))^2} \right) \quad (3.8)$$

Les $R_{\ell_{\alpha},m_{\alpha}}(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha})$ sont des polynômes exprimés comme des harmoniques sphériques d'ordre $\ell_{\alpha}, m_{\alpha}$ centrées sur $\vec{r}_{\alpha}$. Or le produit de deux gaussiennes centrées en $\vec{r}_{\alpha}$ et $\vec{r}_{\beta}$ est une gaussienne centrée en $\vec{r}_{\alpha\beta}$ avec :

$$\gamma = \frac{\gamma_{\alpha}\gamma_{\beta}}{\gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta}} \quad (3.9)$$

$$\vec{r}_{\alpha\beta} = \frac{\gamma_{\alpha}\vec{r}_{\alpha} + \gamma_{\beta}\vec{r}_{\beta}}{\gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta}} \quad (3.10)$$

$$K_{\alpha\beta} = C_{\alpha}C_{\beta}e^{(-\gamma(\vec{r}_{\alpha}-\vec{r}_{\beta})^2)} \quad (3.11)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} (R_{\ell_{\alpha},m_{\alpha}}(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha})) (R_{\ell_{\beta},m_{\beta}}(\vec{r}-\vec{r}_{\beta})) e^{-\gamma(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha\beta})^2} \quad (3.12)$$

Le théorème d'addition des harmoniques sphériques stipule que déplacer une harmonique sphérique $R_{\ell,m}$ de rang ℓ revient à générer d'autres harmoniques sphériques jusqu'à l'ordre ℓ sur sa nouvelle position $\vec{r}_{\alpha\beta}$ [16] :

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \\ &\times \left[\sum_{k=0}^{l_{\alpha}} \sum_{q=-k}^k \underbrace{\left(\binom{l_{\alpha}+m_{\alpha}}{k+q} \binom{l_{\alpha}-m_{\alpha}}{k-q} \right)^{1/2} R_{l_{\alpha}-k,m_{\alpha}-q}(\vec{r}_{\alpha\beta} - \vec{r}_{\alpha})}_{\text{constante}} R_{k,q}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha\beta}) \right] \\ &\times \left[\sum_{k=0}^{l_{\beta}} \sum_{q=-k}^k \underbrace{\left(\binom{l_{\beta}+m_{\beta}}{k+q} \binom{l_{\beta}-m_{\beta}}{k-q} \right)^{1/2} R_{l_{\beta}-k,m_{\beta}-q}(\vec{r}_{\alpha\beta} - \vec{r}_{\beta})}_{\text{constante}} R_{k,q}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha\beta}) \right] \\ &\times e^{-\gamma(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha\beta})^2} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Enfin, le produit de deux harmoniques sphériques $R_{\ell_{\alpha},m_{\alpha}}$ et $R_{\ell_{\beta},m_{\beta}}$ centrées au même point $\vec{r}_{\alpha\beta}$ est une combinaison linéaire d'harmoniques sphériques jusqu'à l'ordre $|\ell_{\alpha} + \ell_{\beta}|$ [16, 179] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \sum_{k=0}^{\ell_{\alpha}+\ell_{\beta}} \sum_{q=-k}^k (cste)_{k,q,k',q'} R_{k,q}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha\beta}) e^{-\gamma(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha\beta})^2} \quad (3.14)$$

Cela entraîne que tout recouvrement de primitives issues de fonctions de base $\chi_{\alpha}, \chi_{\beta}$ d'ordre ℓ_{α} et ℓ_{β} , centrées en $\vec{r}_{\alpha}$ et $\vec{r}_{\beta}$, génère des multipôles primitifs jusqu'à l'ordre $|\ell_{\alpha} + \ell_{\beta}|$ centrés en $\vec{r}_{\alpha\beta}$. Un exemple simple est celui d'une molécule de H_2 avec une fonction de base de type s centrée sur chaque atome. Si on considère que chaque fonction de base est décrite par une seule primitive gaussienne, le produit des deux fonctions de base donne alors une charge primitive -2 centrée entre les deux atomes.

Une densité de charge peut donc se représenter comme une somme de multipôles primitifs situés sur et entre atomes. Pour donner un autre exemple, nous avons calculé et représenté la densité électronique à une dimension générée par les charges primitives de la molécule de N_2O en base aug-cc-pvDz[44]. Nous avons représenté la densité de charges discrète ρ_i générée par ces charges primitives q_i sur des incréments de distance Δx selon :

$$\rho_i(x_i, \Delta x) = \frac{1}{\Delta x} \sum_j q_j \quad (3.15)$$

χ_α	χ_β	$\ell_\alpha + \ell_\beta$	multipôle primitif
s	s	0	q
s	p	1	$q + \mu$
p	p	2	$q + \mu + Q$
s	d	2	$q + \mu + Q$
p	d	3	$q + \mu + Q + O$
d	d	4	$q + \mu + Q + O + H$

TABLE 3.2 – Multipôles primitifs générés par un produit de deux fonctions de bases χ_α et χ_β réduits à une primitive respectivement d'ordre ℓ_α et ℓ_β . q=charge, μ =dipôle, Q=quadripôle, O=octupôle, H=hexadécapôle.

En figure 3.1. Les charges primitives issues des fonctions de bases d'un même atome sont situés sur l'atome en question. Tandis que les charges primitives issues des fonctions de base de deux atomes différents sont entre les atomes. Une base ayant uniquement des fonctions *s* va générer des charges primitives uniquement, une base ayant des fonctions *s* et *p* va générer des multipôles primitifs jusqu'aux quadripôles. Enfin, une base ayant des fonctions *s*, *p* et *d* va générer des multipôles primitifs jusqu'aux hexadécapôles, comme nous l'avons résumé sur le Tableau 3.2.

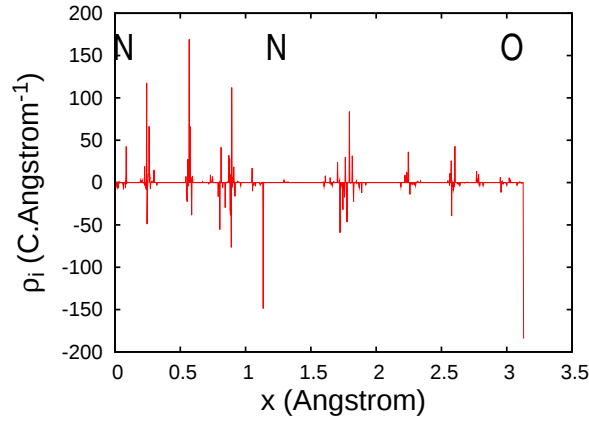


FIGURE 3.1 – Répartition discrète de la densité de charges RHF générée par les charges primitives sur la molécule de N_2O en base aug-cc-pvDz.

La représentation primitive d'une densité de charge est la représentation de référence à toute distribution multipolaire pour une base donnée. Néanmoins l'interaction des multipôles primitifs ne donne pas l'interaction électrostatique abinitio (équation 3.1), ce qui est discuté dans la section suivante.

3.1.4 Convergence de l'interaction multipolaire électrostatique

Si on prenait en compte tous les multipôles primitifs, on se retrouverait alors avec un nombre immense de multipôles d'ordre très élevé. Il faut donc réduire le nombre de multipôles primitifs en les accumulant vers un ou plusieurs sites sur la molécule en question [212]. Cependant, déplacer un multipôle primitif revient à exprimer le potentiel électrostatique qu'il génère par une série de multipôles à des positions différentes de leur position d'origine. Pour illustrer cela, nous prenons comme exemple l'interaction multipolaire de deux charges Q^A et Q^B à une distance L donnée telles que : $Q^A = Q^B = Q_{00} = 1$. L'énergie d'interaction multipolaire entre ces deux charges ne comporte qu'un terme :

$$E_{mtp} = Q_{00}^A T_{00,00} Q_{00}^B = 1 \cdot \frac{1}{L} \cdot 1 \quad (3.16)$$

Si maintenant on représente la charge B à une autre position que celle où elle est réellement, c'est à dire au point $(0, 0, L - c)$ comme sur la figure 3.2, l'interaction s'écrit alors :

$$E_{mtp}^{déplacé} = Q_{00}^A T_{00,00} Q_{00}^B = 1 \cdot \frac{1}{L - c} \cdot 1 \quad (3.17)$$

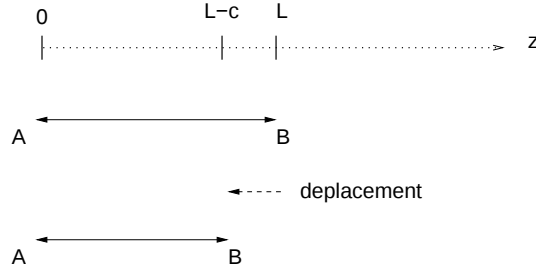


FIGURE 3.2 – Interaction de deux charges en haut à distance native, en bas après avoir déplacé la charge B d'une longueur c sur l'axe z . Nous désignons par A la charge de gauche.

Cependant, nous pouvons retrouver l'énergie d'interaction de l'équation 3.16 si nous corrigeons la charge déplacée Q^B par des multipôles $\tilde{Q}_{\ell m}^B$ d'ordre plus élevé :

$$\tilde{Q}_{\ell m}^B = \int R_{\ell m}(\vec{r} - \vec{c}) \rho(\vec{r}) d^3 r \quad (3.18)$$

Nous pouvons fixer la valeur des composantes m à zéro car nous déplaçons le multipôle B uniquement sur l'axe z :

$$\tilde{Q}_{\ell 0}^B = \int R_{\ell 0}(\vec{r} - \vec{c}) \rho(\vec{r}) d^3 r \quad (3.19)$$

Le théorème d'addition des harmoniques sphériques régulières[24] permet de décomposer une harmonique sphérique régulière $R_{\ell m}(\vec{a} + \vec{b})$ en une somme de produits de deux harmoniques sphériques régulières² :

$$R_{\ell_a + \ell_b, m_a + m_b}(\vec{a} + \vec{b}) = \sum_{\ell_a, m_a} \sum_{\ell_b, m_b} \delta_{\ell_a + \ell_b, \ell_a + \ell_b} (-1)^{\ell_a + \ell_b + m_a + m_b} \quad (3.21)$$

$$\sqrt{\frac{(2(\ell_a + \ell_b) + 1)!}{(2\ell_a)!(2\ell_b)!}} R_{\ell_a, m_a}(\vec{a}) R_{\ell_b, m_b}(\vec{b}) \begin{pmatrix} \ell_a & \ell_b & \ell_a + \ell_b \\ m_a & m_b & m_a + m_b \end{pmatrix}$$

Nous pouvons alors réécrire l'expression du multipôle déplacé comme :

$$\tilde{Q}_{\ell 0}^B = R_{\ell 0}(-\vec{c}) \int R_{00}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3 r \quad (3.22)$$

Qu'on peut réécrire, compte tenu de la définition d'un moment comme :

$$\tilde{Q}_{\ell 0}^B = R_{\ell 0}(-\vec{c}) Q_{00} \quad (3.23)$$

en utilisant les expression $R_{\ell 0}(x, y, z)$ du tableau 3.8 de l'annexe 3.5, avec $R_{\ell 0}(-\vec{c}) = R_{\ell 0}(0, 0, -c)$, nous avons :

$$R_{\ell 0}(-\vec{c}) = (-c)^\ell \quad (3.24)$$

soit :

$$\tilde{Q}_{\ell 0}^B = (-c)^\ell Q_{00} \quad (3.25)$$

Nous pouvons alors recalculer l'interaction avec le multipôle déplacé corrigé par des multipôles supplémentaires jusqu'à un ordre n (cf. eq.3.17) :

$$E_{mtp(n)}^{déplacé} = \sum_{\ell=0}^n Q_{00}^A T_{\ell 0, 00} \tilde{Q}_{\ell 0}^B \quad (3.26)$$

2. Avec le symbole de Wigner [179] :

$$\begin{pmatrix} \ell_a & \ell_b & \ell_a + \ell_b \\ m_a & m_b & -m_a - m_b \end{pmatrix} = (-1)^{\ell_a - \ell_b + m_a + m_b} \delta_{m_a + m_b, m_a + m_b} \sqrt{\frac{(2(\ell_a + \ell_b))!(2\ell_b)!}{(2(\ell_a + \ell_b) + 1)!}} \quad (3.20)$$

$$\sqrt{\begin{pmatrix} \ell_a + \ell_b + m_a + m_b \\ \ell_a + m_a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_a + \ell_b - m_a - m_b \\ \ell_a - m_a \end{pmatrix}}$$

En utilisant l'expression de $T_{\ell 0,00}$ (équation 3.50 de l'annexe 3.5) et l'expression du multipôle déplacé (équation 3.25), l'interaction se réécrit :

$$E_{mtp(n)}^{déplacé} = Q_{00}^A Q_{00}^B \sum_{\ell=0}^n (-c)^\ell P_\ell(\cos\theta) (L-c)^{-\ell-1} \quad (3.27)$$

Comme les deux multipôles sont sur le même axe, qui a pour origine le multipôle A , on a $\theta = 0$, d'où $\cos(\theta)=1$. Or, d'après le tableau 3.8 de l'annexe 3.5, $P_\ell(1)=1$ pour tout ordre ℓ , d'où :

$$E_{mtp(n)}^{déplacé} = \frac{Q_{00}^A Q_{00}^B}{L-c} \sum_{\ell=0}^n \left(\frac{-c}{L-c} \right)^\ell \quad (3.28)$$

Dans le cas où la série de l'équation 3.28 est sommée à l'infini nous trouvons :

$$E_{mtp(\infty)}^{déplacé} = \frac{Q_{00}^A Q_{00}^B}{L-c} \frac{1}{1 - \frac{-c}{L-c}} \quad (3.29)$$

$$= \frac{Q_{00}^A Q_{00}^B}{L-c} \frac{1}{1 + \frac{c}{L-c}} \quad (3.30)$$

$$= \frac{Q_{00}^A Q_{00}^B}{(L-c) + c} \quad (3.31)$$

$$= \frac{Q_{00}^A Q_{00}^B}{L} \quad (3.32)$$

ce qui est justement l'interaction initiale donnée par l'équation 3.16. Cependant, cette sommation infinie ne convergera vers l'interaction initiale que si $\left| \frac{c}{L-c} \right| < 1$, c'est à dire si $c < \frac{L}{2}$, et divergera dans le cas contraire. Nous donnons une représentation graphique de cet effet sur la figure 3.3. Si on fixe la distance $L = 1$, l'interaction initiale (3.16) vaut 1, puis change avec la distance c mais converge vers l'énergie initiale au fur et à mesure qu'on la corrige avec des multipôles d'ordre supérieur dans la limite où le déplacement c est inférieur à $L/2$, c'est à dire 0.5.

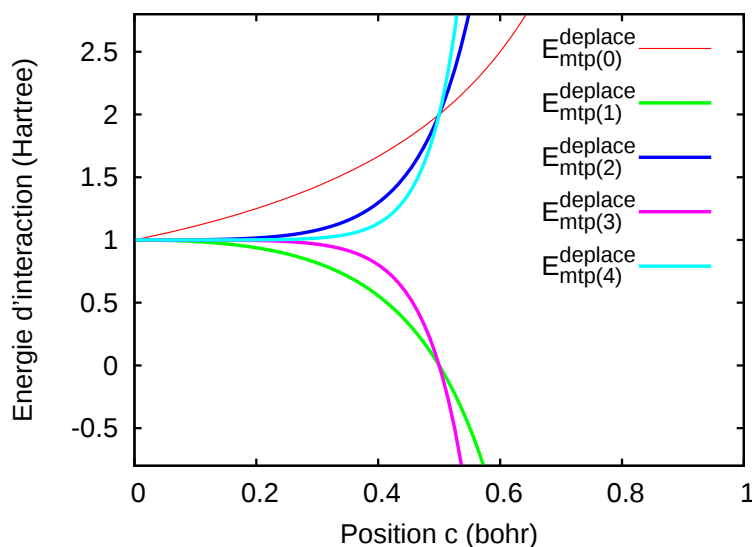


FIGURE 3.3 – Interaction de la charge A avec une charge B déplacée : seule ($E_{mtp(0)}^{déplacé}$), corrigée par un dipôle ($E_{mtp(1)}^{déplacé}$), corrigée par un dipôle et un quadripôle ($E_{mtp(2)}^{déplacé}$), corrigée par un dipôle, un quadripôle et un octupôle ($E_{mtp(3)}^{déplacé}$), corrigée par un dipôle, un quadripôle, un octupôle et un hexadécapôle ($E_{mtp(4)}^{déplacé}$). L'interaction des charges non déplacées est de 1 Hartree.

Donc dans le cas d'une représentation multipolaire réduite, on est amené à calculer l'interaction suffisamment élevé pour faire converger l'interaction vers l'interaction de référence de tous les multipôles primitifs E_{OMM} (OMM pour Overlap Multipole Moment).

3.1.5 Attribution de multipôles sur quelques centres

L'utilisation de multipôles distribués joue un rôle très important dans les simulations de dynamique moléculaire classique. Il s'agit de représenter la densité de charges d'une molécule par des multipôles afin de calculer des interactions électrostatiques intra ou intermoléculaires sur de grands systèmes.

Historiquement, deux modèles de charges atomiques ponctuelles ont été utilisés pour définir l'interaction électrostatique dans les premiers champs de forces³ dans les années 80.

Un premier modèle utilisait des données empiriques comme le potentiel d'ionisation ou l'affinité électronique pour obtenir des charges distribuées à partir de

3. ensemble de potentiels et de paramètres permettant de décrire la structure de l'énergie potentielle d'un système de particules, généralement des atomes

formules basées sur l'électronegativité des atomes d'une molécule[63]. Le deuxième modèle, plus populaire est connu sous le nom de ESP (pour "electrostatic potential"). La méthode ESP recherche les charges distribuées optimales pour reproduire le potentiel électrostatique abinitio sur une grille autour de la molécule en question[171, 23, 34, 11]. La différence entre les différentes méthodes ESP est basée sur la forme de la grille sur laquelle on calcule le potentiel électrostatique. Les charges ESP sont utilisées dans des champs de forces très répandus chez les biochimistes tels que AMBER[131] et CHARMM[26]. Pendant de nombreuses années l'interaction électrostatique a été modélisée par des charges atomiques ponctuelles, jusqu'à ce qu'il ait été montré que des multipôles d'ordre supérieurs sont nécessaires pour reproduire correctement le potentiel électrostatique abinitio[179]. Yoda et al.[208] ont par exemple montré que parmi 6 champs de forces populaires utilisant des charges atomiques ponctuelles, aucun n'est capable à lui seul de prédire la structure repliée correcte pour deux protéines différentes. D'autre part, Misquitta et al. ont montré qu'un modèle multipolaire jusqu'à ordre quadrupolaire est nécessaire pour retrouver la structure d'équilibre correcte de cristaux organiques [187]. Ceci a donné lieu au développement de plusieurs champs de forces à multipôles distribués.

Ángyán et al.[213] ont généralisé les méthodes ESP pour obtenir des multipôles jusqu'à l'ordre hexadécapolaire.

Une méthode différente pour obtenir des multipôles distribués a été proposée par Popelier et al. Cette méthode se base sur la partition de la densité électronique d'une molécule par intégration de bassins topologiques de type AIM (Atoms In Molecules)[8]. La méthode AIM permet de reproduire correctement l'interaction et le potentiel électrostatique abinitio[144], et a été utilisée avec succès en dynamique moléculaire pour simuler la solvation de l'imidazole[120] ou encore de glucides[31] dans l'eau. En dehors de la méthode AIM, Pilmé et al.[133] ont proposé des multipôles issus de l'intégration de bassins topologiques obtenus à partir de la fonction ELF [12] et ont montré que de tels multipôles sont prometteurs pour une application en champs de force, comme ils possèdent de bonnes propriétés de transférabilité d'un fragment vers un système complet.

En partant de la représentation multipolaire primitive, Stone[183] a proposé la méthode "nearest site" de dans laquelle chaque multipôle primitif est déplacé vers le site (atome ou centre d'une liaison chimique) le plus proche. La méthode de Stone permet une convergence rapide vers l'interaction de tous les multipôles primitifs et est utilisée dans les champs de forces EFP [43] et Orient [178]. Le champ de force EFP a été utilisé pour diverses applications telles que l'étude des effets de solvants dans une réaction SN2 [1], l'étude de l'interaction de paires de bases d'ADN[65], ou encore les propriétés de solvation du méthanol dans l'eau[2].

Stone a également proposé une variante de sa méthode nommée GDMA, et

basée sur une intégration numérique sur une grille qui représente la topologie du potentiel électrostatique, dans le cas où les exposants de deux primitives qui génèrent un multipôle primitif sont supérieures à un paramètre[180]. La méthode GDMA permet d'éviter d'obtenir des valeurs de multipôles non physiques dans le cas de bases étendues. Malgré cette précaution, il arrive que des multipôles non physiques peuvent être obtenus avec des bases étendues dans des grands systèmes[9]. Le modèle GDMA est utilisé dans le champ de forces AMOEBA [143] pour représenter des densités de charges moléculaires par des multipôles distribués. AMOEBA a été utilisé par exemple pour caractériser en dynamique moléculaire les propriétés de solvation de lanthanides et d'actinides en milieux aqueux[91].

La méthode de Claverie[197] déplace chaque multipôle primitif vers tous les sites avec un poids inversement proportionnel à la distance à chaque site, et est appliquée dans le champ de forces SIBFA[67]. La méthode de Claverie tend ainsi à homogénéiser la répartition de la densité de charge moléculaire, contrairement à la méthode de Stone. SIBFA a été utilisé par exemple pour caractériser l'interaction entre métalloenzymes à base de zinc avec différents composés biochimiques[158].

Une autre alternative prometteuse suggérée par Wheatley[202] définit des multipôles gaussiens obtenus par la dérivation de la densité de charges générée par une gaussienne sphérique. Une extension de la méthode de Wheatley a également été proposée par Elking et al.[48] à l'aide de fonctions de Slater. Il est à noter que l'interaction de multipôles gaussiens nécessite une formulation différente de celle qu'on utilise dans cette thèse.

En dépit de tous ces modèles multipôlaire, il n'existe pas de modèle idéal[181]. Les modèles de Claverie et Stone peuvent par exemple générer des multipôles non physiques sur dans des grands systèmes et bases étendues. Les modèles AIM et ESP sont globalement stables avec le changement de base, mais prennent beaucoup plus de temps à être générés que les multipôles de Stone ou Claverie. C'est pourquoi nous explorerons dans ce chapitre l'utilisation d'orbitales localisées comme modèle multipolaire.

Multipôles distribués en orbitales localisées

La représentation d'une densité de charge par des multipôles à partir d'orbitales localisées par la méthode de Boys (que nous allons utiliser ici) a été initiée par Lavery et al.[114]. La raison en est que les barycentres des orbitales localisées par la méthode de Boys donnent une correspondance classique avec la localisation d'un électron ou d'une paire d'électrons. Day et al.[43] ont étudié la convergence du potentiel électrostatique des multipôles générés par des orbitales localisées par la méthode de Boys par rapport au potentiel électrostatique *ab initio* à l'ordre octupolaire, et ont critiqué leur utilisation dans un champ de force pour calculer

l'interaction électrostatique. Sagui et al. [162] ont cependant réalisé une étude similaire de potentiel électrostatique jusqu'à l'ordre hexadécapolaire et en ont conclu que des multipôles générés par des orbitales localisées par la méthode de Boys conviennent à une utilisation dans un champ de force. D'un point de vue de dynamique moléculaire classique, Rotenberg et al. [157] ont également pu retrouver avec une bonne précision les propriétés de sels de Molten⁴ dans une simulation de dynamique moléculaire classique à partir d'un champ de forces dont la partie électrostatique a été définie par des charges ESP sur des barycentres d'orbitales de Wannier (équivalente aux orbitales localisées par la méthode de Boys).

L'étude de la convergence de l'interaction électrostatique de multipôles générés par des orbitales localisées par la méthode de Boys sur différents dimères à deux intérêts. Le premier est de savoir dans quelle mesure ces multipôles peuvent être utilisés dans un champ de force comme modèle multipolaire. Le deuxième intérêt est de connaître les propriétés de convergence et divergence de ces multipôles sur différents dimères.

3.2 Construction des multipôles d'orbitales localisées et objectifs de l'étude

Nous montrons ici comment générer un multipôle cartésien d'ordre ijk pour une orbitale localisée occupée a . Nous appliquons cette procédure orbitale par orbitale sur toutes les occupées. Nous générerons et utiliserons ces multipôles dans la suite de ce chapitre. Le développement de la densité électronique d'une orbitale occupée sur une base est (eq. 3.7) :

$$\rho_a(\vec{r}) = 2|\phi_a(\vec{r})|^2 = 2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{a\alpha} c_{a\beta} \chi_{\alpha}(\vec{r}) \chi_{\beta}(\vec{r}) \quad (3.33)$$

Avec un facteur 2 pour compter deux électrons par orbitale occupée, et α et β les fonctions de base sur lesquelles les orbitales sont exprimées. Le moment cartésien à l'origine associé à cette orbitale moléculaire occupée s'écrit :

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{ijk}^a &= \int x^i y^j z^k \rho_a(\vec{r}) d^3r \\ &= 2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{a\alpha} c_{a\beta} \langle \chi_{\alpha} | x^i y^j z^k | \chi_{\beta} \rangle \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^a \langle \chi_{\alpha} | x^i y^j z^k | \chi_{\beta} \rangle \end{aligned} \quad (3.34)$$

4. Liquides ioniques utilisés comme caloporteurs dans l'industrie, comme par exemple NaF, KF, NaCl ou KCl. [157]

Avec $P_{\alpha\beta}^a$ la matrice densité associée à l'orbitale a . Nous déplaçons ensuite le moment $\tilde{Q}_{ijk}^a$ vers le barycentre de l'orbitale a (que nous notons $\vec{r}_a = (x_a, y_a, z_a)$) :

$$\begin{aligned} Q_{ijk}^a &= \int (x - x_a)^i (y - y_a)^j (z - z_a)^k \rho^a(\vec{r}) d^3r \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^a \langle \chi_{\alpha} | (x - x_a)^i (y - y_a)^j (z - z_a)^k | \chi_{\beta} \rangle \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{r=0}^i \sum_{s=0}^j \sum_{t=0}^k \binom{i}{r} \binom{j}{s} \binom{k}{t} (-1)^{r+s+t} (x_a)^r (y_a)^s (z_a)^t \\ &\quad \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^a \langle \chi_{\alpha} | x^{i-r} y^{j-s} z^{k-t} | \chi_{\beta} \rangle \end{aligned} \quad (3.36)$$

Le passage des équations 3.35 à 3.36 se fait à l'aide de la formule du binôme de Newton⁵. La relation 3.36 montre que pour construire le multipôle cartésien d'une orbitale localisée il faut disposer de la matrice densité de l'orbitale, de son barycentre ainsi que des intégrales de moment multipolaire. Nous exprimons ensuite ces moments multipolaires cartésiens en moments sphériques à partir des formules de l'annexe 3.7. Par ailleurs, le moment dipolaire d'un multipôle orbitale par orbitale est toujours nul[114], car positionné sur le barycentre de l'orbitale qui est par définition son centre de charge.

Pour les calculs d'énergies d'interaction, nous travaillerons en base Voisin qui contient au maximum des fonctions de base d . Les multipôles primitifs les plus haut seront les produits de fonctions de base d , soit des hexadécapôles. L'interaction OMM de plus haut ordre sera alors l'interaction hexadécapôle-hexadécapôle. Nous avons expliqué dans la partie précédente que toute représentation multipolaire réduite doit converger vers l'interaction de tous les multipôles primitifs, ou bien diverger. Pour les multipôles générés par des orbitales localisées, nous nous arrêterons à l'ordre qui suffit à montrer une convergence ou divergence de l'interaction. Le tableau 3.3 résume l'ensemble des interactions multipolaires qui existent selon l'ordre multipolaire auquel nous tronquons la série d'interaction.

5. $(x + y)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^{n-k} y^k$

ordre	interactions prises en compte
$E_{mtp}(q)$	$q - q$
$E_{mtp}(Q)$	$E_{mtp}(q) + Q - q + q - Q + Q - Q$
$E_{mtp}(O)$	$E_{mtp}(Q) + O - q + q - O + Q - O + O - Q + O - O$
$E_{mtp}(H)$	$E_{mtp}(H) + H - q + q - H + Q - H + H - Q + O - H + H - O + H - H$
$E_{mtp}(\ell)$	$E_{mtp}(\ell - 1) + q - \ell \text{ poles} + \dots + \ell \text{ poles} - \ell \text{ poles}$

TABLE 3.3 – Interaction des multipôles pris en compte selon l’ordre de troncature. q représente une charge, Q un quadripôle, O un octupôle, H un hexadécapôle.

Nous nous appuyons principalement sur une suite de programmes développés par P. Reinhardt depuis 1996, à Toulouse, Dresde et Paris dans le but de disposer d’un banc d’essai pour développements méthodologiques. Le tableau 3.4 liste les programmes que nous utilisons dans la procédure. Les programmes `ors_mol`, `ors_multi` et `lpmb_mol` existaient déjà avant le début de cette thèse.

nom du code	fonction
<code>ors_mol</code>	Génération d’orbitales SCF canoniques d’une molécule
<code>ors_multi</code>	Construction d’orbitales SCF a priori par IC de monoexcitation dans un dimère & calcul des interactions électrostatiques abinitio
<code>lpmb_mol</code>	Localisation a posteriori par la méthode Boys (entre autres)
<code>interaction_dim</code>	Calcul de l’interaction de multipôles issus des dimères (Annexe 3.6)
<code>interaction_mondim</code>	Calcul de l’interaction de multipôles issus de monomères en base dimère (idem)
<code>orb_monomers_intrac</code>	Calcul de l’interaction de multipôles générés par des orbitales localisées issus de monomères (idem)
<code>spher_multipoles_intrac</code>	Calcul de l’interaction de multipôles primitifs E_{OMM} (idem)

TABLE 3.4 – Nomenclature des codes utilisés dans ce chapitre

Le diagramme 3.4 décrit l’ensemble de la procédure, de la construction des orbitales jusqu’au calcul les énergies d’interactions multipolaires. Nous partons initialement d’une géométrie et d’une base pour les monomères d’une part et pour le dimère d’autre part.

Nous générons les multipôles primitifs jusqu’à l’ordre hexadécapolaire par le code Orient [178] de Stone et al. à partir de fichiers “checkpoint” issus de calculs RHF en base Voisin sur Gaussian98 [58]. Nous calculons ensuite l’énergie d’interaction multipolaire de référence des multipôles primitifs E_{OMM} avec le code `spher_multipoles_intrac`.

Nous calculons ensuite les intégrales monoélectroniques, biélectroniques et les intégrales de moment multipolaire des monomères à partir du code Dalton[77] de Helgaker et al., puis nous réalisons le SCF par le code `ors_mol` pour obtenir des orbitales RHF canoniques. Nous localisons ensuite ces orbitales canoniques par le critère de Boys à partir du code `lpmb_mol`. Les orbitales localisées ainsi

que les intégrales de moment multipolaire permettent de générer les multipôles en orbitales localisées des monomères par l'équation 3.36. Enfin, nous calculons l'énergie d'interaction multipolaire entre les multipôles des monomères avec le code `orb_monomers_intrac`.

Nous utilisons ensuite les orbitales localisées par la méthode de Boys comme guess pour construire (1) les orbitales des monomères en base dimère et (2) les orbitales des dimères à priori par IC de monoexcitation à partir du code `ors_multi`. Les matrices d'IC de monoexcitation sont construites à partir des orbitales guess et des éléments de matrice à l'aide des intégrales monoélectroniques et biélectroniques du dimère comme décrit dans le chapitre 2.

Les orbitales localisées du dimère ainsi que les intégrales de moment multipolaire permettent de générer les multipôles en orbitales localisées (1) des monomères en base dimère, et (2) des dimères (toujours par l'équation 3.36). Nous calculons l'énergie d'interaction multipolaire entre les multipôles (1) des monomères en base dimère et (2) des dimères avec respectivement le code `interaction_mondim` et le code `interaction_dim`. Le code `ors_multi` calcule également l'interaction électrostatique abinitio (1) des monomères (équation 3.1), (2) des monomères en base du dimère, et (3) du dimère à partir des orbitales SCF relaxées du dimère. Nous définirons l'interaction électrostatique relaxée plus tard dans le chapitre.

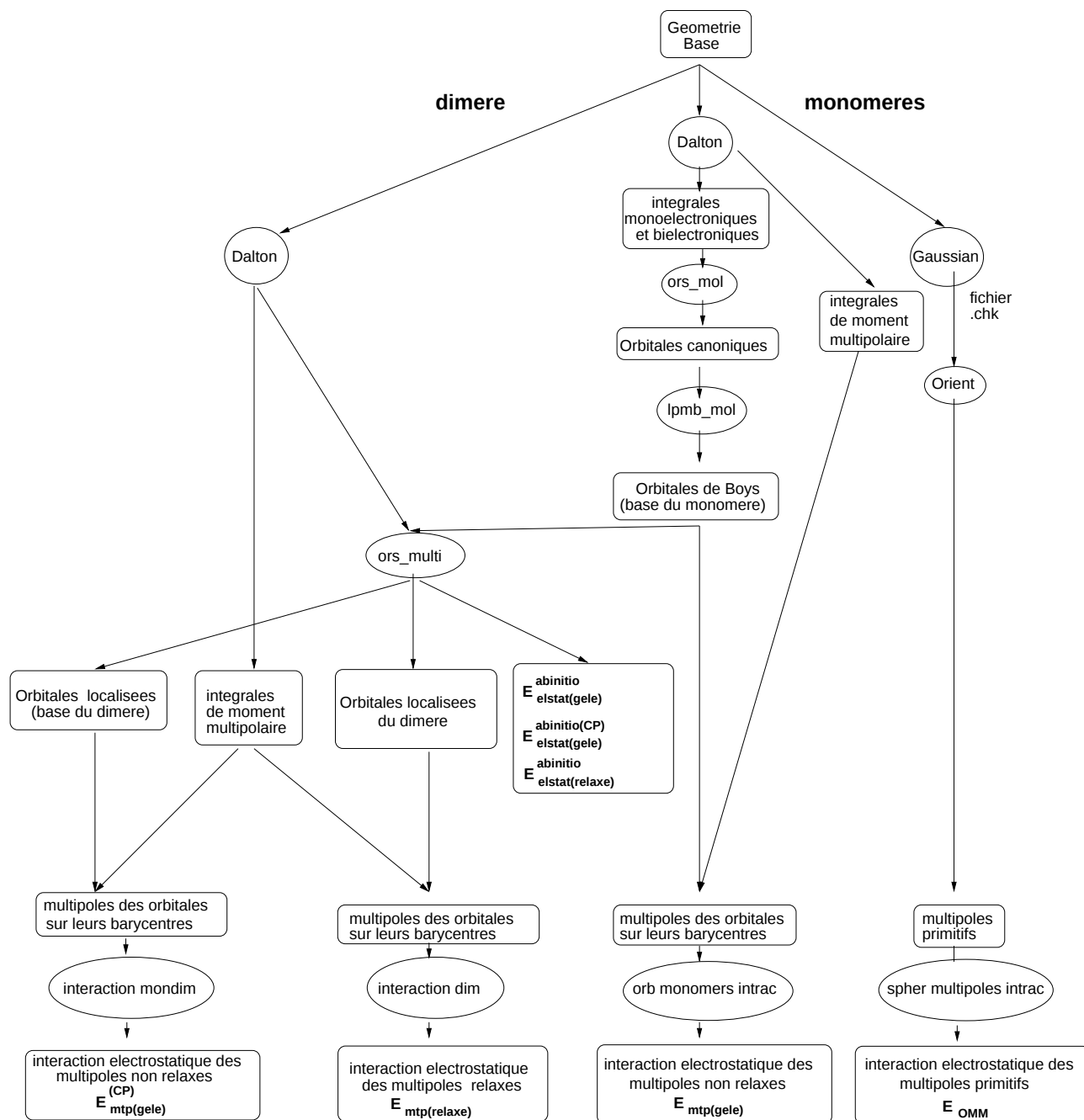


FIGURE 3.4 – Diagramme explicatif sur la procédure de localisation d'orbitales et du calcul des énergies d'interaction électrostatiques abinitio, des multipôles primitifs et des multipôles générés par des orbitales localisées utilisés dans ce chapitre.

3.2.1 Notion d'énergie de pénétration de charge exacte

L'énergie de pénétration de charge est l'énergie manquante à l'interaction multipolaire pour représenter l'interaction électrostatique des densités de charge exactes par des multipôles. En effet, les multipôles étant ponctuels, ils ne peuvent pas reproduire la nature étendue d'une densité de charge. L'énergie de pénétration de charge est de deux types. Le premier est l'énergie de pénétration de charge électron-électron, toujours négative, qui est due à la diminution de la répulsion coulombienne entre deux densités de charge de deux molécules différentes qui s'interpénètrent. Le second est l'énergie de pénétration de charge électron-noyau, toujours positive, qui est due à la diminution de l'attraction électron-noyau du fait de la pénétration des noyaux d'une molécule dans la densité de charge électronique étendue d'une autre molécule[96]. La contribution de pénétration de charge électron-noyau est généralement négligeable devant la contribution électron-électron. L'ordre de grandeur de l'énergie de pénétration de charge peut atteindre 20% de l'interaction électrostatique totale et décroît rapidement avec la distance intermoléculaire[203].

Ainsi, l'énergie d'interaction *abinitio* telle qu'on l'a définie au début du chapitre est la somme de l'interaction de tous les multipôles primitifs (E_{OMM}) plus une énergie de pénétration de charge[132] :

$$E_{elstat(gelé)}^{abinitio} = E_{OMM} + E_{pénétration(gelé)} \quad (3.37)$$

La notation "gelé" pour l'énergie de pénétration de charge signifie que cela concerne les densité de charge gelées, au contraire des densités de charge relaxées que nous étudierons dans la suite. Pour évaluer l'énergie de pénétration de charge, Truhlar et al. [199] ont proposé un modèle qui décrit les électrons de valence de chaque atome des deux premières lignes du tableau périodique par une orbitale de Slater dont l'exposant correspond aux valeurs optimisées par Clementi et Raimondi [37]. Une autre approche qui consiste à moduler les interactions électrostatiques par des fonctions d'atténuations a été proposée par Piquemal et al. [137, 36] avec les rayons de Van Der Waals des atomes en jeu, et par Freitag et al. [56] avec un paramètre optimisé pour reproduire le potentiel électrostatique *abinitio*. D'autre part, Spackman [173] a proposé de calculer l'énergie de pénétration de charge uniquement à partir de la densité promoléculaire, c'est à dire celle des atomes individuels. Enfin, Stone [182] a proposé des combinaisons linéaires de fonctions d'atténuation dépendant de la distance entre les sites multipolaires et de l'orientation relative des multipôles interaction. Une alternative est aussi le calcul de l'interaction électrostatique par des multipôles gaussiens [202, 48] qui prend directement en compte l'énergie de pénétration de charge avec les multipôles. Nous proposerons et évaluerons au cours de ce chapitre une méthode de calcul de l'énergie de pénétration de charge basée sur des orbitales de Slater

représentant une orbitale gaussienne, dont la position et l'étendue sont obtenues par une localisation de Boys.

3.3 Résultats, applications numériques

3.3.1 Influence de l'arbitrarité de la localisation sur la convergence de l'interaction électrostatique

Nous avons décrit au chapitre 2 les deux types d'arbitrarité de la localisation d'orbitales occupées par la méthode de Boys pour la molécule de benzène. Nous étudions ici les propriétés de convergence de l'interaction électrostatique de multipôles pour différentes solutions d'orbitales localisées occupées par la méthode de Boys pour un dimère de benzène :

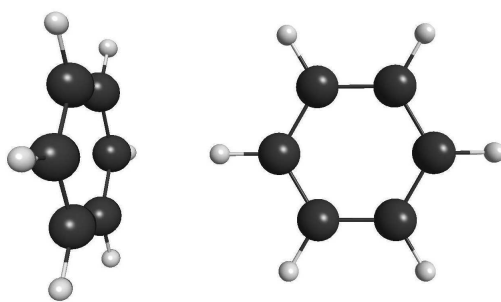


FIGURE 3.5 – Géométrie du dimère de benzène en forme T (issue de [94])

Nous allons étudier les deux types d'arbitrarité de localisation : (1) l'arbitrarité intrinsèque liée aux différentes solutions de localisation des orbitales π du benzène, et (2) l'arbitrarité liée au choix de différents groupes de mélange d'orbitales. Nous réalisons ici la rotation des trois orbitales π comme décrit au chapitre 2. Nous faisons subir une rotation aux trois orbitales π autour de l'axe perpendiculaire au benzène pour différents angles, puis nous générons des multipôles pour toutes les orbitales occupées. Enfin, nous calculons l'énergie d'interaction multipolaire pour chaque angle de rotation et à différentes distances intermoléculaires. Nous travaillons au niveau RHF car l'interaction électrostatique est déjà présente au niveau Hartree-Fock. Nous travaillons avec la base Voisin et avec les coordonnées internes des molécules gelées quand on change la distance intermoléculaire. Nous quantifions la distance intermoléculaire avec le facteur multiplicatif de distance donné dans la référence [94]. Le facteur 1.5 par exemple désigne une distance de 1.5 fois celle de l'équilibre. Compte tenu de l'orientation du dimère de benzène,

il est utile de faire subir des rotations uniquement au benzène qui pointe sur le centre de l'autre⁶. En effet, faire subir des rotations à l'autre benzène⁷ ne change pas la distance entre les multipôles des deux molécules. De plus, après quelques tests nous avons constaté que l'énergie d'interaction multipolaire change de manière négligeable pour des rotations des orbitales π du benzène de gauche. Donc calculons donc uniquement l'énergie d'interaction électrostatique du dimère de benzène pour un angle φ_1 variable (benzène de droite) et l'angle φ_2 fixé à son origine.

Arbitrarité liée au choix des groupes de mélange

Le graphe de gauche de la figure 3.6 représente l'interaction des multipôles générés par des orbitales localisées par la méthode de Boys mélangées en deux groupes et en trois groupes pour le dimère de benzène.

L'interaction des charges $E_{mtp}(q)$ de multipôles issus d'orbitales localisées en deux et trois groupes diffère de 0.5 mH à une distance intermoléculaire proche de l'équilibre. Cette différence est significative compte tenu de l'interaction de référence de -1 mH à la distance d'équilibre.

Pour des facteurs de distance supérieurs à 1.2, l'interaction des multipôles d'ordre supérieurs est équivalente pour les solutions de deux et trois groupes et converge vers l'interaction de référence.

Pour des facteurs de distance intermoléculaire inférieurs à 1.2, l'interaction tronquée aux octupôles $E_{mtp}(O)$ prend la tendance de l'interaction de référence pour trois groupes et une tendance divergente pour deux groupes. Enfin, l'interaction jusqu'aux hexadécapôles $E_{mtp}(H)$ possède la même tendance que l'interaction de référence E_{OMM} pour les deux solutions à deux et trois groupes, avec une meilleure interaction en trois groupes. Ce résultats montrent que la distribution à trois groupes est à privilégier, bien que la distribution à deux groupes paraît plus intuitive en raison de la présence de multipôles hors du plan.

Nous pouvons faire le lien entre nos observations et des calculs de potentiel électrostatique des deux distributions de multipôles d'une molécule de benzène réalisés par Sagui et al.[162]. L'étude de Sagui et al. montre que pour générer un potentiel électrostatique de même symétrie que le potentiel électrostatique abinitio il est nécessaire d'inclure les hexadécapôles pour la distribution à deux groupes de localisation. Tandis que seuls les moments octupolaires sont nécessaires pour la distribution à trois groupes de localisation. Nous traduisons l'observation de Sagui et al. par le fait que pour suivre la tendance de l'interaction de référence il faut inclure l'interaction des hexadécapôles pour deux groupes de localisation et

6. à droite en figure 3.6

7. à gauche en figure 3.6

seulement les octupôles pour trois groupes de localisation.

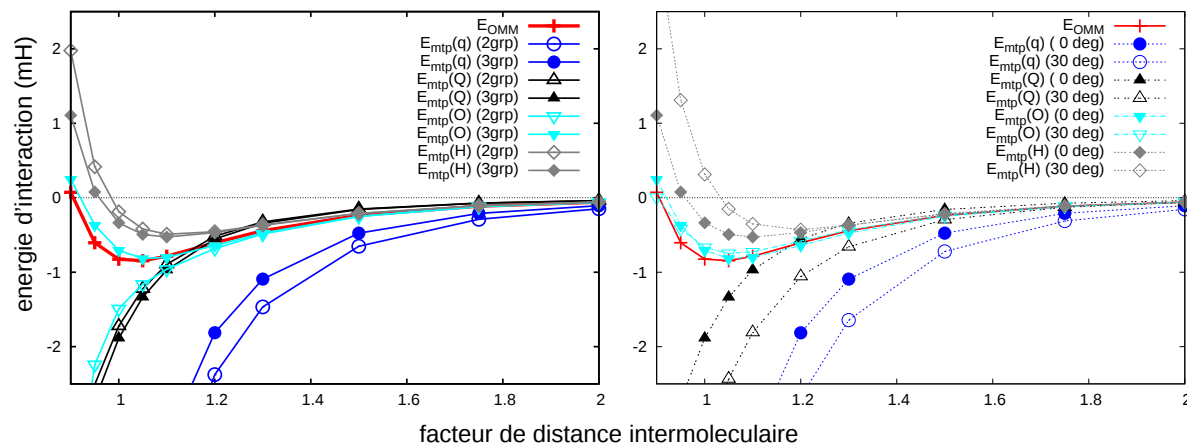


FIGURE 3.6 – Interaction électrostatique des multipôles générés par des orbitales localisées tronquée à différents ordres dans un dimère de benzène (fig. 3.5). (1) à gauche pour deux solutions différentes de localisation intrinsèque et (2) à droite pour des orbitales mélangées en deux (2 grp) et trois groupes (3 grp). Les multipôles ont été extraits d’une fonction d’onde RHF/Voisin. La référence est l’interaction des multipôles primitifs RHF en rouge.

Arbitrarité intrinsèque à un groupe de localisation

Nous venons de voir qu’une distribution de multipôles issus d’une localisation à trois groupes est préférable à celle à deux groupes. A présent, nous évaluons l’arbitrarité intrinsèque présente dans la localisation à 3 groupes, plus précisément au sein du groupe de mélange des trois orbitales π du benzène. Le graphe de droite de la figure 3.6 représente pour un dimère de benzène l’interaction des multipôles générés par des orbitales localisées en trois groupes, où des rotations unitaires sont appliquées au sein du troisième groupe qui contient trois orbitales π comme nous l’avons vu au chapitre 2. La première solution en symboles pleins correspond à aucune rotation, et la seconde en symboles vides correspond à une rotation des trois orbitales π de 30° autour de l’axe perpendiculaire au plan du benzène. Nous avons réalisé des rotations sur le groupe de trois orbitales π à partir des formules 2.18 que nous avons donné en chapitre 2.

Les interactions des multipôles jusqu’aux charges $E_{mtp}(q)$ diffèrent de 0.5 mH entre les solutions à 0 et 30° pour une distance intermoléculaire proche de la distance d’équilibre. Il en est de même pour l’interaction jusqu’aux quadripôles $E_{mtp}(Q)$. Enfin, l’interaction tronquée aux hétéradécapôles $E_{mtp}(H)$ suit la tendance de l’interaction de référence, mais donne également une différence de 0.5

mH entre les deux solutions de localisation. Cette différence de 0.5 mH entre les deux solutions de localisation est significative compte tenu de la valeur de l'interaction de référence à la distance d'équilibre (-1 mH).

La différence entre l'interaction donnée par les deux solutions s'estompe si l'interaction est tronquée aux octupôles $E_{mtp}(O)$. De plus, l'interaction tronquée aux octupôles prend la tendance de l'interaction de référence.

Enfin, l'interaction des multipôles pour la solution correspondant à l'angle de 0° est toujours plus proche de la référence que l'interaction des multipôles pour la correspondant à l'angle de 30° .

3.3.2 Convergence de l'interaction électrostatique de distributions multipolaires en orbitales localisées

Nous étudions dans cette partie la convergence de l'interaction des multipôles générés par des orbitales localisées par rapport à l'interaction de tous les multipôles primitifs sur différents dimères. Nous représentons donc la différence entre l'interaction des multipôles des monomères tronquée à différents ordres de l'interaction de tous les multipôles primitifs pour des dimères à liaison hydrogène en figure 3.7, des dimères dispersifs en figure 3.9 et enfin des dimères à interaction mixte en figure 3.8 tirés du test S22[94]. Bien que nous pouvons théoriquement calculer les interactions électrostatiques à un ordre infini, nous représentons les interactions uniquement à un ordre suffisant pour voir si il existe une convergence ou une divergence de l'interaction électrostatique pour une raison de clarté. Nous calculons et représentons l'interaction des multipôles primitifs dans un cadre à part pour évaluer si l'erreur sur l'interaction multipolaire en orbitales localisées est significative. Nous représentons de même une double flèche à la distance d'équilibre, qui signifie une zone d'énergie où l'interaction des multipôles générés par des orbitales localisées vaut $\pm 10\%$ de l'interaction E_{OMM} . Pour se représenter le $\pm 10\%$ de l'interaction E_{OMM} sur les autres distances, il suffit de relier l'extrémité de cette double flèche au facteur de distance intermoléculaire de 2, où les interactions multipolaires convergent systématiquement. Comme nous avons montré dans la section précédente que l'interaction électrostatique de distributions de multipôles localisées en trois groupes converge mieux vers l'interaction de référence pour le benzène, nous utiliserons systématiquement une distribution a trois groupes pour chaque molécule de benzène dans cette partie. Nous considérons qu'il y a divergence de l'interaction lorsque l'interaction d'un ordre $n + 1$ est moins proche de l'interaction de référence que l'interaction d'un ordre n .

La figure 3.7 montre l'interaction pour les dimères à liaison hydrogène. L'interaction multipolaire de référence se situe entre -7 et -10 mH à la distance d'équili-

bre pour le dimère d'eau et d'ammoniac, et entre -30 et -40 mH pour les dimères d'acide formique et de formamide. Pour ces dimères, l'interaction multipolaire diverge à partir d'un facteur de distance entre 1.2 et 1.5, sauf pour le dimère d'eau où l'interaction converge encore à la distance d'équilibre. Tronquer l'interaction des multipôles en orbitales localisées aux hétéradécapôles permet d'obtenir pour ces dimères une erreur de moins de 10% sur l'interaction de référence à la distance d'équilibre, sauf pour le dimère d'acide formique.

La figure 3.8 montre l'interaction pour les dimères "mixtes", c'est à dire une molécule de moment dipolaire permanent et une de moment dipolaire non permanent (sauf pour le benzène-méthane). L'interaction multipolaire de référence se situe entre -0.7 et -5 mH à la distance d'équilibre pour les quatre dimères de benzène-eau, méthane, ammoniac et cyanure d'hydrogène. Pour ces dimères, l'interaction multipolaire a la même tendance. L'interaction multipolaire diverge à partir d'un facteur de distance entre 1.5 et 1.7. Tronquer l'interaction des multipôles en orbitales localisées aux octupôles permet d'obtenir pour ces dimères une erreur inférieure à 10% de l'interaction de référence à la distance d'équilibre, sauf pour le dimère de benzène-eau et benzène-méthane.

La figure 3.9 montre l'interaction pour les dimères dispersifs, c'est à dire deux molécules à moment dipolaire non permanent. L'interaction multipolaire de référence se situe entre +0.03 et -3 mH à la distance d'équilibre pour les dimères de benzène, méthane, éthène et éthène-éthyne. L'éthène-éthyne est un dimère à interaction mixte dans le sens où un atome d'hydrogène de l'éthyne pointe sur les orbitales π de l'éthène. L'interaction multipolaire diverge à partir d'un facteur de distance entre 1.5 et 1.7, sauf pour le dimère d'éthène-éthyne qui converge à la distance d'équilibre si on augmente suffisamment l'ordre de l'interaction. Tronquer l'interaction des multipôles en orbitales localisées aux octupôles permet d'obtenir pour ces dimères une erreur de moins de 10% sur l'interaction de référence à la distance d'équilibre, sauf pour le dimère de méthane.

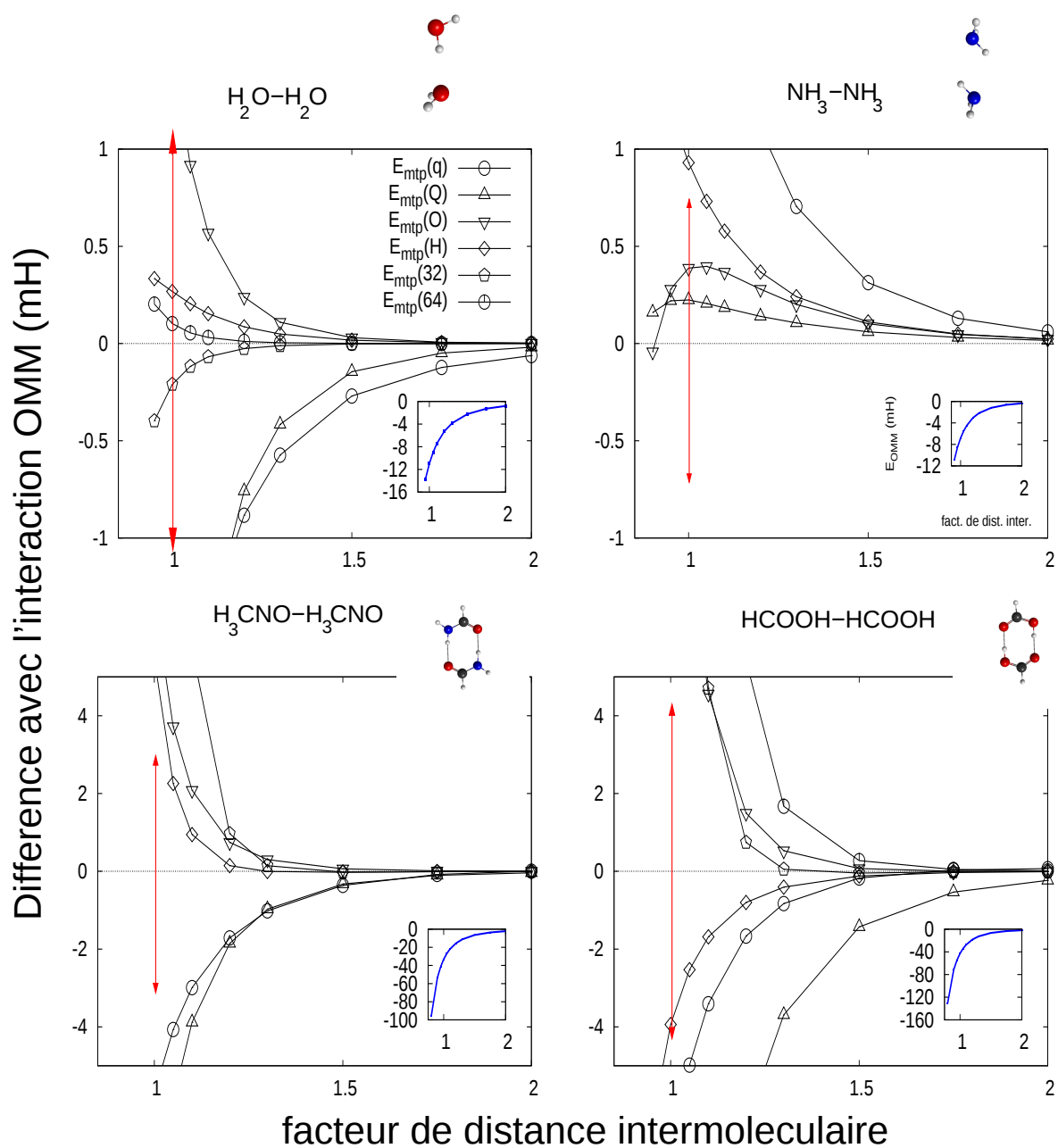


FIGURE 3.7 – Différence entre l'interaction électrostatique des multipôles primitifs et l'interaction électrostatique des multipôles générés par des orbitales localisées des monomères tronquée à différents ordres et sur différentes distances intermoléculaires. Tous les multipôles ont été extraits d'une fonction d'onde RHF/Voisin. L'encadré montre l'interaction des multipôles primitifs qui est l'interaction de référence. La double flèche représente $\pm 10\%$ de l'interaction des multipôles primitifs.

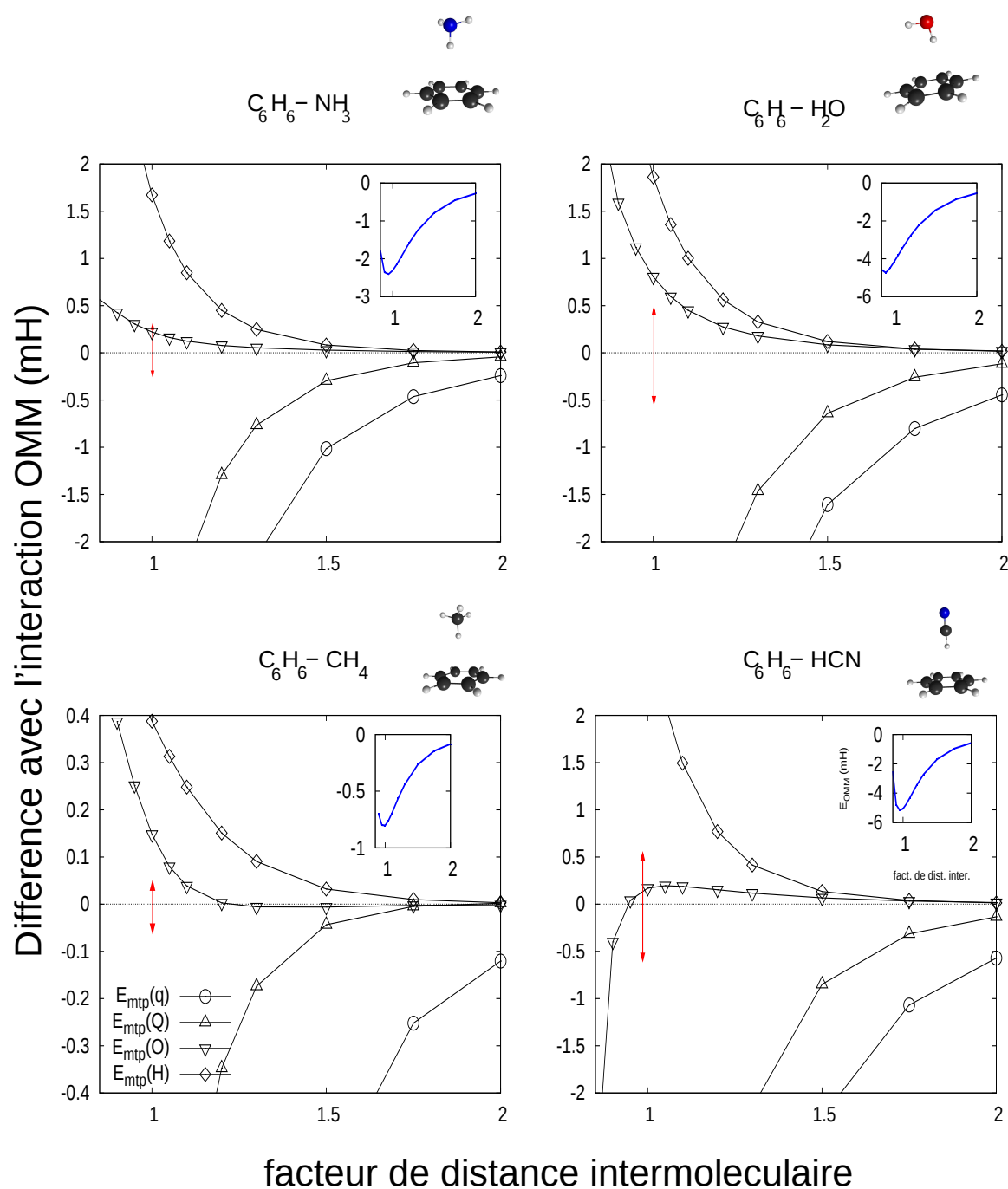


FIGURE 3.8 – Différence entre l'interaction électrostatique des multipôles primitifs et l'interaction électrostatique des multipôles générés par des orbitales localisées des monomères tronquée à différents ordres et sur différentes distances intermoléculaires. Tous les multipôles ont été extraits d'une fonction d'onde RHF/Voisin. L'encadré montre l'interaction des multipôles primitifs qui est l'interaction de référence. La double flèche représente $\pm 10\%$ de l'interaction des multipôles primitifs.

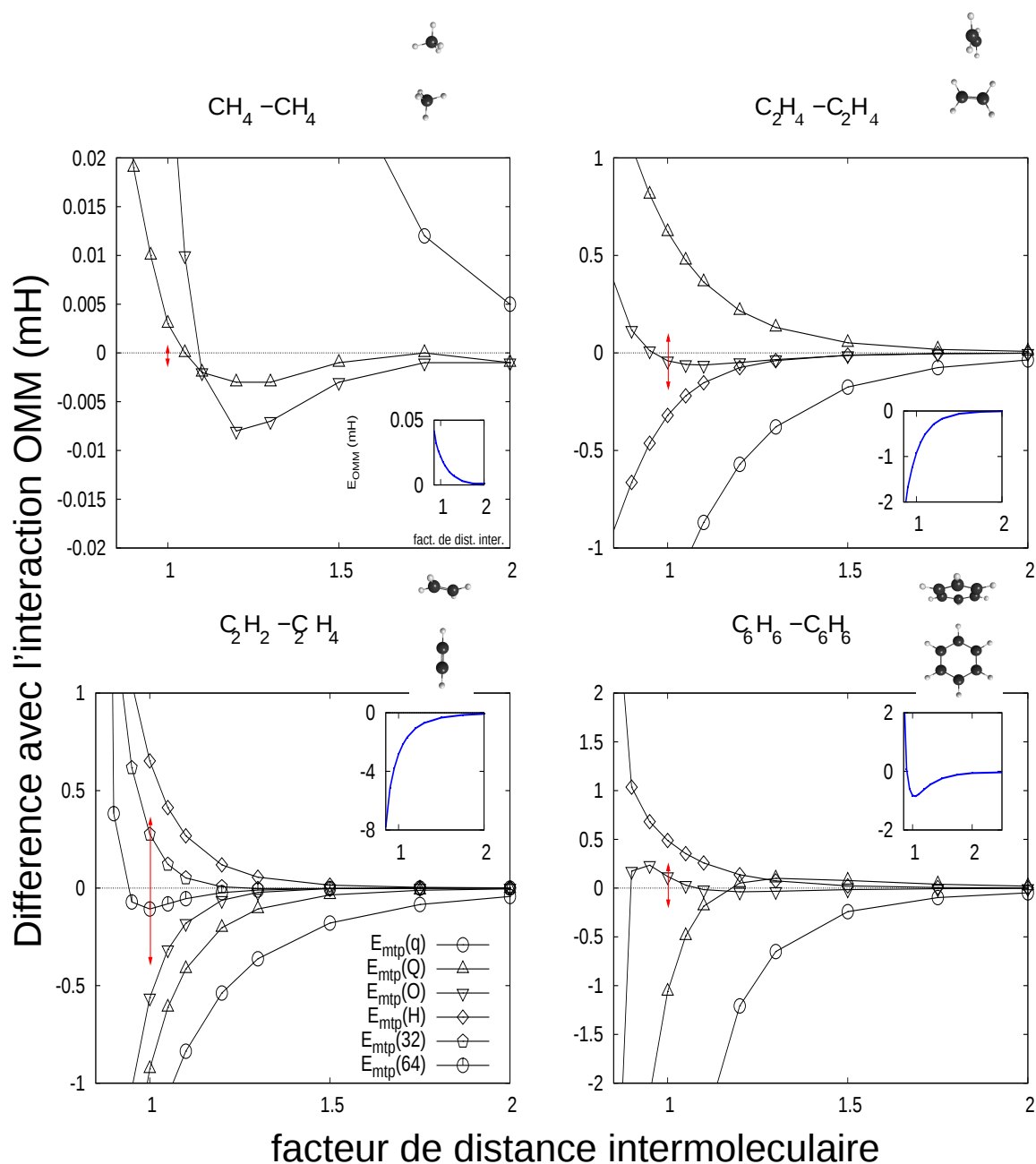


FIGURE 3.9 – Différence entre l'interaction électrostatique des multipôles primitifs et l'interaction électrostatique des multipôles générés par des orbitales localisées des monomères tronquée à différents ordres et sur différentes distances intermoléculaires. Tous les multipôles ont été extraits d'une fonction d'onde RHF/Voisin. L'encadré montre l'interaction des multipôles primitifs qui est l'interaction de référence. La double flèche représente $\pm 10\%$ de l'interaction des multipôles primitifs.

3.3.3 Énergie de pénétration de charge en orbitales de Slater à étendue d'orbitales localisées

Pour évaluer l'interaction électrostatique abinitio (équation 3.1), il est nécessaire d'ajouter à l'interaction multipolaire une énergie de pénétration de charge comme nous l'avons vu en section 3.2.1. L'idée d'exploiter les orbitales localisées pour modéliser une énergie de pénétration de charge a été testée. En effet, Kairys et al. [96] ont proposé d'imposer que le recouvrement de deux orbitales localisées par la méthode d'Edmiston-Ruedenberg soit équivalent au recouvrement de deux orbitales gaussiennes sphériques centrées sur les barycentres des orbitales localisées. Ainsi dans leur modèle, l'énergie de pénétration de charge prend l'expression simple de la somme des énergies de pénétration de charge entre chaque paire d'orbitale gaussienne. Dans cette partie, nous proposons plutôt d'imposer que l'étendue d'une orbitale localisée par la méthode de Boys équivaut à l'étendue d'une orbitale de Slater $1s$ $\chi^{Slater}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{(\alpha^s)^3}{\pi}} e^{-\alpha^s \vec{r}}$ centrée sur le barycentre de l'orbitale localisée, soit :

$$\langle r^2 \rangle_{Slater1s} = \langle r^2 \rangle_{OrbitaleBoys} \quad (3.38)$$

Nous évaluons numériquement l'étendue de l'orbitale de Boys $\langle r^2 \rangle_{OrbitaleBoys}$ (équation 2.13). L'étendue d'une orbitale de Slater peut s'exprimer sous forme analytique comme [206] :

$$\langle r^2 \rangle_{Slater1s} = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{(-\alpha^s r)} r^2 e^{(-\alpha^s r)} r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi = \frac{3}{(\alpha^s)^2} \quad (3.39)$$

Puis nous déduisons l'exposant de l'orbitale de Slater équivalente à une orbitale localisée par la méthode de Boys :

$$\alpha^s = \sqrt{\frac{3}{\langle r^2 \rangle_{OrbitaleBoys}}} \quad (3.40)$$

Nous pouvons alors obtenir l'expression de l'énergie de pénétration de charge entre deux orbitales de Slater si on soustrait l'interaction coulombienne d'une intégrale biélectronique entre deux orbitales de Slater $1s$ de manière analytique. Nous pouvons alors écrire l'énergie de pénétration de charge entre deux orbitales de Slaters $1s$ i et j [93] :

$$E_{\text{pénétration}(ij)} = (ii|jj) - \frac{1}{R_{ij}} \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\alpha_i^s + \alpha_j^s}{8} \left[\left(-\frac{1}{4t^2} - \frac{3}{4t} - \frac{1}{2} + \frac{t}{2} + \frac{3t^2}{4} + \frac{t^3}{4} \right) e^{(-2\alpha_j^s R_{ij})} \right] \\ &+ \frac{\alpha_i^s + \alpha_j^s}{8} \left[\left(\frac{-1}{4t^2} + \frac{3}{4t} - \frac{1}{2} - \frac{t}{2} + \frac{3t^2}{4} - \frac{t^3}{4} \right) e^{(-2\alpha_i^s R_{ij})} \right] \\ &+ \frac{1}{8R_{ij}} \left[\left(\frac{1}{4t^3} - \frac{9}{4t} - 4 - \frac{9t}{4} + \frac{t^3}{4} \right) e^{(-2\alpha_j^s R_{ij})} \right] \\ &+ \frac{1}{8R_{ij}} \left[\left(\frac{-1}{4t^3} + \frac{9}{4t} - 4 + \frac{9t}{4} - \frac{t^3}{4} \right) e^{(-2\alpha_i^s R_{ij})} \right] \end{aligned} \quad (3.42)$$

avec R_{ij} la distance entre les barycentres des orbitales i et j , α_i^s et α_j^s leurs exposants en orbitales de Slater et :

$$t = \frac{\alpha_i^s - \alpha_j^s}{\alpha_i^s + \alpha_j^s}$$

Nous avons vérifié avec le logiciel en orbitales de Slater SMILES [52] que la formule donnée par l'intégrale biélectronique précédente est correcte. L'énergie de pénétration totale est alors la somme sur chaque paire :

$$E_{\text{pénétration}} = \sum_i \sum_{j>i} E_{\text{pénétration}(ij)} \quad (3.43)$$

L'interaction $\frac{1}{R_{ij}}$ est l'approximation multipolaire de deux fonctions 1s, c'est à dire deux charges.

Pour tester ce modèle d'énergie de pénétration de charge, nous utilisons comme système test un ensemble de 10 structures d'un dimère d'eau représentés en figure 3.10. Van Duijneveldt et al. [196] et Smith et al.[172] ont sélectionné ces 10 structures qui représentent des points stationnaires de la surface d'énergie potentielle du dimère d'eau au niveau MP2. L'objectif d'une étude sur ces 10 structures est l'exploration des effets de recouvrement à courte distance. L'anisotropie des effets à courte distance sont tous passés en revue, car parmi ces orientations, il existe des minimums, des points selle et des points stationnaires d'ordre supérieurs. Ces 10 structures montrent en effet des contacts O-H...O ouverts, cycliques, bifurqués, et à liaisons hydrogène multiples. Les structures 2, 4, et 9, qui sont des points selle sur la surface, représentent le processus dynamique d'un changement de structure, que ce soit dans un dimère ou dans un cluster de plusieurs molécules d'eau.

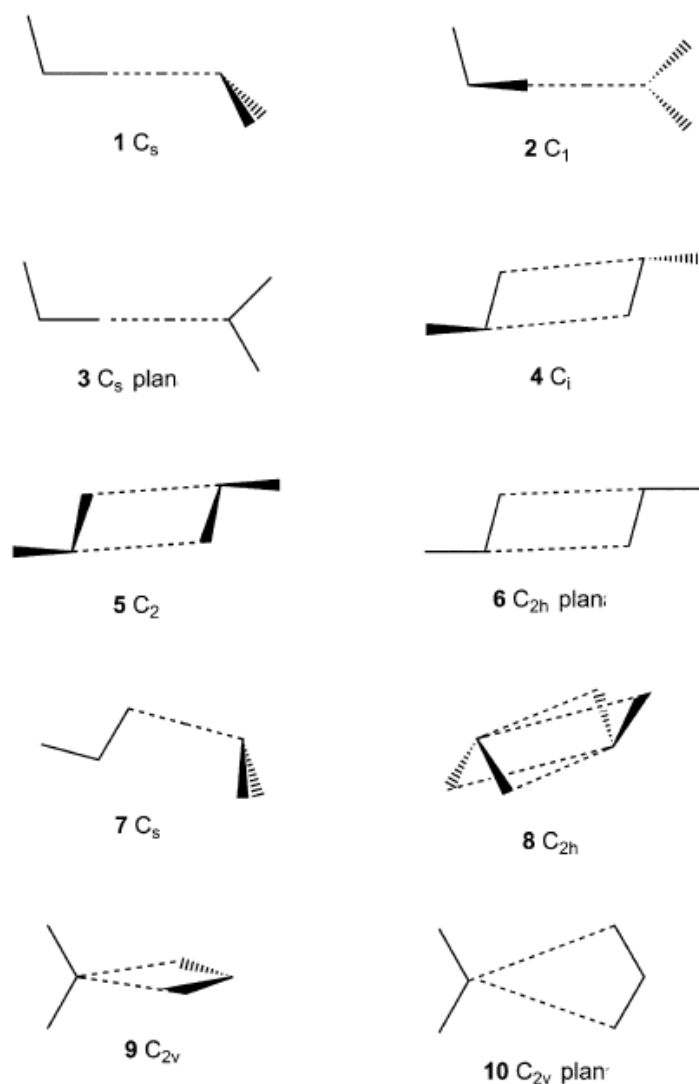


FIGURE 3.10 – Orientation mutuelle des 10 dimères d'eau utilisés dans ce chapitre, d'après [196]. Les lignes en pointillé représentent les liaisons hydrogène.

La figure 3.11 représente l'interaction des multipôles générés par des orbitales localisées par la méthode de Boys pour les dix orientations mutuelles différentes du dimère d'eau. Pour les orientations 2, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 l'interaction des multipôles jusqu'aux hexadécapôles suffit à converger vers l'interaction des multipôles primitifs comme le montre la figure 3.11. Pour les autres orientations, l'ajout de l'interaction de multipôles supérieurs aux hexadécapôles permet de faire converger l'interaction des multipôles générés par des orbitales localisées vers l'interaction des multipôles primitifs. Les propriétés de convergence des multipôles générés par

des orbitales localisées diffèrent selon l'orientation mutuelle des deux molécules. Enfin, l'énergie de pénétration de charge "exacte" est une interaction qui dépend aussi de l'orientation mutuelle des deux molécules comme sa valeur diffère selon les orientations.

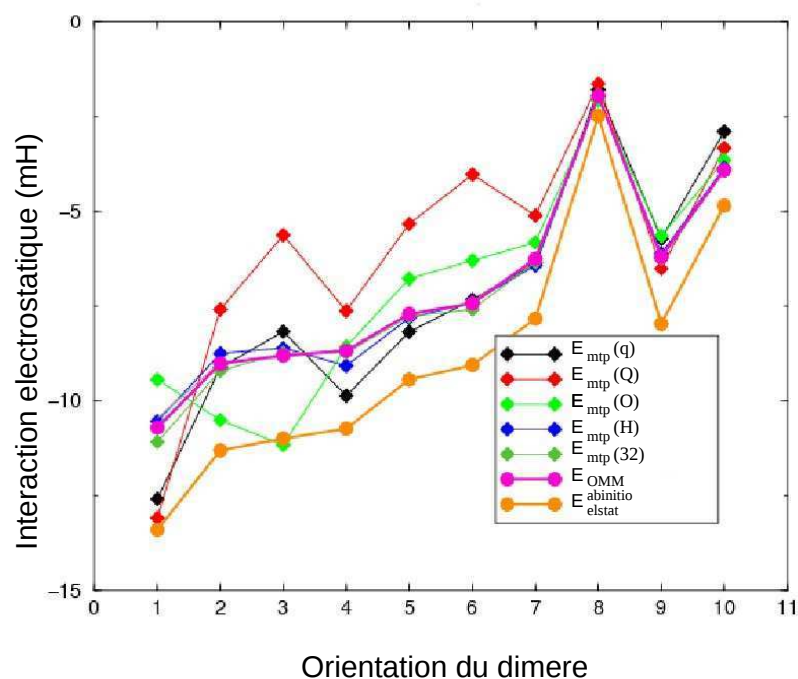


FIGURE 3.11 – Interaction électrostatique abinitio (RHF/aug-cc-pvdz), des multipôles primitifs, et des multipôles en orbitales localisées de Boys pour un dimère d'eau sur 10 orientations mutuelles différentes. L'interaction électrostatique abinitio est représentée en orange. L'interaction de référence est l'interaction des multipôles primitifs en rose.

Comme nous avons vu que l'interaction des multipôles générés par des orbitales localisées converge vers celle des multipôles primitifs pour l'interaction jusqu'aux hexadécapôles, nous ne représentons en figure 3.12 que cette interaction et en plus l'énergie de pénétration de charge obtenue par notre modèle.

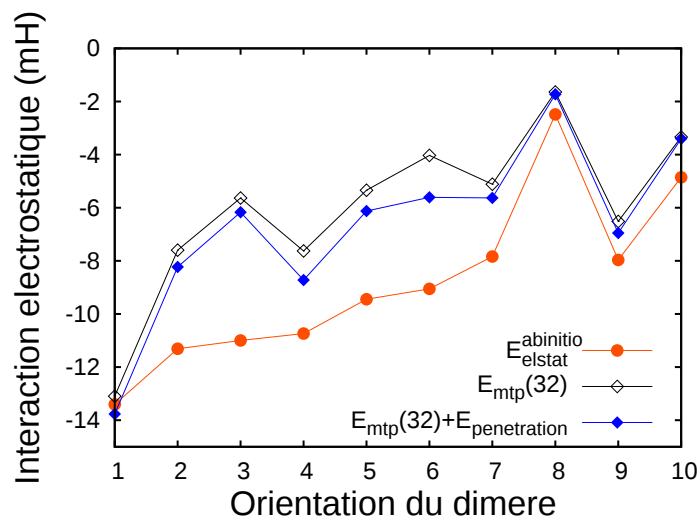


FIGURE 3.12 – Interaction électrostatique abinitio (RHF/aug-cc-pvdz), et des multipôles générés par des orbitales localisées par la méthode de Boys pour un dimère d'eau sur 10 orientations mutuelles différentes avec l'ajout de l'énergie de pénétration de charge par notre modèle. L'interaction électrostatique abinitio est représentée en orange.

Le tableau 3.5 représente les étendues des orbitales de Boys des molécules d'eau ainsi que les exposants des orbitales de Slater qui y sont associées. L'étendue de la première orbitale est réduite car il s'agit de l'orbitale de coeur, les deux suivantes sont plus élevées car elles représentent les σ_{O-H} et les deux dernières représentent les paires libres de l'atome d'oxygène, avec une étendue légèrement supérieure à celle des σ_{O-H} . Notre modèle ne permet de récupérer au maximum que 30% (pour l'orientation 6) de l'énergie de pénétration de charge exacte. Cependant l'énergie de pénétration de charge calculée par notre modèle est différente selon les différentes orientations, ce qui est une propriété de l'énergie de pénétration de charge exacte.

orbitale localisée i	étendue $\langle r_i^2 \rangle (bohr)$	exposant α_i^s
coeur(O)	0.057	7.226
$\sigma_{O-H}(1)$	1.724	1.319
$\sigma_{O-H}(2)$	1.724	1.319
paire libre O (1)	1.889	1.260
paire libre O (2)	1.889	1.260

TABLE 3.5 – Étendues et exposants des orbitales de Slater équivalentes aux orbitales localisées de Boys pour les 5 orbitales occupées d’une molécule d’eau utilisées dans notre modèle.

3.3.4 Multipôles générés par des orbitales localisées et molécules flexibles

Si nous définissons des multipôles sur une molécule, ils représentent alors sa densité de charges pour la conformation de la molécule. Comme la conformation de la molécule change fréquemment au cours d’une simulation de dynamique moléculaire, la densité de charge change aussi de manière locale. Ainsi, si les multipôles de la conformation initiale sont utilisés sur la nouvelle conformation alors il y aura une erreur dans cette description de la densité de charge. Dans une molécule flexible, un changement de conformation est typiquement une rotation interne autour d’un angle dièdre. Comme il n’est pas rentable de régénérer des multipôles à chaque changement de conformation, plusieurs méthodes ont été envisagées dans la littérature pour avoir des multipôles adaptés à plusieurs conformations.

Meuwly et al.[107] ont proposé de prendre toutes les conformations possibles d’une molécule flexible, et pour chaque conformation d’obtenir une fonction d’onde et d’en extraire des multipôles. Les multipôles finaux sont ensuite une valeur moyenne des multipôles obtenus pour chaque conformation possible. Koch et al.[104] ont proposé de définir des multipôles non pas constants, mais qui varient comme des fonctions sinusoïdales des angles de rotation dièdres. Enfin, Darley et al. [40] ont proposé de corriger la dépendance des moments multipolaires AIM à partir d’un algorithme de machine learning. Nous étudierons dans la suite la dépendance à la conformation de multipôles générés par des orbitales localisées.

Nous comparons dans cette section le potentiel électrostatique de multipôles générés par des orbitales localisées obtenu sur différentes conformations de l’acroléine par rotation autour de son angle dièdre central comme le montre la figure 3.13. L’acroléine est considérée comme une molécule “benchmark” pour tester la performance d’une distribution multipolaire à la conformation d’une molécule[107],[104]. En effet, pour la conformation native l’atome d’oxygène de l’acroléine a pour plus

proche voisin non lié un atome d'hydrogène. Tandis que pour la conformation à 180° , l'atome d'oxygène de l'acroléine a pour plus proche voisin non lié un groupe CH_2 .

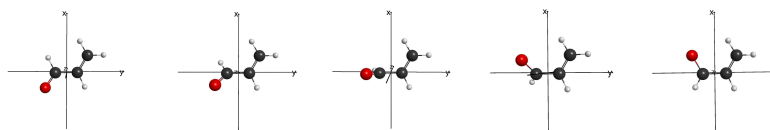


FIGURE 3.13 – Molécule d'acroléine, qui peut changer de conformation par rotation autour de son angle dièdre (de gauche à droite : natif, pour des angles de torsion de 45, 90, 135 et 180°)

Pour chaque angle de torsion, nous générons d'une part des multipôles en orbitales localisées, et d'autre part, nous faisons subir une rotation aux multipôles de la conformation initiale selon l'angle de torsion. L'annexe 3.8 contient les équations relatives à la rotation d'un moment quadripolaire, les charges restant fixes sous rotation, et les moments dipolaires n'existant pas pour des multipôles générés par des orbitales localisées. Nous évaluons ensuite le potentiel électrostatique (1) *abinitio*, (2) des multipôles pour chaque angle de torsion, et (3) des multipôles ayant subi une rotation sur des grilles générées avec le code Opep[213] avec les paramètres par défaut (début de grille à 3 fois le rayon de Van Der Waals des atomes, pas de 0.5 Angström, 5000 points).

Le tableau 3.6 montre pour plusieurs conformations de la molécule d'acroléine la valeur moyenne et l'écart type sur toute la grille de la différence entre le potentiel électrostatique *abinitio* et le potentiel électrostatique calculé (1) à partir des multipôles d'une conformation (2) à partir des multipôles de la conformation initiale après avoir subi une rotation d'angle dièdre autour de l'axe C-C central.

Potentiers électrostatiques	Moyenne sur toute la grille (mH)
$ V_{abinitio}(0^\circ) $	8.29 ± 5.60
$ V_{abinitio}(45^\circ) - V_{mtp}(45^\circ) $	0.48 ± 0.43
$ V_{abinitio}(45^\circ) - V_{mtp}(0^\circ \rightarrow 45^\circ) $	0.95 ± 0.70
$ V_{abinitio}(90^\circ) - V_{mtp}(90^\circ) $	0.41 ± 0.41
$ V_{abinitio}(90^\circ) - V_{mtp}(0^\circ \rightarrow 90^\circ) $	1.29 ± 0.91
$ V_{abinitio}(135^\circ) - V_{mtp}(135^\circ) $	0.47 ± 0.46
$ V_{abinitio}(135^\circ) - V_{mtp}(0^\circ \rightarrow 135^\circ) $	1.30 ± 0.97
$ V_{abinitio}(180^\circ) - V_{mtp}(180^\circ) $	0.50 ± 0.49
$ V_{abinitio}(180^\circ) - V_{mtp}(0^\circ \rightarrow 180^\circ) $	1.83 ± 1.20

TABLE 3.6 – Valeur moyenne et écart-type (en milliHartrees) sur toute la grille de la différence entre le potentiel électrostatique abinitio et le potentiel électrostatique calculé (1) à partir des multipôles d’une conformation (2) à partir des multipôles de la conformation initiale après avoir subi une rotation autour de l’angle dièdre l’axe C-C central.

La différence entre le potentiel électrostatique abinitio et le potentiel électrostatique multipolaire avec des multipôles régénérés à chaque conformation est d’environ 0.5 mH. Cependant, la différence du potentiel électrostatique généré par des multipôles qui ont subi une rotation à partir de la conformation initiale est de plus en plus grande. En effet, cette différence est de 0.95 mH au lieu de 0.5 mH pour un angle de 45° , puis passe à 1.30 mH pour 90° et 135° et enfin augmente à 1.83 mH de différence pour 180° .

Les différences s’expliquent par (1) le fait que les barycentres des orbitales localisées de Boys sont à des positions différentes selon qu’ils sont générés à partir d’une certaine conformation ou bien qu’ils subissent juste une rotation dièdre autour de l’axe C-C central à partir de la conformation initiale, (2) le fait que les valeurs des moments quadripolaires natifs et ayant subi une rotation ont une valeur différente.

Le changement d’angle dièdre n’est pas le seul paramètre qui peut changer la géométrie dans une molécule flexible au cours d’une simulation de dynamique moléculaire. Les longueurs de liaisons peuvent changer aussi, ce qui engendre également des erreurs si la valeur des multipôles reste fixe. Ce genre d’erreur affecte plus précisément les spectres infrarouges simulés[142]. Nous n’étudierons pas ce problème dans cette thèse.

3.3.5 Représentation multipolaire d'une densité de charge relaxée et d'interaction électrostatique relaxée

Nous avons expliqué au chapitre 1 qu'une énergie d'interaction intermoléculaire peut se décomposer en quatre parties⁸. Cependant aucune de ces quatre parties de l'énergie d'interaction intermoléculaire n'est observable. Seule l'énergie d'interaction totale du système est observable. Ainsi toute décomposition de l'énergie d'interaction est arbitraire, tant que la somme des contributions donne l'énergie d'interaction totale. Tout comme nous pouvons définir une interaction électrostatique des densités de charge gelée (équation 3.1), nous pouvons définir de même une interaction électrostatique de densités de charge relaxée, c'est à dire qui sont autorisées à se déformer sous l'influence réciproque. En effet, la relaxation modifie les orbitales, et donc les propriétés monoélectroniques. Les orbitales relaxées modifient alors l'interaction électrostatique entre monomères, attractive selon le principe de l'induction.

Pour obtenir l'expression de l'interaction électrostatique relaxée, nous décomposons l'énergie d'interaction comme :

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= E_{AB} - E_A - E_B \\
 &= \left(\tilde{T}_A + \tilde{T}_B + \tilde{V}_{n_A e_A} + \tilde{V}_{n_B e_B} + \tilde{V}_{n_A e_B} + \tilde{V}_{n_B e_A} + \tilde{V}_{e_A e_A} + \tilde{V}_{e_B e_B} \right. \\
 &\quad \left. + \tilde{V}_{e_A e_B} + V_{n_A n_A} + V_{n_B n_B} + V_{n_A n_B} \right) \\
 &\quad - (T_A + V_{n_A e_A} + V_{e_A e_A} + V_{n_A n_A}) \\
 &\quad - (T_B + V_{n_B e_B} + V_{e_B e_B} + V_{n_B n_B}) \\
 &= (\tilde{T}_A - T_A) + (\tilde{T}_B - T_B) + (\tilde{V}_{n_A e_A} - V_{n_A e_A}) + (\tilde{V}_{n_B e_B} - V_{n_B e_B}) \\
 &\quad + (\tilde{V}_{e_A e_A} - V_{e_A e_A}) + (\tilde{V}_{e_B e_B} - V_{e_B e_B}) + (\tilde{V}_{e_A e_B}^x - V_{e_A e_B}^x) - V_{e_A e_B}^H \\
 &\quad + \underbrace{\tilde{V}_{e_A e_B}^H + V_{n_A n_B} + \tilde{V}_{n_A e_B} + \tilde{V}_{n_B e_A}}_{E_{abinitio}^{elstat(relaxé)}} \quad (3.44)
 \end{aligned}$$

avec $V_{eXeY} = V_{eXeY}^H + V_{eXeY}^X$ ($X, Y = A$ et/ou B), le symbole H désigne l'interaction coulombienne de Hartree et x l'échange. Nous avons regroupé les termes relaxés (avec des tildes) et non relaxés (sans tilde). Ainsi l'interaction électrostatique relaxée n'est pas l'interaction électrostatique des monomères (équation 3.1) moins l'interaction électrostatique des dimères. En effet, la relaxation change aussi l'énergie électrostatique à l'intérieur des monomères.

Il n'existe pas de représentation multipolaire exacte telle que l'interaction OMM pour l'interaction électrostatique relaxée. En effet, chaque orbitale possède des fonctions de base sur tout les atomes du système, donc il peut y avoir des multipôles primitifs de la molécule A sur la molécule B. Or la molécule B possède

8. électrostatique, induction, répulsion de Pauli et dispersion

aussi des multipôles primitifs sur elle-même. L'interaction des multipôles primitifs de A sur B et de B divergera alors car il existe toujours des multipôles primitifs des deux molécules différentes au même point. Nous allons donc réaliser ici une hypothèse pour définir une référence multipolaire pour l'interaction électrostatique relaxée $E_{OMM(relaxé)}$, et l'interaction électrostatique des monomères en base dimère $E_{OMM}^{(CP)}$ ("CP" pour countrepoids).

Notre hypothèse est que la différence d'interaction électrostatique entre les multipôles sur orbitales localisées et l'interaction de tous les multipôles primitifs est la même pour des orbitales relaxées et des orbitales non relaxées. Nous notons cette différence d'énergie Δ . Nous estimons que c'est une hypothèse raisonnable, car les interactions électrostatiques n'impliquent que des orbitales occupées, qui sont en nombre limité. De plus nous avons montré au chapitre 2 que si nous construisons les orbitales localisées d'un dimère a priori par IC de monoexcitations comme montré sur le diagramme 3.4, alors le recouvrement entre les orbitales du dimère avec (1) les orbitales des monomères dans leur base et avec (2) les orbitales des monomères dans la base du dimère est presque équivalent à l'unité. Pour notre hypothèse nous avons besoin de définir un ordre de troncature de la série multipolaire, que nous fixons à l'interaction jusqu'aux hexadécapôles pour les dimères à liaison hydrogène $E_{mtp}(H)$ et jusqu'aux octupôles $E_{mtp}(O)$ pour les autres dimères.

$$\begin{aligned}
 \Delta &= E_{mtp(gelé)} - E_{OMM} \\
 &= E_{mtp(gelé)}^{(CP)} - E_{OMM}^{(CP)} \\
 &= E_{mtp(relaxé)} - E_{OMM(relaxé)}
 \end{aligned} \tag{3.45}$$

Nous représentons le sens des équations 3.45 en figure 3.14.

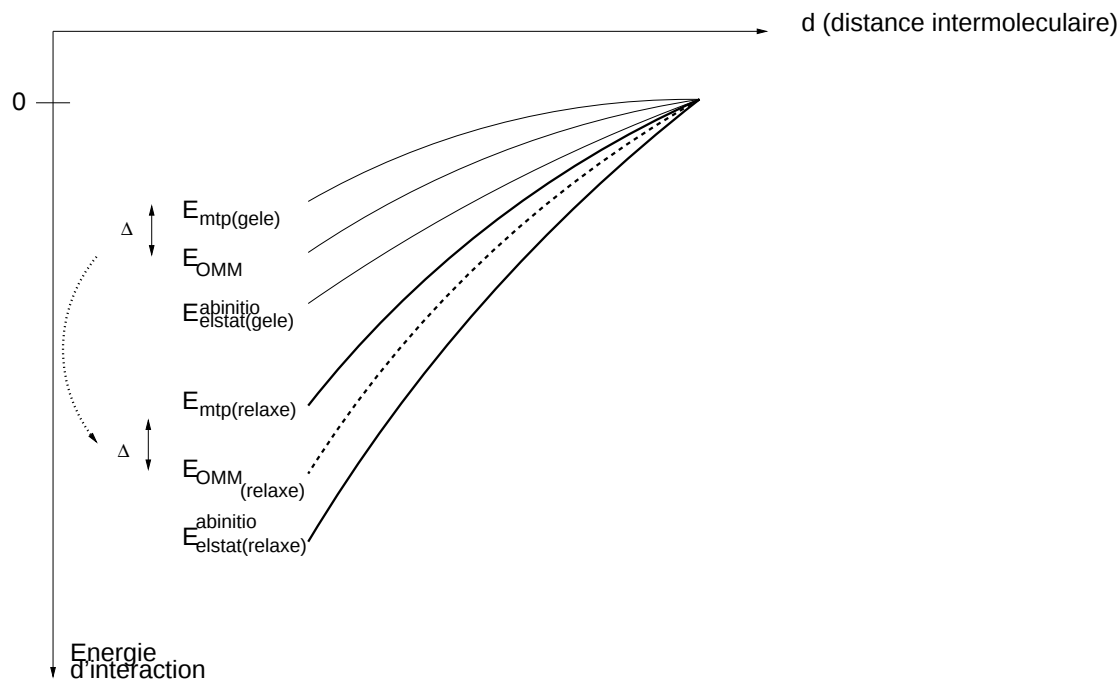


FIGURE 3.14 – Evolution de l'interaction électrostatique abinitio, des multipôles primitifs (OMM) et des multipôles générés par des orbitales localisées pour les monomères en base de monomères, et pour le dimère en fonction de d (s'applique aussi aux monomères en base du dimère (CP)).

La figure 3.15 permet de voir la valeur de l'interaction des multipôles générés par des orbitales localisées à la distance intermoléculaire d'équilibre pour les densités de charge non relaxées (graphes 1a et 1b). L'énergie d'interaction multipolaire est tronquée à l'interaction jusqu'aux hexadécapôles pour les dimères à liaison hydrogène et jusqu'aux octupôles pour les autres dimères. Les graphes 2a et 2b montrent la valeur de l'interaction des multipôles issus des orbitales en base dimère $E_{mtp(gele)}^{(CP)}$ et les graphes 3a et 3b, l'interaction des multipôles issus des orbitales relaxées $E_{mtp(relaxe)}$. La figure 3.15 montre également l'interaction des multipôles primitifs extrapolée pour les deux derniers cas.

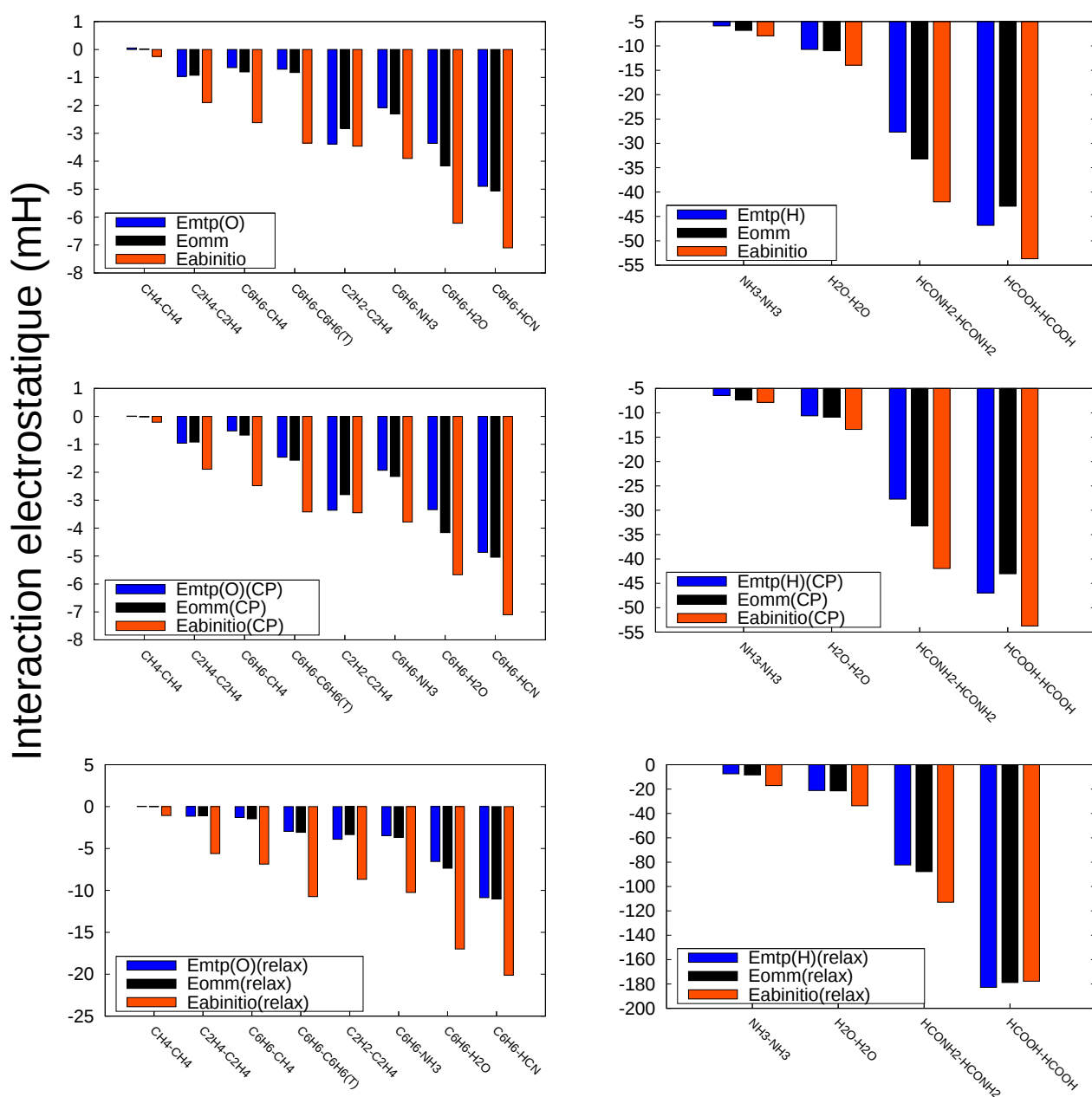


FIGURE 3.15 – Interaction des multipôles générés par des orbitales localisées (bleu) , des multipôles primitifs (noir) et interaction électrostatique abinitio (rouge) pour des densités de charge non relaxées (graphes 1a et 1b) , non relaxées en base dimère (graphes 2a et 2b) et enfin pour des densités de charges relaxées (graphes 3a et 3b). Les graphes *a* et *b* représentent respectivement les dimères dispersifs et mixtes (respectivement à liaison hydrogène) à distance d'équilibre, avec l'interaction multipolaire est tronquée jusqu'à l'interaction des octupoles ($E_{mtp}(O)$) (respectivement à l'interaction des hécadécapôles $E_{mtp}(H)$). L'interaction de référence est l'interaction électrostatique abinitio RHF/Voisin en rouge et les multipôles ont été extraits d'une fonction d'onde RHF/Voisin.

La figure 3.15 montre que l'interaction de nos multipôles donne une estimation raisonnable de l'interaction OMM de référence. Les interactions électrostatiques abinitio en base dimère $E_{elstat}^{abinitio(CP)}$ sont moins attractives que les interactions électrostatiques abinitio gelées $E_{elstat}^{abinitio(gelé)}$ par la correction de BSSE. Les interactions électrostatiques abinitio relaxées $E_{(elstat)relaxé}^{abinitio}$ sont toujours plus attractives par effet de relaxation des orbitales. Pour évaluer l'hypothèse que nous avons fait, nous examinons les valeurs des énergies de pénétration de charge en figure 3.16 pour l'interaction électrostatique relaxée et non relaxée sur nos dimères :

$$E_{pénétration}^{(CP)} = E_{elstat(gelé)}^{abinitio(CP)} - E_{OMM}^{CP} \quad (3.46)$$

$$E_{pénétration(relaxé)} = E_{elstat(relaxé)}^{abinitio} - E_{OMM(relaxé)} \quad (3.47)$$

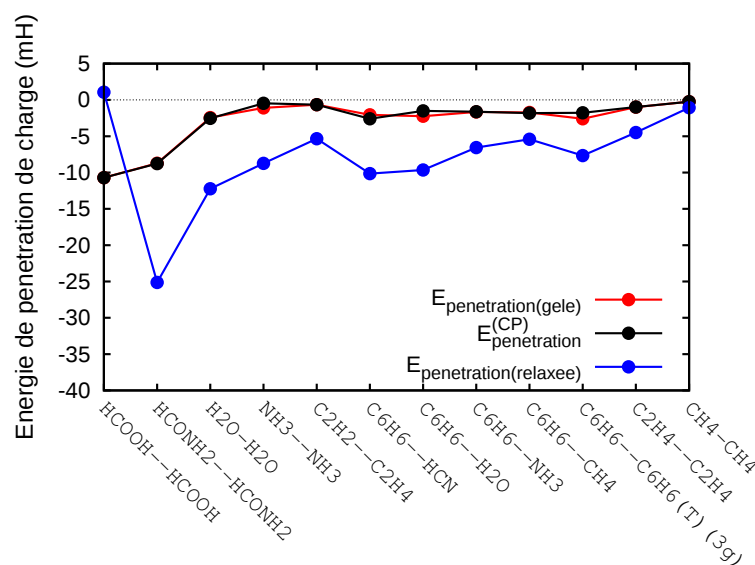


FIGURE 3.16 – Énergie de pénétration de charge par rapport à l'interaction électrostatique abinitio non relaxée (en rouge sans correction de BSSE et en noir avec correction de BSSE) et relaxée (en bleu) pour différents dimères à la distance d'équilibre. Les multipôles et les interactions abinitio ont été extraits d'une fonction d'onde RHF/Voisin.

La figure 3.16 montre que pour tous les dimères, l'énergie de pénétration de charge est toujours plus grande dans le cas relaxé que dans le cas non relaxé, ce qui est normal car la relaxation des orbitales entraîne un plus grand recouvrement des densités de charge. Cependant, pour le dimère d'acide formique l'énergie de pénétration de charge est positive, ce qui montre que notre hypothèse n'est pas

valable dans ce cas. Enfin, l'énergie de pénétration de charge non relaxée est quasiment similaire à celle des monomères en base dimère.

3.4 Conclusion

Nous avons évalué dans ce chapitre la convergence de multipôles générés par des orbitales localisées par la méthode de Boys vers l'interaction multipolaire de référence sur différents dimères du test S22. Pour la plupart des dimères le développement multipolaire sur orbitales localisées donne pour la distance par défaut une interaction divergente. Cependant, nous pouvons obtenir une estimation raisonnable de l'interaction multipolaire de référence par troncature de la série multipolaire jusqu'à l'interaction des hexadécapôles pour les dimères à liaison hydrogène et jusqu'à l'interaction des octupôles pour les autres dimères.

Nous avons également caractérisé l'influence de l'arbitrarité de localisation de Boys sur un dimère de benzène en montrant qu'une interaction jusqu'aux hexadécapôles rend équivalentes les interactions liées à différentes solutions de localisation intrinsèque. L'arbitrarité de la localisation de Boys a peu d'influence sur l'interaction à l'ordre octupolaire. L'utilisation d'une représentation multipolaire intuitive avec des sites hors du plan du benzène a donné une interaction moins proche de la référence qu'avec des sites uniquement dans le plan du benzène, ce qui était contraire à nos attentes.

Nous avons ensuite évalué un modèle de fonctions de Slater sphériques sur barycentres d'orbitales localisées et à étendue d'orbitales localisées et montré qu'il ne permet pas d'atteindre une valeur significative de l'énergie de pénétration de charge.

Pour modéliser l'interaction électrostatiques des densités de charges relaxées, nous avons cherché à définir une référence multipolaire à partir de la similarité des orbitales d'un dimère construites par IC de monoexcitation. Pour cela nous avons extrapolé les propriétés de convergence multipolaires de l'interaction des multipôles issus d'orbitales non relaxés à l'interaction de multipôles issus d'orbitales relaxées. Les énergies de pénétration de charge que nous avons obtenu de manière indirecte ont été raisonnables sauf pour le dimère d'acide formique.

La modélisation de l'interaction électrostatique relaxée est en réalité déjà possible sans avoir de référence multipolaire, par exemple à l'aide d'une procédure itérative où des multipôles d'une partie du système sont obtenus sous la polarisation de ceux du reste du système jusqu'à convergence[151, 53], ce qui est une approche à privilégier sur celle que nous avons testé ici.

Nous pouvons conclure que l'utilisation de multipôles générés par des orbitales localisées pour représenter la partie électrostatique dans un champ de forces classique est raisonnable si l'interaction est tronquée à l'ordre octupolaire et/ou hex-

adécapolaire. Concernant l'énergie de pénétration de charge, l'utilisation d'orbitales sphériques sur les barycentres d'orbitales localisées est peu performant. Il faut plutôt utiliser des fonctions d'amortissement paramétrées comme cela est le plus souvent réalisé dans la littérature.

3.5 Annexe : Développement multipolaire et expression des fonctions d'interaction

Nous donnons ici l'expression des fonctions utilisées en section 3.1.4 pour calculer l'interaction entre une charge et une charge déplacée corrigée par un ensemble de multipôles jusqu'aux hexadécapôles. Les fonctions d'interaction qui font interagir deux multipôles Q_{ℓ_1, m_1} et Q_{ℓ_2, m_2} s'écrivent de manière généralisée[179] :

$$T_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2} = \binom{\ell_1 + \ell_2}{\ell_1} S_{\ell_1, \ell_2, j}^{m_1, m_2} L^{-\ell_1 - \ell_2 - 1} \quad (3.48)$$

Avec $S_{\ell_1, \ell_2, j}^{m_1, m_2}$ les fonctions d'orientation qui contiennent les informations sur l'orientation mutuelle des multipôles, et L la distance entre les multipôles. Nous en tirons ici des expressions simplifiées dans le cas de l'interaction charge-charge jusqu'à hexadécapôle (Ω_{zzz})- charge. Nous pouvons écrire que $\ell_2 = m_2 = m_1 = m_2 = j = 0$ car le déplacement de la charge est contraint sur l'axe z . Nous pouvons écrire et développer alors les fonctions d'interaction dans ce cas particulier :

$$\begin{aligned} T_{\ell_1, 0, 0, 0} &= \underbrace{\binom{\ell_1}{\ell_1}}_1 S_{\ell_1, 0, 0}^{0, 0} L^{-\ell_1 - 1} \\ &= \underbrace{i^{-2\ell_1}}_{=1} \begin{pmatrix} \ell_1 & 0 & \ell_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \underbrace{[D_{00}^{\ell_1}(\Omega_1)]^*}_{P_{\ell_1}(\cos\theta)} \underbrace{[D_{00}^0(\Omega_2)]^*}_{=1} \underbrace{C_{0,0}(\theta, \phi)}_1 \begin{pmatrix} \ell_1 & 0 & \ell_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} L^{-\ell_1 - 1} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Avec Ω les angles d'Euler et $D(\Omega)$ les matrices de rotation de Wigner, (θ, ϕ) les angles polaires qui décrivent la direction intermoléculaire, $C_{\ell, m}$ une harmonique sphérique renormalisée qui vaut l'unité pour notre cas particulier. Les matrices de Wigner $D_{00}^{\ell}(\Omega)$ donnent dans ce cas simplifié un polynôme de Legendre. Les expressions des polynômes de Legendre $P_{\ell_1}(\cos\theta)$ (on pose $z = \cos\theta$) sont définis dans le tableau 3.8. L'interaction d'une charge avec un multipôle d'ordre ℓ_1 déplacé selon l'axe z est alors :

$$T_{\ell_1, 0, 0, 0} = P_{\ell_1}(z) L^{-\ell_1 - 1} \quad (3.50)$$

Nous regroupons dans le tableau 3.7 l'interaction d'une charge avec un multipôle jusqu'à l'ordre hexadécapolaire :

ℓ_1	k_1	ℓ_2	k_2	$T_{\ell_1, k_1, \ell_2, k_2}$
0	0	0	0	L^{-1}
1	$\alpha=0, 1s \text{ ou } 1c$	0	0	$r_\alpha L^{-2}$
2	0	0	0	$\frac{1}{2}(3(r_\alpha)^2 - 1)L^{-3}$
3	0	0	0	$\frac{1}{2}(5(r_\alpha)^3 - 3r_\alpha)L^{-4}$
4	0	0	0	$\frac{1}{8}(35(r_\alpha)^4 - 30(r_\alpha)^2 + 3)L^{-5}$

TABLE 3.7 – Expression des fonctions d’interaction selon l’ordre d’un multipôle qui interagit avec une charge jusqu’à l’interaction charge-hexadécapôle, d’après Stone[179]. Avec $r_\alpha = \vec{e}_\alpha \cdot \vec{L}$, $\vec{L}$ le vecteur de distance charge-multipôle, $\vec{e}_\alpha$ le vecteur unitaire du multipôle qui interagit avec la charge et L la distance charge-multipôle. 0, 1s et 1c correspondent respectivement aux composantes cartésiennes z, y et x.

Les harmoniques sphériques régulières (équation 3.4) s’écrivent dans le cas simplifié de cette annexe comme :

$$R_{\ell_1, 0}(\theta, \phi) = \left(\frac{4\pi}{2\ell_1 + 1} \right)^{1/2} Y_{\ell_1, 0}(\theta, \phi) = r^{\ell_1+1} P_{\ell_1} \cos(\theta) \quad (3.51)$$

Nous représentons dans le tableau 3.8 les expressions des polynômes de Legendre, et des harmoniques sphériques régulières et irrégulières :

ℓ	$P_\ell(z)$	$R_{\ell, 0}(x, y, z)$
0	1	1
1	z	z
2	$\frac{1}{2}(3z^2 - 1)$	$\frac{1}{2}(3z^2 - r^2)$
3	$\frac{1}{2}(5z^3 - 3z)$	$\frac{1}{2}(5z^3 - 3zr^2)$
4	$\frac{1}{8}(35z^4 - 30z^2 + 3)$	$\frac{1}{8}(8z^4 + 24(x^2 + y^2)z^2 + 3(x^4 + 2x^2y^2 + y^4))$

TABLE 3.8 – Expression des fonctions d’interaction selon l’ordre des multipôles qui interagissent pour l’interaction charge-charge jusqu’à charge-hexadécapôle. Dans le cas où $z = 1$, $P_\ell(z) = 1$ pour tout ℓ .

3.6 Annexe : Formules de récursion pour l’interaction électrostatique d’ordre infini

Nous avons donné dans l’annexe 3.5 l’expression des fonctions d’interaction T_{l_A, m_A, l_B, m_B} entre deux multipôles jusqu’à l’interaction d’une charge avec une

seule des 9 composantes d'un hexadécapôle, qui présente déjà une forme compliquée. Les fonctions d'interaction pour des multipôles d'ordre plus élevé peuvent aussi être dérivées mais prennent des formes de plus en plus laborieuses. Le livre de Stone [179] contient par exemple les fonctions d'interaction entre toutes les composantes de multipôles cartésiens jusqu'à l'interaction hexadécapôle-dipôle. Plutôt que de dériver les expressions de chaque fonction d'interaction chaque composante d'un couple de multipôles d'ordres de plus en plus élevé, Challacombe et al. [29] ont développé des relations de récurrence qui permettent de calculer l'interaction de multipôles cartésiens d'un certain ordre à partir des multipôles d'ordre inférieurs. La manipulation de multipôles cartésiens est cependant plus laborieuse que celle de multipôles en coordonnées sphériques comme nous l'avons vu au début de ce chapitre. C'est la raison pour laquelle Hättig[86] a développé des formules de récurrence pour calculer l'interaction électrostatique de multipôles en coordonnées sphériques jusqu'à un ordre infini. Nous reportons dans cette annexe les principales étapes du développement de Hättig.

L'idée du papier de Hättig est de réaliser une rotation de l'axe situé entre 2 multipôles A et B afin que cet axe soit parallèle à l'axe z . Ensuite, on calcule le potentiel électrostatique au point A à partir des multipôles B qui ont subi une rotation. Puis on applique une rotation sur le potentiel électrostatique (à l'inverse de la rotation du moment qui le génère) du potentiel électrostatique pour revenir à l'orientation initiale. Enfin, on calcule l'interaction du potentiel avec les multipôles A qui n'ont pas subi de rotation. Nous déterminons d'abord la matrice de rotation $\hat{R}_{ij}$ ($ij = xy, xz$ ou yz) qui ramène à l'axe entre les multipôles vers l'axe z . Il existe une relation de récurrence où la matrice de Wigner à l'ordre ℓ s'obtient à partir des matrices de rotation de Wigner à l'ordre $\ell - 1$ et $\ell - 2$ (équation 37 de la référence [86]) :

$$\hat{D}_{m,m'}^{\ell} = \frac{2\ell - 1}{\ell} \left(\sum_{i,j=xyz} M_{i,m} M_{j,m'} \hat{R}_{ij} \hat{D}_{\nu(i,m),\nu(j,m')}^{(\ell-1)} \right) - \frac{\ell - 1}{\ell} \hat{D}_{m,m'}^{(\ell-2)} \quad (3.52)$$

Les ν sont définis dans un tableau d'indices, et les M sont des facteurs numériques. Nous évaluons la matrice à l'ordre maximal d'interaction entre les multipôles A et B, sachant que $\hat{D}_{0,0}^{(0)} = 1$. Les matrices de Wigner produites sont ensuite normalisées (équation 38 de [86]) par les facteurs $N(\ell, m)$ de l'équation 14 de [86] selon :

$$\hat{D}_{m,m'}^{\ell} = N(\ell, m) N(\ell, m') \hat{D}_{m,m'}^{\ell} \quad (3.53)$$

Nous utilisons ensuite ces matrices de Wigner normalisées pour réaliser une rotation sur les multipôles en B :

$$Q_m^{\ell}(\text{rot}, B) = \sum_{m'} \hat{D}_{m,m'}^{\ell} Q_{m'}^{\ell}(B) \quad (3.54)$$

Nous évaluons ensuite le potentiel électrostatique d'ordre ℓ généré par ces multipôles d'ordre $\ell' < \ell$:

$$V_m^\ell(\text{rot}) = \sum_{\ell'} L^{-\ell-\ell'-1} t_m^{(\ell,\ell')} Q_{m'}^\ell(\text{rot}, B) \quad (3.55)$$

Les $t_m^{(\ell,\ell')}$ sont des facteurs numériques (équations 30 et 39 de [86]) et L la distance entre les multipôles. Enfin, le potentiel final se calcule avec une rotation inverse (indices m', m au lieu de m, m') :

$$V_m^\ell = \sum_{m'} \hat{D}_{m',m}^\ell V_{m'}^\ell(\text{rot}) \quad (3.56)$$

L'interaction électrostatique entre les multipôles A et B est alors :

$$E_{AB} = \sum_{\ell,m} Q_m^\ell(A) V_m^\ell \quad (3.57)$$

3.7 Annexe : Développement d'un moment multipolaire sphérique en moments multipolaires cartésiens

Les formules suivantes données dans le livre de T. Helgaker et al.[78] permettent d'exprimer une harmonique sphérique $R_{\ell,m}(\vec{r})$ (définies en équation 3.4) comme une somme de polynômes cartésiens de même ordre ℓ :

$$R_{\ell,m}(\vec{r}) = N_{\ell,m}^S \sum_{t=0}^{[(\ell-|m|)/2]} \sum_{u=0}^t \sum_{v=v_m}^{[|m|/2-v_m]+v_m} C_{tuv}^{\ell m} x^{2t+|m|-2(u+v)} y^{2(u+v)} z^{\ell-2t-|m|} \quad (3.58)$$

avec :

$$C_{tuv}^{\ell m} = (-1)^{t+v-v_m} \left(\frac{1}{4}\right)^t \binom{\ell}{t} \binom{\ell-t}{|m|+t} \binom{t}{u} \binom{|m|}{2v} \quad (3.59)$$

et

$$N_{\ell m}^S = \frac{1}{2^{|m|}\ell!} \sqrt{\frac{2(\ell+|m|)!(\ell-|m|)!}{2^{\delta_{0,m}}}} \quad (3.60)$$

avec $v_m = 0$ si $m > 0$, $-\frac{1}{2}$ si $m < 0$ (et $\delta_{0,m} = 1$ si $m = 0$, et 0 sinon). Les harmoniques sphériques $R_{\ell,m}$ sont des sommes de $x^i y^j z^k$ avec $i + j + k = \ell$. Nous pouvons alors exprimer les $2\ell + 1$ composantes d'un multipôle en coordonnées sphériques comme une somme de $\frac{(\ell+1)(\ell+2)}{2}$ composantes d'un multipôle en coordonnées cartésiennes. Ces formules sont utilisées dans le code `multipoles_mol`, écrit à l'occasion.

3.8 Annexe : Rotation d'un moment quadripolaire

Nous considérons le vecteur de moment quadripolaire Q (traceless, i.e $Q_{zz} = Q_{xx} - Q_{yy}$), comme une matrice symétrique aux composantes :

$$Q = \begin{pmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} & Q_{xz} \\ . & Q_{yy} & Q_{yz} \\ . & . & Q_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.61)$$

Les composantes quadripôlaires Q' qui subissent une rotation à partir d'une matrice de rotation D :

$$D = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \quad (3.62)$$

comme :

$$\begin{aligned} Q'_{xx} &= a^2 Q_{xx} + b^2 Q_{yy} + c^2 (Q_{xx} - Q_{yy}) \\ &\quad + 2ab Q_{xy} + 2ac Q_{xz} + 2bc Q_{yz} \\ Q'_{yy} &= d^2 Q_{xx} + e^2 Q_{yy} + f^2 (Q_{xx} - Q_{yy}) \\ &\quad + 2de Q_{xy} + 2df Q_{xz} + 2ef Q_{yz} \\ Q'_{xy} &= ad Q_{xx} + be Q_{yy} + cf (Q_{xx} - Q_{yy}) \\ &\quad + 2(ab + de) Q_{xy} + 2(ac + df) Q_{xz} + 2(bc + ef) Q_{yz} \\ Q'_{xz} &= ag Q_{xx} + bh Q_{yy} + ci (Q_{xx} - Q_{yy}) \\ &\quad + 2(ab + gh) Q_{xy} + 2(ac + gi) Q_{xz} + 2(bc + hi) Q_{yz} \\ Q'_{yz} &= dg Q_{xx} + eh Q_{yy} + fi (Q_{xx} - Q_{yy}) \\ &\quad + 2(de + gh) Q_{xy} + 2(df + gi) Q_{xz} + 2(eh + fi) Q_{yz} \end{aligned} \quad (3.63)$$

Chapitre 4

Corrélation en orbitales localisées pour les interactions intermoléculaires

Publication : Chermak, E. ; Mussard, B. ; Ángyán, J. G. ; Reinhardt, P. , *Chem. Phys. Lett.*, 550, 162–169 (2012)

Le couplage de la DFT à l'approximation des phases aléatoires (RPA) par la séparation de portée électronique est une méthode de choix pour traiter les interactions non covalentes. La RPA est une méthode post-Hartree Fock basée sur le couplage de monoexcitations et invariante par localisation d'orbitales. Nous proposons donc dans ce chapitre d'exploiter la localisation d'orbitales occupées et virtuelles pour d'une part attribuer, et d'autre part sélectionner des excitations en RPA dans un cadre intermoléculaire. Nous rappelons premièrement les notions importantes sur la DFT à séparation de portée et l'approximation des phases aléatoires. Nous présenterons ensuite deux méthodes de sélection d'excitations différentes. La première méthode consiste en une sélection par simple seuil sur la contribution énergétique de chaque paire d'excitation individuelle. L'autre méthode de sélection consiste à ne conserver qu'une seule classe d'excitation intermoléculaire, à savoir la classe de dispersion. Nous montrerons en effet que la contribution énergétique de la classe de dispersion des dimères permet d'évaluer à elle seule l'interaction de longue portée RPA. Au-delà de la sélection par classe de dispersion, nous proposerons ensuite une méthode de pré-sélection dans laquelle les matrices RPA sont construites seulement à partir des déterminants de type intra-moléculaires et de dispersion sont retenus. Enfin, nous évaluerons et discuterons ces deux méthodes de sélection d'excitations en RPA sur des complexes de nature d'interaction différente dans la cadre général de la DFT à séparation de portée.

4.1 Rappels sur la DFT à séparation de portée

Il existe actuellement deux grands axes de recherche pour l'amélioration de la théorie de la fonctionnelle densité en interactions intermoléculaires. Le premier axe consiste à traiter le manque de précision de la DFT sur des dimères chargés et/ou radicaux, dans lesquels il existe des interactions dites de "self interaction error". La "self interaction error" peut être vue simplement comme l'erreur sur l'énergie prévue par une fonctionnelle d'échange-corrélation sur un atome d'hydrogène où il n'existe qu'un seul électron, donc pas de corrélation ni d'échange. Dans un dimère, cette erreur revient à stabiliser artificiellement une charge délocalisée sur deux molécules[175]. Le deuxième axe consiste à traiter correctement les interactions de dispersion. En effet, la nature locale ou semi-locale des fonctionnelles ne permet pas de saisir complètement la dispersion intramoléculaire et intermoléculaire. C'est pour traiter correctement les interactions de dispersion que la DFT à séparation de portée a été développée.

La procédure de Kohn-Sham s'écrit de manière généralisée comme :

$$E_{exact} = \min_{\Psi} \{ \langle \Psi | T_s + V_{ne} | \Psi \rangle + E_{Hxc}[\rho_{\Psi}] \} \quad (4.1)$$

Avec T_s l'énergie cinétique du système fictif dans l'approximation de Kohn-Sham, V_{ne} le potentiel d'interaction électron-noyau et l'interaction électron-électron représenté par une fonctionnelle $E_{Hxc}[\rho_{\Psi}]$ et Ψ une fonction d'onde multidéterminantale. Un développement actuel pour l'amélioration des performances de la théorie de la fonctionnelle de la densité est la séparation en portée de l'interaction électron-électron[188] :

$$E^{RSH} = \min_{\Phi} \{ \langle \Phi | T_s + V_{ne} | \Phi \rangle + E_H + E_{xc,DFT}^{SR} + E_{x,HF}^{LR} \} \quad (4.2)$$

Avec Φ une fonction d'onde monodéterminantale, E_H l'énergie de répulsion coulombienne de Hartree, $E_{xc,DFT}$ l'énergie d'échange-corrélation réduite à la courte portée (SR pour Short Range), et $E_{x,HF}^{LR}$ (LR pour Long Range) l'énergie d'échange de Hartree réduite à la longue portée. La fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée doit être redérivée à partir du gaz d'électrons homogène[66].

Il a été montré que la séparation de portée RSH donne des énergies plus précises que les fonctionnelles DFT [163, 87, 188, 207]. Diviser les intégrales biélectroniques sur la base des orbitales atomiques $(\alpha\beta|\gamma\delta)$ en une partie courte portée $(\alpha\beta|\gamma\delta)^{SR}$ et une partie longue portée $(\alpha\beta|\gamma\delta)^{LR}$ permet de réaliser cette séparation de portée :

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) = (\alpha\beta|\gamma\delta)^{SR} + (\alpha\beta|\gamma\delta)^{LR} \quad (4.3)$$

Plusieurs fonctions ont été proposées pour séparer l'interaction électron-électron[164].

Il a été montré[163] que l'utilisation de la fonction erreur¹ est intéressante pour séparer l'interaction électron-électron :

$$\frac{1}{r} = \frac{erfc(\mu r)}{r} + \frac{erf(\mu r)}{r} \quad (4.4)$$

Avec $erfc(x) = 1 - erf(x)$. La séparation de portée comporte un paramètre empirique, le paramètre de séparation de portée μ . Le premier terme de l'équation 4.4 tend vers $2\mu/\sqrt{\pi}$ si r tend vers zéro², tandis que le second terme approche $\frac{1}{r}$ si r tend vers zéro[118]. Nous représentons les deux parties de l'équation 4.4 en figure 4.1 pour différentes valeurs du μ :

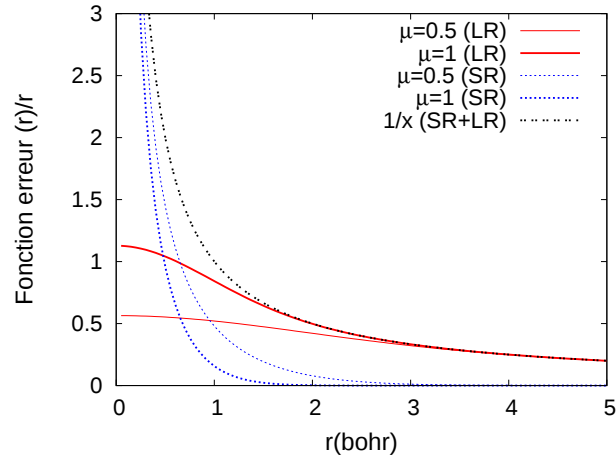


FIGURE 4.1 – Comportement de la partie courte portée (bleue) et longue portée (rouge) de l'interaction $1/r$ pour différentes valeurs du paramètre de séparation de portée μ en fonction de la distance électron-électron r .

La figure 4.1 montre en bleu la partie courte portée et en rouge la partie longue portée pour 2 valeurs de μ i.e 0.5 (trait moyen) et 1 (trait gras). La partie courte

-
1. Définition : $erf(\mu r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\mu r} e^{-\zeta^2} d\zeta$
 2. si $\mu \rightarrow 0$ on peut faire un développement limité :

$$erf(\mu r) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\mu r} (1 + \zeta^2 + \dots) d\zeta$$

dont on ne conserve que le premier terme :

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\mu r} d\zeta = \frac{2\mu r}{\sqrt{\pi}}$$

portée en bleu augmente en intensité et en portée si μ diminue, tandis que la partie longue portée en rouge augmente en intensité si le paramètre μ augmente. Nous donnons une représentation schématique du paramètre de séparation de portée en figure 4.2 pour clarifier son rôle. Nous fixons le paramètre de séparation de portée à $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$, nous pouvons alors attribuer une sphère de rayon $\frac{1}{\mu}=2 \text{ bohr}$ centrée sur tout électron. En dessous de cette distance de 2 bohr, l'interaction électron-électron est traitée par la fonctionnelle de courte portée $E_{xc,DFT}^{SR}$, tandis que pour des distances supérieures l'interaction est traitée en post-Hartree-Fock. Ce schéma n'est pas très réaliste car la frontière entre courte portée et longue n'est pas brutale, comme le montre la figure 4.1, mais c'est une manière d'expliquer simplement la séparation de portée.

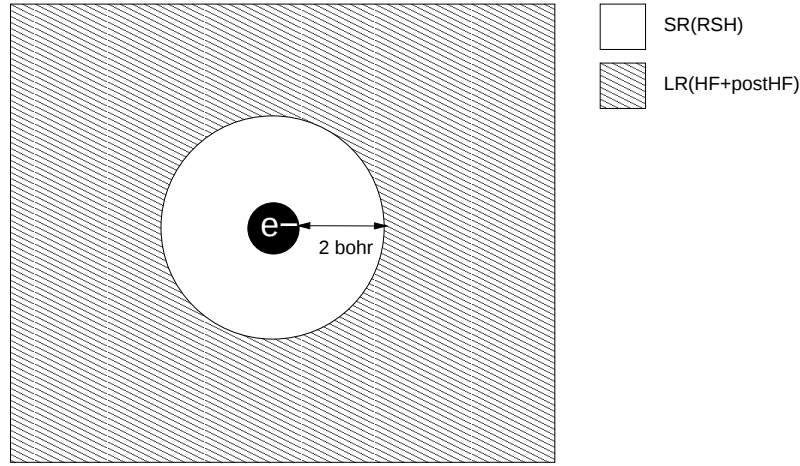


FIGURE 4.2 – Représentation schématique de la séparation de portée électronique en courte portée (SR) et longue portée sur un électron pour un paramètre de séparation de portée de $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$.

Les équations de Kohn-Sham “range separated hybrid” (RSH) peuvent être alors dérivées à partir de la nouvelle définition de l’énergie et de la séparation de portée comme [188] :

$$(\hat{T}_0 + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc}^{SR} + \hat{V}_X^{LR})|\phi_i^{RSH}\rangle = \epsilon_i|\phi_i^{RSH}\rangle \quad (4.5)$$

Avec V_X^{LR} le potentiel d’échange de Hartree-Fock de longue portée construit avec $(\alpha\beta|\gamma\delta)^{LR}$. V_H l’interaction coulombienne de Hartree.

4.1.1 Corrélation de longue portée en approximation des phases aléatoires

Une fois la séparation de portée réalisée, il est nécessaire d'ajouter la contribution de longue portée à l'énergie de corrélation par un terme $E_{corr}^{LR}(\mu)$ pour obtenir l'énergie exacte d'un système :

$$E_{exact}(\mu) = E^{RSH}(\mu) + E_{corr}^{LR}(\mu) \quad (4.6)$$

De manière pratique, la corrélation de longue portée est calculée par une méthode post-Hartree Fock. Pour cela, il est nécessaire de construire des intégrales biélectroniques en base d'orbitales molécules $(ia|jb)^{LR}$ par une transformation à 4 indices à partir des orbitales ϕ_i^{RSH} et intégrales biélectroniques de longue portée $(\alpha\beta|\gamma\delta)^{LR}$ en orbitales atomiques. Ainsi, $E_{corr}^{LR}(\mu)$ agit uniquement à longue portée de manière à ne pas ajouter de la corrélation à courte portée déjà prise en compte par la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Il a été montré par exemple que l'utilisation de la méthode MP2 pour traiter la longue portée permet[7, 59] d'obtenir des énergies d'interaction avec une meilleure précision que celle obtenue avec la DFT ou MP2 seuls, ou bien la DFT à séparation de portée avec correction de l'échange sur des complexes à liaison hydrogène, purement dispersive ou bien mixte.

Récemment, il a été proposé[211] de calculer la partie de corrélation à longue portée en DFT à séparation de portée à partir de l'approximation des phases aléatoires(que nous noterons RPA).

Il existe deux grands axes pour dériver l'énergie RPA[191]. Le premier axe[167] est fondé sur les équations Coupled-Cluster des doubles excitations avec uniquement les diagrammes de perturbation de type "ring". La notion d'approximation pour cet axe provient du fait que seuls les diagrammes de type ring sont conservés. Par défaut, le ring-CCD ne contient pas d'intégrales d'échange (version "direct"). Mais il est possible d'ajouter des intégrales d'échange de diverses manières : avec l'échange de second ordre écranté (noté SOSEX), avec des intégrales d'échange antisymétrisées (noté RPAX-II), ou non antisymétrisées (noté RPA-SO2). Les références[191, 80] donnent une revue claire et complète sur les méthodes du premier axe.

Le deuxième axe[189] est fondé sur la combinaison d'une connexion adiabatique avec le théorème de fluctuation-dissipation. Dans ce deuxième axe, les travaux de Langreth, Lundqvist et Perdew[73, 113, 112] permettent de définir la notion d'approximation (A dans l'acronyme "RPA"). L'approximation provient du fait que la RPA apparaît naturellement comme une approximation d'ordre zéro si le formalisme de la connexion adiabatique est combiné avec le théorème de fluctuation-dissipation[28]. Le théorème de fluctuation-dissipation permet d'

exprimer la partie corrélation de la matrice densité à deux particules de spin singulet comme[189] :

$$P_{c,\lambda}^{LR} = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} [\chi_{\lambda}^{LR}(\omega) - \chi_0(\omega)] e^{i\omega 0^+} \quad (4.7)$$

Avec λ la constante de couplage de l'énergie RSH à l'énergie RSH+RPA, $\chi_0(\omega)$ et $\chi_{\lambda}^{LR}(\omega)$ les fonctions de réponse respectivement de la densité RSH et de la densité RSH+RPA, pour une excitation de fréquence ω avec[189] :

$$\chi_{\lambda}^{LR}(\omega)^{-1} = \chi_0(\omega)^{-1} - f_{Hxc,\lambda}^{LR}(\omega) \quad (4.8)$$

Avec $f_{Hxc,\lambda}^{LR}(\omega)$ le noyau de Hartree-échange-corrélation de longue portée. L'expression du noyau de Hartree-échange-corrélation permet de définir la variante de RPA[189]. Poser $f_{Hxc,\lambda}^{LR}(\omega) = \lambda f_H^{LR}$ permet de travailler en “direct-RPA” tandis que poser $f_{Hxc,\lambda}^{LR}(\omega) = \lambda f_H^{LR} + \lambda f_{x,HF}^{LR}$ permet de travailler en “RPA-exchange”[189].

Nous travaillerons avec la variante RPA-exchange (RPAX-I), car il a été montré[191] que la variante “direct” sous-estime les énergies d'interactions aussi bien pour l'interaction d'atomes de gaz rares que pour le test S22. La RPA-exchange exige l'intégration sur une connexion adiabatique[189]. Dans le formalisme de la connexion adiabatique, l'énergie RPA de longue portée s'exprime[211] comme une intégrale sur une constante de couplage λ qui varie de zéro (qui correspond à l'énergie E_{RSH}) à 1 (qui correspond à l'énergie $E_{RSH} + E_{corr}^{LR}$) [189] (équation 4.9). Nous utilisons la notation “lrRPAX-I” pour RPAX-I de longue portée :

$$E_{corr}^{LR}(\mu) = E_{lrRPAX-I}(\mu) = \int_0^1 d\lambda W_{ee}^{LR}(\lambda) = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \sum_{iajb} (ia|jb)^{LR} (P_{c,\lambda}^{LR})_{iajb} \quad (4.9)$$

avec i, j et a, b les orbitales occupées et virtuelles respectivement. L'intégration sur la constante de couplage λ dans l'équation 4.9 se fait par intégration numérique sur une quadrature de Gauss-Legendre à sept points[60]. Avec la matrice $P_{c,\lambda}^{LR}$ la partie corrélation de la matrice densité à deux particules de spin singulet qui s'exprime comme[60] :

$$P_{c,\lambda}^{LR} = 2[(A_{\lambda} - B_{\lambda})^{1/2} M_{\lambda}^{1/2} (A_{\lambda} - B_{\lambda})^{1/2} - 1] \quad (4.10)$$

et la matrice M_{λ} la matrice hessienne de rotation des orbitales singulet :

$$M_{\lambda} = (A_{\lambda} - B_{\lambda})^{-1/2} (A_{\lambda} + B_{\lambda}) (A_{\lambda} - B_{\lambda})^{-1/2} \quad (4.11)$$

Les matrices RPA (A_{λ}) et (B_{λ}) dépendent des intégrales biélectroniques de longue portée en base d'orbitales moléculaires $(ia|jb)^{LR}$ et $(ij|ab)^{LR}$:

$$(A_\lambda)_{ia,jb} = (F_{ab}^{RSH} \delta_{ij} - F_{ij}^{RSH} \delta_{ab}) + 2\lambda(ia|jb)^{LR} - \lambda(ij|ab)^{LR} \quad (4.12)$$

$$(B_\lambda)_{ia,jb} = 2\lambda(ia|jb)^{LR} - \lambda(ib|ja)^{LR} \quad (4.13)$$

Avec F_{ij}^{RSH} et F_{ab}^{RSH} respectivement les éléments occupés-occupés et virtuels-virtuels de la matrice RSH en base des orbitales moléculaires.

Les variantes “direct” de la RPA croissent en complexité comme N^5 (N^4 si décomposition de Cholesky) avec le nombre d’électrons[167] pour la version sans les intégrales d’échange, nommée “direct-RPA”. Travailler en direct-RPA revient négliger les deux derniers termes de chaque élément des matrices A et B (deux derniers termes des équations 4.13)[211]. La version RPax-I que nous utilisons dans ce chapitre contient les intégrales d’échange et croît en N^6 [49]. Il est impossible d’appliquer à la version RPax-I une décomposition de Cholesky[49]. La RPA est aussi une méthode size-consistent pour l’ensemble de ses variantes[49]. D’autre part, l’énergie de corrélation en RPA ne dépend pas de la différence d’énergie d’orbitales moléculaires comme MP2. Ainsi, la RPA ne connaît pas les problèmes de divergence en cas de dégénérescence des énergies d’orbitales comme par exemple pour la dissociation d’une molécule de H_2 . En dehors des interactions intermoléculaires, il a été montré que l’utilisation d’autres variantes de RPA en combinaison avec d’autres fonctionnelles de courte portée permet également de calculer des propriétés de thermochimie [89] à une haute précision. Enfin l’énergie RPA avec séparation de portée RSH converge plus rapidement avec la taille de la base que sans séparation de portée, indépendamment de la variante utilisée[89, 189].

En ce qui concerne les interactions intermoléculaires, il a été montré que la méthode RPax-I de longue portée couplée à la fonctionnelle srPBE (sr pour Short-Range) de portée[66] donne des énergies d’interactions intermoléculaires très précises[189, 190].

Comparé à la méthode SAPT qui à une croissance d’au moins N^7 voir plus selon l’ordre de perturbation, la méthode RSH-RPA semble prometteuse car croît au plus comme N^6 . Cependant, les implémentations récentes de SAPT[85] permettent d’atteindre des systèmes de 200 atomes. Les implémentations actuelles [50] de la RPA permettent d’atteindre des systèmes de 120 atomes.

Nous nous intéresserons à des sélections d’excitations sur la variante RPax-I à longue portée et nous délèguerons la corrélation de courte portée à fonctionnelle srPBE dans ce chapitre. L’expression de l’énergie d’interaction totale est donc dans ce chapitre :

$$\Delta E(\mu) = \Delta E_{RSH}(\mu) + \Delta E_{lrRPax-I}(\mu) \quad (4.14)$$

Nous désignerons donc nos orbitales RSH comme “orbitales RSH”, nos matrices Kohn-Sham de courte portée comme “matrices RSH”, et nos énergies RPA de longue portée comme “énergies lrRPAx-I”.

Nous illustrons maintenant l'intérêt de la DFT à séparation de portée sur un exemple. La figure 4.3 montre l'énergie d'interaction pour un dimère de méthane à la distance d'équilibre (1) en DFT pure (fonctionnelle PBE, i.e $\mu=0$), (2) en DFT à séparation de portée et (3) en DFT à séparation de portée couplée à une fonction d'onde RPAX-I. L'énergie d'interaction de référence est calculée en F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz.

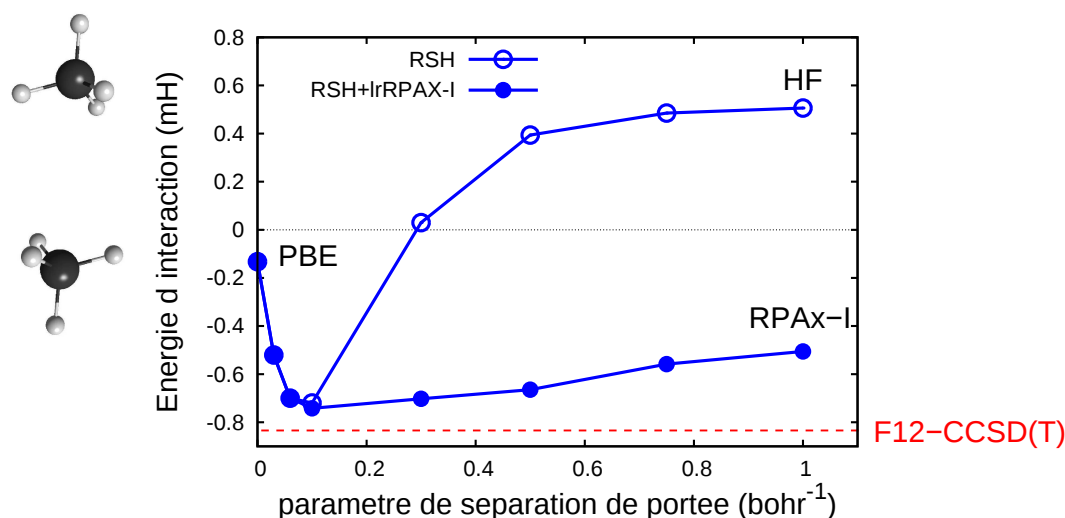


FIGURE 4.3 – Energie d'interaction RSH/Voisin-ANO du dimère de méthane à distance d'équilibre, seule (cercles vides) et avec l'ajout de l'interaction RPAX-I (cercles pleins) à longue portée. L'axe des abscisses représente le paramètre de séparation de portée. L'interaction de référence est l'interaction F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz en rouge.

Sur la figure 4.3, nous voyons que l'interaction en PBE pure ($\mu=0$) est attractive, mais loin de l'interaction de référence. En effet, la fonctionnelle PBE est non hybride donc ne contient pas d'échange Hartree-Fock et décrit l'échange et la corrélation de manière locale ce qui permet déjà de saisir une partie minime de l'interaction de dispersion dans le dimère de méthane.

Avec la fonctionnelle de courte portée RSH, l'interaction est plus attractive pour μ inférieur à 0.2 bohr⁻¹ puis tend vers l'interaction Hartree-Fock quand μ tend vers l'infini. L'interaction Hartree-Fock(HF) ne contient pas de dispersion comme

nous l'avons expliqué au chapitre 1. L'interaction HF est donc répulsive pour le dimère de méthane, dont l'interaction est majoritairement dispersive.

Si nous couplons la fonctionnelle PBE à une fonction d'onde RPAX-I, l'interaction est plus attractive pour tout μ , puis tend vers l'interaction RPAX-I quand μ tend vers l'infini. L'interaction RPAX-I contient de la corrélation électronique donc permet de décrire la dispersion, mais moins bien qu'en étant couplé à la DFT de courte portée pour $\mu=0.3-0.5$ bohr⁻¹.

Enfin, l'interaction RSH($\mu=0.3$ bohr⁻¹)/Voisin-ANO seule est proche de l'interaction de référence F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz. Seulement pour $\mu=0.5$ bohr⁻¹ la contribution RPAX-I de longue portée est indispensable en plus de la courte portée, et donne également une interaction proche de l'interaction de référence F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz. En effet, la valeur $\mu=0.5$ bohr⁻¹ pour le paramètre de séparation de portée à la particularité de donner des énergies d'interactions précises pour tous les complexes du test S22 en RSH+lrRPAX-I.

4.2 Objectifs du chapitre

Compte tenu de la croissance en complexité de la DFT, le facteur limitant pour calculer une énergie d'interaction en RSH-DFT est toujours le calcul de la contribution de longue portée en RPA ($\Delta E_{lrRPAx-I}$ dans l'équation 4.14). La méthode RPA est invariante à la localisation d'orbitales moléculaires, comme démontré dans l'annexe 4.7. Nous exploiterons donc dans ce chapitre les propriétés des orbitales localisées définies dans le chapitre 2 pour d'une part sélectionner, et d'autre part attribuer les monoexcitations dans les interactions intermoléculaires. Nous cherchons de cette manière à réduire l'effort de calcul de l'énergie de corrélation à longue portée $\Delta E_{lrRPAx-I}$. Pour être le plus général possible, nous évaluerons nos méthodes de sélection d'excitation lrRPAX-I pour différents paramètres de séparation de portée, y compris $\mu=0.5$ bohr⁻¹ qui est un paramètre de séparation de portée qui offre[64] le meilleur compromis. En effet, tester différents paramètres de séparation de portée va nous permettre de montrer que nos méthodes de sélection sont valables de manière générale en DFT à séparation de portée.

L'efficacité de la sélection est définie par : (1) le critère de sélection des excitations (2) la localité des orbitales occupées et des orbitales virtuelles. Nous utiliserons dans ce chapitre la méthode de localisation DOLO décrite dans le chapitre 2 pour localiser les occupées et les virtuelles des monomères uniquement. Nous construirons les orbitales des monomères en base dimère et des dimères a priori par IC de monoexcitation à partir des orbitales localisées des monomères. La localisation d'orbitales dans un dimère par IC de monoexcitation permet (1) d'avoir des orbitales le moins déformé possible par rapport à celles des monomères et (2)

définir des classes d'excitation[150].

La sélection doit permettre de retenir uniquement les excitations les plus importantes. En effet, si les orbitales sont localisées dans les monomères en base dimère, nous pouvons nous attendre à ce que les excitations des orbitales occupées vers la base fantôme du dimère seront peu importantes. De même, si les orbitales sont localisées dans les dimères, nous pouvons prévoir que les excitations des occupées d'un monomère vers les virtuelles de l'autre monomère seront peu importants et vice-versa.

Nous présenterons deux méthodes de sélection dans les parties suivantes. La première méthode de sélection est basée sur un critère énergétique dans l'évaluation individuelle de la contribution de chaque paire occupée-virtuelle à la corrélation de longue portée. L'autre méthode de sélection à plus de sens physique car consiste à conserver uniquement la classe de dispersion au sein d'un dimère.

4.2.1 Sélection d'excitations par seuil énergétique en perturbation

Plusieurs critères de sélection ont été proposés dans la littérature pour supprimer les excitations les moins importantes dans un calcul post-Hartree-Fock, comme la distance entre les barycentres des orbitales occupées et virtuelles [145] ou encore la valeur des intégrales biélectroniques d'échange entre les orbitales occupées et virtuelles [14]. Dans ce chapitre nous proposons d'utiliser comme critère de sélection le seuil en perturbation défini comme :

$$-e_{ijab} = \frac{|\langle \Phi_0 | H | \Phi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (4.15)$$

Avec Φ_0 le déterminant de référence Hartree-Fock et Φ_{ij}^{ab} un déterminant doublement excité. Le seuil défini dans l'équation 4.15 mesure la contribution à l'énergie de corrélation MP2 d'une paire de spinorbitales occupées ij et virtuelles ab . Le principe de la sélection par seuil est que toutes les paires d'excitation ij,ab qui sont en dessous d'une valeur τ défini de manière arbitraire sont rejetées. Dans le cas de la RPA qui fait intervenir des monoexcitations, nous exprimons le seuil de sélection non pas pour une paire $ijab$, mais deux fois pour une paire ia , soit en terme d'intégrales biélectroniques de longue portée :

$$-e_{iiaa} = \frac{|\langle \Phi_0 | H | \Phi_{ii}^{aa} \rangle|^2}{2(\epsilon_a - \epsilon_i)} = \frac{\left((ia|ia)^{LR} \right)^2}{2(\epsilon_a - \epsilon_i)} > \tau \quad (4.16)$$

Lorsque nous appliquons une sélection par seuil avec les formules 4.15 et 4.16, l'énergie RPA n'est plus invariante par localisation d'orbitales. Nous allons justement exploiter ce point pour réaliser des sélections d'excitations en orbitales lo-

calisées plutôt qu'en orbitales canoniques. En effet, sélectionner des excitations sur les monomères va avoir un certain impact sur leur énergie. Sélectionner des excitations dans un dimère a également un impact sur l'énergie des dimères. Or l'énergie d'interaction est la différence de l'énergie des dimères et des monomères. Ainsi, si l'impact que joue la sélection sur les monomères n'est pas similaire à l'impact de la sélection sur le dimère, il n'y aura plus de cohérence pour l'énergie d'interaction. La figure 4.4 illustre ce fait.

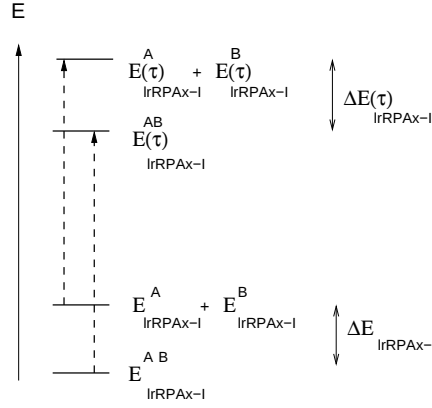


FIGURE 4.4 – Illustration de l'impact causé par la sélection d'excitation dans les monomères et dimères sur le calcul d'une énergie d'interaction.

On représente sur la figure 4.4, d'une part les énergies de corrélation des monomères ($E^A_{lrRPAx-I}$ et $E^B_{lrRPAx-I}$) et des dimères ($E^{AB}_{lrRPAx-I}$) sans appliquer de sélection sur les excitations. Si nous appliquons une sélection, les énergies des monomères montent ($E^A_{lrRPAx-I}(\tau)$ et $E^B_{lrRPAx-I}(\tau)$), de même si nous appliquons une sélection d'excitations sur le dimère son énergie corrélation sera plus élevée ($E^{AB}_{lrRPAx-I}(\tau)$). Ainsi, la différence des énergies AB' avec A' et B' :

$$\Delta E_{lrRPAx-I}(\tau) = E^{AB}_{lrRPAx-I}(\tau) - E^A_{lrRPAx-I}(\tau) - E^B_{lrRPAx-I}(\tau) \quad (4.17)$$

peut être différente de celle obtenue dans le cas sans sélection AB, A et B. Nous chercherons les conditions pour se placer le plus proche possible du cas idéal où l'impact de la sélection sur les monomères A et B d'une part et le dimère AB d'autre part, est équivalent de sorte à ce que l'énergie d'interaction $\Delta E_{lrRPAx-I}$ sans sélection soit la plus proche de l'énergie d'interaction avec sélection $\Delta E_{lrRPAx-I}(\tau)$. Nous discuterons en section 4.4.1 dans quelles conditions cette méthode de sélection permet d'évaluer correctement l'énergie d'interaction lrRPA.

4.2.2 Sélection d'excitations par classe de dispersion

La deuxième méthode de sélection que nous proposons est différente du seuil en perturbation. En effet, ici aucune sélection n'est appliquée sur les monomères. Nous considérons uniquement les excitations dans les dimères. En effet, localiser les orbitales à partir des monomères a priori par IC de monoexcitation permet de (1) conserver les orbitales sur les monomères localisées de manière intrinsèque et (2) d'attribuer et de sélectionner des classes d'excitations intra et intermoléculaires. Donc pour une diexcitation dans un système à deux molécules décrites par des orbitales localisées leurs monomères, il existe 5 classes d'excitations comme le montre la figure 4.5. La première classe (intra) est intramoléculaire et les quatre autres sont intermoléculaires. Les classes "bsse" et "charge polarization" ont également un équivalent du monomère B vers A (non représenté en figure 4.5).

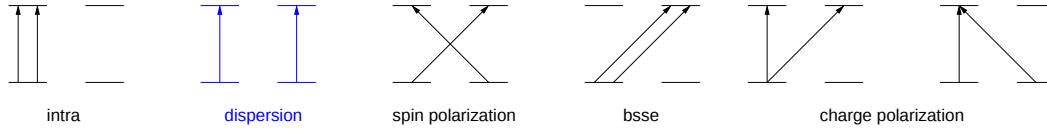


FIGURE 4.5 – 5 classes possibles dans un couplage de monoexcitations dans un dimère.[160, 166]

Dans cette méthode de sélection, nous allons simplement approcher l'interaction lrPAX-I par une seule classe de dispersion du dimère (figure 4.5), c'est à dire écrire la relation suivante :

$$\Delta E_{lrPAX-I} = E_{lrPAX-I}^{AB}(disp) \quad (4.18)$$

Ce type de sélection que nous décrivons ici équivaut à dire que (1) la contribution des excitations intramoléculaires équivaut à la somme des contributions intramoléculaires des deux monomères et que (2) les contributions des classes d'excitation intermoléculaires autre que la dispersion sont nulles. La figure 4.6 représente de manière intuitive la sélection par l'approximation de dispersion.

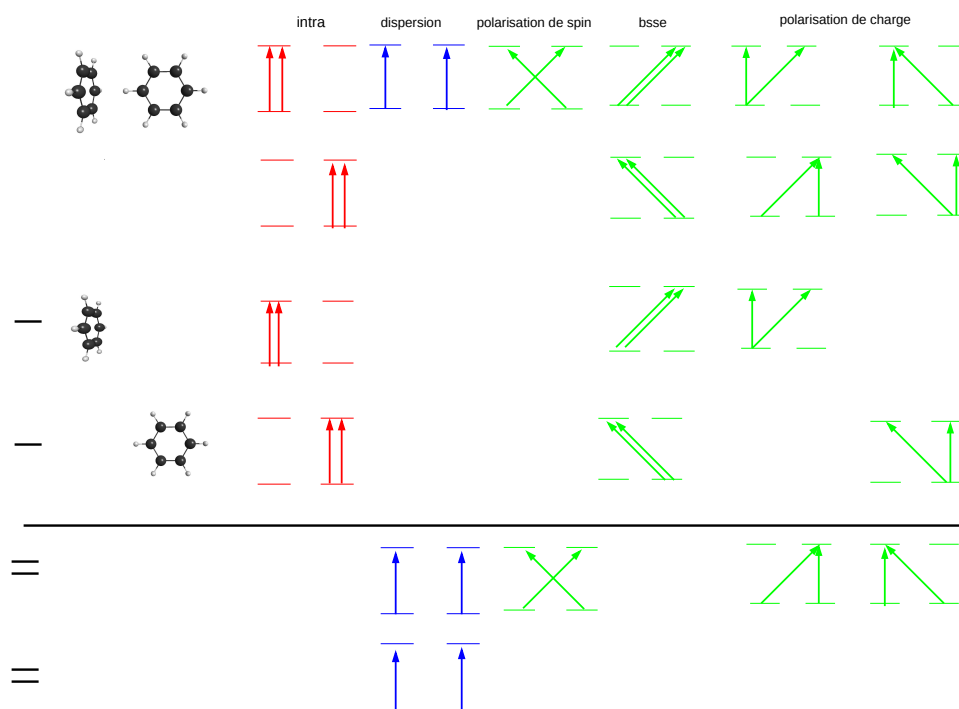


FIGURE 4.6 – Représentation intuitive de la sélection par l’approximation de dispersion. En soustrayant les excitations des dimères et des monomères, avec l’hypothèse que la somme des excitations intramoléculaires des monomères valent les excitations intramoléculaires du dimère, il reste la dispersion plus d’autres excitations intermoléculaires. La deuxième hypothèse consiste à supprimer ces excitations intermoléculaires comme elles vont d’un monomère vers l’autre ou vis-versa.

Pour construire les orbitales du dimère, nous partons d’un guess formé d’une part des orbitales occupées des monomères en base monomère

Sélectionner une seule classe peut paraître insuffisant, mais nous discuterons en section 4.4.2 dans quelles conditions cette méthode de sélection permet d’évaluer correctement l’énergie d’interaction lrRPax-I. L’avantage de ce genre de sélection est qu’il est inutile d’évaluer l’énergie lrRPax-I des monomères.

Ajout d’une pré-sélection

Pour simplifier encore plus l’effort de calcul, nous pouvons aussi construire et résoudre les équations RPA dans un espace qui néglige toutes les monoexcitations entre occupées et virtuelles de monomères différents. Cela revient à construire les matrices RPA avec uniquement les classes d’excitations intramoléculaire et de dispersion. Inclure les monoexcitations seulement sur un monomère laisse deux

classes de di-excitations : intramoléculaires et dispersion. Cela revient à réaliser une “pré-sélection”, en plus du fait d’évaluer l’interaction lrRPAx-I à partir de la classe de dispersion seule. Pour cela, nous construisons les matrices RPA (équations 4.13) uniquement à partir des classes intramoléculaires et dispersion. La dimension des matrices RPA passe ainsi de $n_{occ}^{A+B}n_{virt}^{A+B}$ à $n_{occ}^An_{virt}^A + n_{occ}^Bn_{virt}^B$ qui est moindre. Nous notons alors la contribution de la classe de dispersion à l’énergie des dimères comme $E_{lrRPAx-I}^{AB}(disp*)$.

$$\Delta E_{lrRPAx-I} = E_{lrRPAx-I}^{AB}(disp*) \quad (4.19)$$

Enfin, nous pouvons ajouter à cette préselection puis du calcul de l’interaction par la classe de dispersion seule un seuil de sélection supplémentaire :

$$\Delta E_{lrRPAx-I}(\tau) = E_{lrRPAx-I}^{AB}(\tau)(disp*) \quad (4.20)$$

4.3 Procédure de calcul d’énergie Range Separated Hybrid RPA en orbitales localisées

Nous représentons notre procédure de localisation et de calcul des énergies d’interactions en figure 4.7. Le tableau 4.1 liste les programmes qu’on utilise dans la procédure. Certains de ces programmes existaient déjà avant le début de cette thèse (ors_multi, vind_multi) et d’autres ont été programmés au cours de cette thèse (locorb_multi, rpa_multi, module_rpa).

nom du code	fonction
ors_multidft	Construction d’orbitales RSH a priori par IC de monoexcitation dans un complexe (figure 4.8)
locorb_multi	Construction d’orbitales RSH a priori par IC de monoexcitation pour d’un monomère en base dimère à partir d’une matrice de Kohn-Sham(RSH)
vind_multi	Transformation à 4 indices d’intégrales biélectroniques et de l’opérateur de Kohn-Sham (RSH) (equations 4.22,4.23,4.24)
rpa_multi	(1) Extraction et indexation des intégrales biélectroniques en base d’orbitales moléculaires (2) Tri des listes d’intégrales par seuil en perturbation τ (équation 4.16) (3) Construction des matrices A et B (équations 4.13) complètes ou avec indices intramoléculaires uniquement
module_rpa	Résolution des équations de la RPA par intégration numérique (équations 4.9)

TABLE 4.1 – Nomenclature des codes utilisés dans ce chapitre.

Dans un premier temps, nous construisons des orbitales localisées pour les monomères et les dimères. Nous localiserons les orbitales des monomères par le programme DOLO (“localisation I” sur la figure 4.7) a posteriori à partir d’orbitales canoniques RSH obtenues avec Molpro[200]. Nous construirons les orbitales des monomères en base dimère a priori (“localisation II” sur la figure 4.7) à partir des orbitales des monomères en base monomère, ainsi qu’une matrice Kohn-Sham (KS) en base des orbitales atomiques issue de Molpro. La localisation a priori est réalisée ensuite par le code locorb_multi.

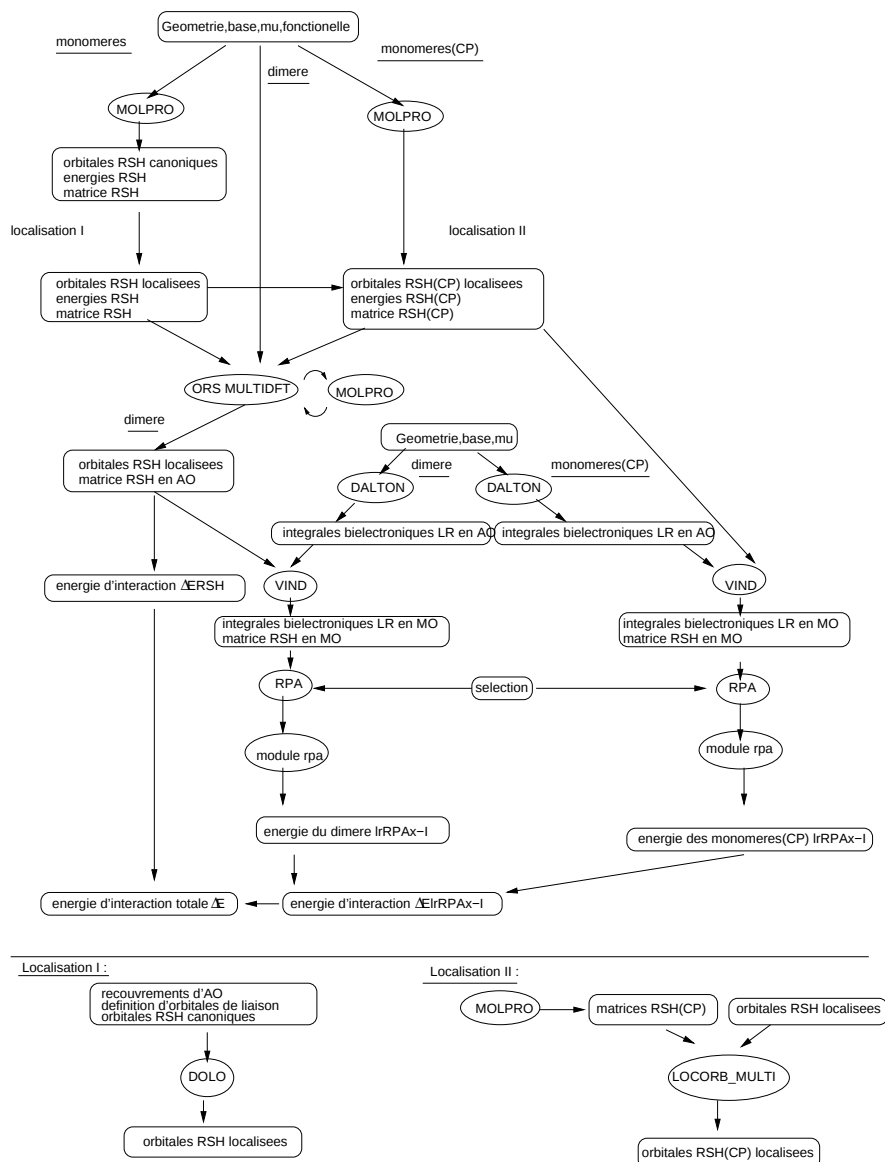


FIGURE 4.7 – Procédure générale de calcul d’énergies d’interaction RSH + lrRPAx-I en orbitales localisées. Les cercles ovales représentent les codes et/ou procédures. Les rectangles représentent les données d’input/output. CP : avec correction de BSSE. AO : orbitales atomiques . MO : orbitales moléculaires.

Pour construire les orbitales du dimère, nous partons d’un guess formé d’une part des orbitales occupées des monomères en base monomère³, et d’autre part des virtuelles des monomères en base dimère. Ensuite, nous orthogonalisons les

3. complétée par des zéros pour avoir le nombre correct de fonctions de base du dimère.

occupées entre elles, puis les occupées avec les virtuelles et enfin les virtuelles entre elles. Nous utilisons ensuite Molpro pour construire une matrice de Kohn-Sham et résoudre les équations de Kohn-Sham à partir de guess. Les nouvelles orbitales et l'énergie RSH sont ensuite réinjectées dans le programme `ors_multidft`. Nous réitérons ensuite ce procédé comme illustré en figure 4.8 jusqu'à convergence de l'énergie RSH du dimère.

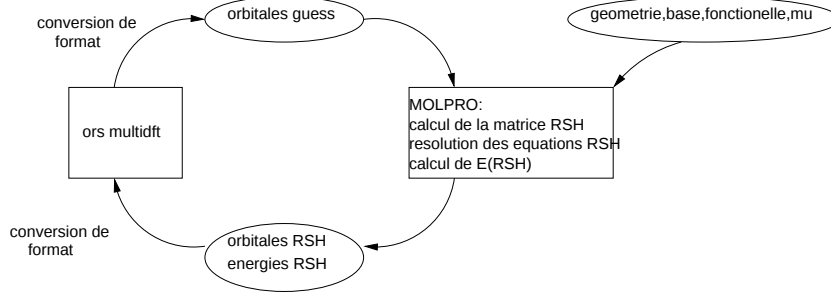


FIGURE 4.8 – Construction des orbitales RSH des dimères par IC de monoexcitation en couplage avec Molpro.

L'énergie RSH des monomères et des dimères permet alors de calculer l'énergie d'interaction RSH. Ces orbitales RSH sont nécessaires pour calculer ensuite l'énergie de corrélation à longue portée des monomères et des dimères. Nous calculons ensuite les intégrales biélectroniques de longue portée en base des orbitales atomiques par le code DALTON[77], et nous réalisons la transformation à 4 indices d'une part des intégrales biélectroniques à l'aide des orbitales RSH des dimères et monomères, et d'autre part de la matrice de Kohn-Sham (RSH) comme :

$$F_{ij}^{RSH} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{i\alpha} c_{j\beta} F_{\alpha\beta}^{RSH} \quad (4.21)$$

$$(ij|\gamma\delta)^{LR} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{i\alpha} c_{j\beta} (\alpha\beta|\gamma\delta)^{LR} \quad (4.22)$$

$$(ij|ab)^{LR} = \sum_{\gamma} \sum_{\delta} c_{a\gamma} c_{b\delta} (ij|\gamma\delta)^{LR} \quad (4.23)$$

Avec α, β des indices sur les fonctions de base du système, F_{ij} la matrice RSH en base des orbitales moléculaires, et $F_{\alpha\beta}$ en base des orbitales atomiques, et $c_{i\beta}$, $c_{j\beta}$ les coefficients des orbitales RSH. La transformation des intégrales biélectroniques se fait en deux étapes (équations 4.23 et 4.24). Nous pouvons alors calculer les matrices A et B pour calculer une énergie RPA de longue portée sur laquelle nous appliquons un seuil de sélection. Enfin, la différence d'énergie entre les dimères et les monomères en base dimère donne l'énergie d'interaction.

4.4 Résultats

Nous étudierons ici d’une part des systèmes à interaction dispersive tels que les dimères de méthane et de benzène, et d’autre part des systèmes à liaison hydrogène tels que le dimère d’eau et de formamide. Les géométries de ces complexes sont prises du test set S22[94], et nous utilisons comme base la base Voisin-ANO sauf pour le dimère de benzène pour lequel nous utilisons la base aug-cc-pvDz.[44]. Nous évaluons toutes les énergies de corrélation avec les orbitales de coeur gelées. Toutes les énergies d’interaction sont évaluées avec correction de BSSE, d’une valeur cependant minime comme nous travaillons en DFT.

4.4.1 Énergies d’interaction de longue portée sélectionnées par seuil

Dans un premier temps, nous employons la sélection de mono-excitations d’une part dans les monomères et d’autre part dans les dimères comme défini en section 4.2.1 (équation 4.17). Les contributions de corrélation de longue portée (lr) aux énergies d’interaction sont obtenues par la différence directe entre les énergies de corrélations individuelles. Nous appliquons un critère de sélection par seuil de $\tau = 10^{-5}, 10^{-6}, \dots 10^{-10}$ Hartrees, pour des paramètres de séparation de portée μ qui varient de 0.1 bohr^{-1} à 1 bohr^{-1} . La figure 4.9 montre que les différences d’énergies sélectionnées convergent vers l’énergie d’interaction sans sélection (noté “all”). La convergence des énergies d’interaction sélectionnées par un seuil en perturbation est cependant lente et peu régulière pour chaque complexe et paramètre de séparation de portée. Cette convergence lente est due au fait qu’il existe deux ordres de grandeurs de différence entre les énergies des monomères et dimère et l’énergie d’interaction, d’où une certaine sensibilité aux seuils de sélection appliqués, comme les seuils sont appliqués de manière indépendante sur les monomères et sur les dimères. En effet, appliquer un seuil inférieur ou égal à 10^{-8} Hartrees donne par exemple une contribution répulsive à la corrélation de longue portée. Les différences d’énergies sélectionnées entre 10^{-9} et 10^{-10} Hartrees sont comprises entre ΔE_{RSH} et $\Delta E_{RSH} + \Delta E_{lrRPAx-I}$ ce qui est dû à la similarité entre les orbitales des dimères et des monomères. Cependant la convergence de l’énergie d’interaction sélectionnée par seuil vers l’énergie d’interaction sans sélection est plutôt lente.

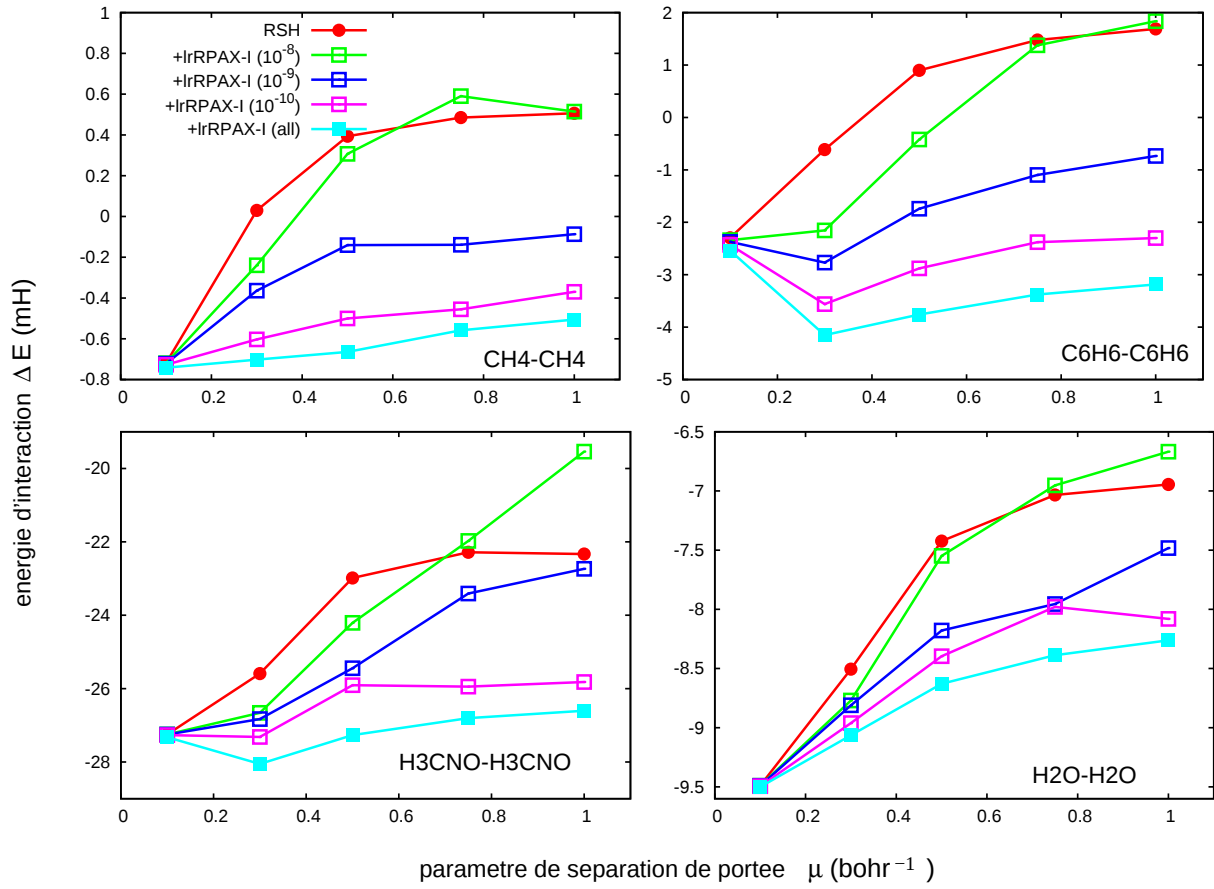


FIGURE 4.9 – Énergies d'interaction RSH et RSH+lrRPAX-I en fonction du paramètre de séparation de portée μ pour différents seuils de sélection en perturbation $\tau = [10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}]H$ et sans sélection (all) pour le dimère de méthane(en haut à gauche), de benzène (en haut à droite), d'eau(en bas à droite) et de formamide (en bas à gauche).

Comme la figure 4.9 présente l'évolution globale des énergies d'interaction sélectionnées avec le paramètre de séparation de portée, le tableau 4.2 et la figure 4.10 donnent les énergies d'interactions pour un paramètre de séparation de portée de $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$ et également des énergies d'interaction de référence calculées avec des méthodes Coupled-Cluster corrélées de manière explicite F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz [126].

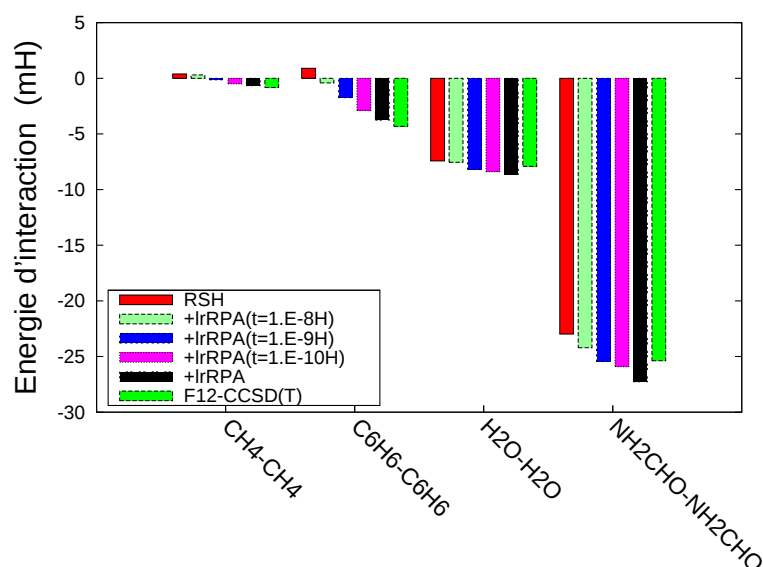


FIGURE 4.10 – Énergies d’interaction RSH et RSH+lrRPAx-I pour un paramètre de séparation de portée $\mu=0.5$ bohr $^{-1}$ pour différents seuils de sélection en perturbation $\tau = [10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}]H$ et sans sélection pour le dimère de méthane, de benzène, d’eau et de formamide. Les énergies d’interaction de référence F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz sont en vert.

Les énergies d’interactions du tableau 4.2 convergent bien vers les valeurs en orbitales canoniques et sans sélection publiées par Zhu et al.,[191], ce qui montre qu’il n’existe pas une forte dépendance à la base de travail comme nous pouvons l’attendre dans un cadre de séparation de portée.

Energie d'interaction(mH)/dimère	methane	benzène	eau	formamide
ΔE_{RSH}	+0.393	+0.898	-7.423	-22.98
$+\Delta E_{lrRPAx-I} (\tau = 10^{-8})$	+0.307	-0.420	-7.548	-24.21
$+\Delta E_{lrRPAx-I} (\tau = 10^{-9})$	-0.140	-1.742	-8.178	-25.44
$+\Delta E_{lrRPAx-I} (\tau = 10^{-10})$	-0.500	-2.880	-8.396	-25.91
$+\Delta E_{lrRPAx-I} (\text{all})$	-0.664	-3.759	-8.628	-27.27
$\Delta E_{F12-CCSD(T)}$	-0.818	-4.318	-7.865	-25.38

TABLE 4.2 – Énergies d'interaction RSH et RSH+lrRPAx-I (pour un paramètre de séparation de portée $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$) pour les dimères d'eau, méthane et formamide en base Voisin-ANO et pour le dimère de benzène en base aug-cc-pvdz pour différents seuils de sélection en perturbation τ . Toutes les orbitales de coeur sont gelées et les énergies d'interaction sont corrigées de la BSSE. Pour comparaison, nous donnons aussi les énergies d'interaction en F12-Coupled-Cluster explicite [125], en base aug-cc-pvtz[44].

Énergies des dimères en fonction du nombre d'excitations sélectionnées

La figure 4.11 montre l'évolution des énergies de corrélation de longue portée individuelles avec le nombre de déterminants sélectionnés avec des seuils de 10^{-5} à 10^{-10} Hartrees. En effet, environ la moitié des déterminants permettent d'obtenir déjà plus de 90 % de l'énergie de corrélation RPA à longue portée. La figure 4.11 permet également d'estimer les différents ordres de grandeur des énergies de corrélation des dimères avec les énergies d'interaction. Bien que les énergies d'interaction sélectionnées convergent lentement vers les énergies d'interaction sans sélection, les énergies de dimères lrRPAx-I sélectionnées convergent rapidement vers les énergies des dimères sans sélection. Nous ne représentons pas les courbes de sélection des monomères en base dimère comme les tendances sont les mêmes et qu'il existe une cohérence entre les énergies sélectionnées des monomères en base dimère et les énergies sélectionnées des dimères comme nous l'avons vu en figure 4.9.

De même, la figure 4.11 montre que la sélection par seuil est de plus en plus efficace avec l'augmentation de la taille du système. En effet, comme les orbitales sont bien localisées sur les monomères, les distances entre différentes orbitales occupées et virtuelles augmente quand la taille du système augmente. Pour chaque dimère et paramètre de séparation de portée, plus le seuil de sélection augmente plus la proportion de déterminants acceptés diminue et cette tendance est de plus en plus marquée avec l'augmentation de la taille du système. Pour un seuil de sélection fixe, plus le paramètre de séparation de portée diminue plus la sélection est efficace pour tous les complexes. En effet, quand les paramètres de séparation

de portée diminuent la valeur des seuils de sélection les plus bas se rapprochent de l'ordre de grandeur des énergies lrRPax-I.

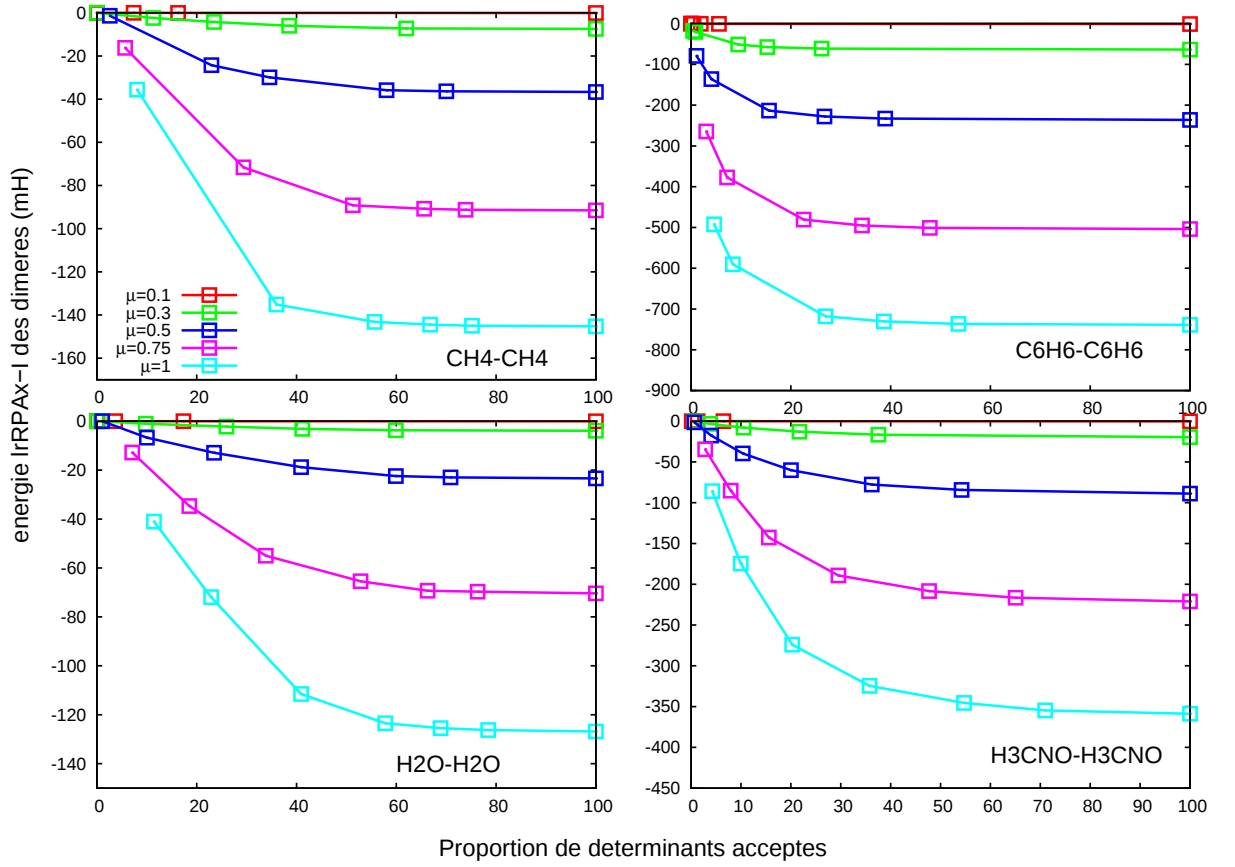


FIGURE 4.11 – Évolution des énergies lrRPax-I des dimères (en mH) avec le nombre de déterminants sélectionnés (en % du nombre total de déterminants) pour des seuils de sélection de $\tau = 10^{-5}$, 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-10} Hartrees (le seuil de sélection diminue de gauche à droite avec le nombre de déterminants sélectionnés) pour le dimère de méthane (en haut à gauche), de benzène (en haut à droite), d'eau (en bas à gauche) et de formamide (en bas à droite).

4.4.2 Énergies d'interaction de longue portée sélectionnées par la classe de dispersion des dimères

Nous montrons ici comment calculer l'interaction de longue portée lrRPax-I par la classe d'excitations de dispersion des dimères seule, c'est à dire sans considérer les monomères de manière explicite, comme nous l'avons expliqué en

section 4.2.2. La figure 4.12 montre l'énergie lrRPAx-I des dimères ("d") et des monomères avec ("m(CP)") et sans ("m") correction de BSSE pour le paramètre de séparation de portée $\mu = 0.5 \text{ bohr}^{-1}$.

Les parties rouges représentent la contribution des excitations intramoléculaire à l'énergie du dimère, en bleu la contribution de dispersion et en vert la somme du reste des classes d'excitations (i.e spin polarisation, charge polarisation et BSSE). Quand nous incluons la base du dimère ("m(cp)"), il existe des excitations entre les occupées vers les virtuelles du monomère d'une part, et les occupées vers les virtuelles de l'autre monomère d'autre part (en vert). Cette contribution en vert dans "m(cp)" à une part relativement large dans l'énergie du monomère en base dimère. La valeur plus ou moins grande des contributions autres que intramoléculaire dans les monomères en base dimère laisse cependant invariante l'énergie RPA totale.

Il existe une différence négligeable entre les énergies des monomères ("m") et des monomères en base dimère ("m(cp)"), ce qui montre encore la dépendance faible de la méthode RSH-DFT à la base de travail. En effet, la séparation de portée entre DFT à courte portée et corrélation à longue portée réduit de manière significative la dépendance à la base de travail, comme le cusp électron-électron (c'est à dire la partie courte portée du trou de Coulomb) est pris en compte par la DFT à courte portée. La taille de la base de travail [8s5p3d/4s2p] et le fait d'utiliser une fonctionnelle de courte portée expliquent le fait que la BSSE est négligeable.

La contribution de dispersion des dimères (en bleu dans "d") est quasi-équivalente à l'énergie d'interaction de longue portée (différence entre "d" et "m(cp)") pour chaque complexe. La quasi-égalité entre la dispersion des dimères et l'énergie d'interaction de longue portée vient du fait que les autres contributions de corrélation telles que l'induction sont déjà prises en compte par la fonctionnelle de courte portée. La dispersion est donc prise en compte par les équations de RPA de longue portée.

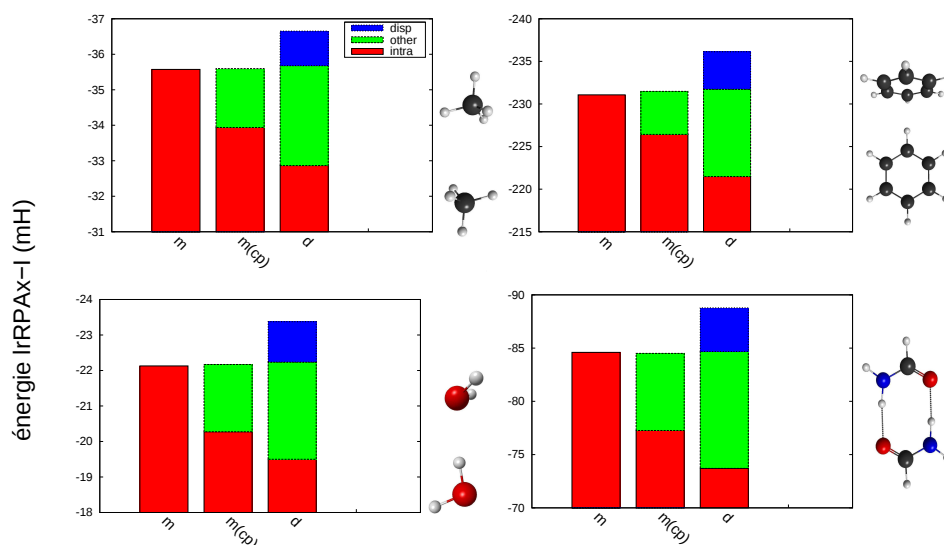


FIGURE 4.12 – Décomposition des énergies de corrélation de longue portée lrRPAX-I en différentes classes d'excitations pour le dimère méthane (en haut à gauche), benzène (en haut à droite), d'eau(en bas à gauche) et de formamide (en bas à droite), pour un paramètre de séparation de portée de $\mu=0.5$ bohr⁻¹. L'histogramme "m" montre l'énergie des monomères dans leurs base (c'est à dire juste avec la classe de corrélation intramoléculaire), l'histogramme "m(cp)" montre l'énergie des monomères dans la base du dimère (c'est à dire juste avec les classes de corrélation intramoléculaire, charge polarisation et BSSE), l'histogramme "d" montre l'énergie du dimère avec toutes les classes d'excitation intramoléculaire, dispersion et le reste des autres classes. Le zéro en énergie n'est pas montré dans le graphe pour plus de clarté.

Avec pré-sélection et sélection par seuil

La figure 4.13 montre l'énergie d'un dimère obtenu à partir de matrices RPA construites uniquement à partir des classes intramoléculaires et de dispersion ("d(i+d)") pour le paramètre de séparation de portée $\mu = 0.5$ bohr.

Si nous comparons cette énergie à celle des dimères ("d") construits à partir des matrices RPA complètes, nous voyons qu'elle est moindre ce qui est tout à fait normal.

Cependant, comme le montre également la figure 4.14, la contribution de dispersion (en bleu) est quasi invariante dans les dimères construits à partir des matrices RPA complètes et dans les dimères construits à partir des matrices RPA intramoléculaires plus dispersion ce qui est très encourageant.

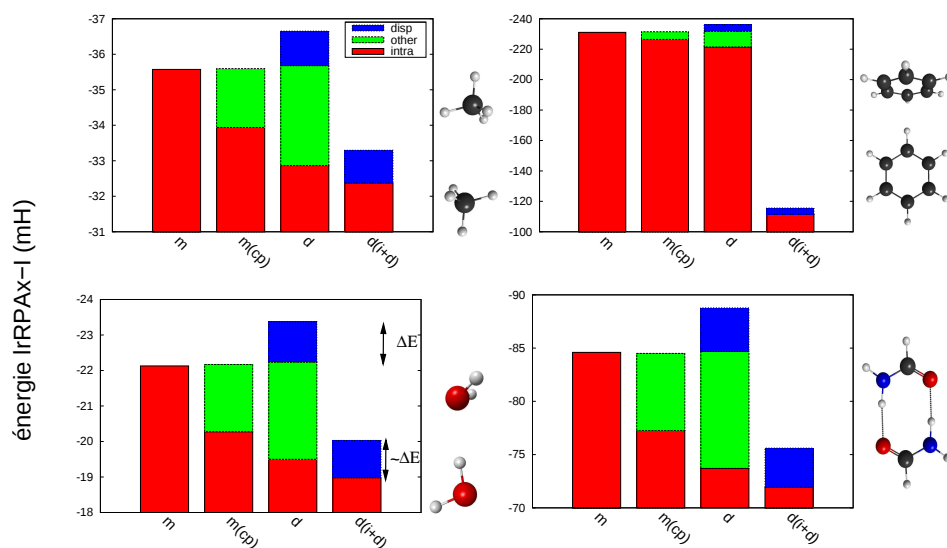


FIGURE 4.13 – Décomposition des énergies de corrélation de longue portée lrRPAX-I en différentes classes d’excitations pour le dimère méthane (en haut à gauche), benzène (en haut à droite), d’eau(en bas à gauche) et de formamide (en bas à droite), pour un paramètre de séparation de portée de $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$. L’histogramme “m” montre l’énergie des monomères dans leurs base (c’est à dire juste avec la classe de corrélation intramoléculaire), l’histogramme “m(cp)” montre l’énergie des monomères dans la base du dimère (c’est à dire juste avec les classes de corrélation intramoléculaire, charge polarisation et BSSE), l’histogramme “d” montre l’énergie du dimère avec toutes les classes d’excitation intramoléculaire, dispersion et le reste des autres classes. Enfin, l’histogramme “d(i+d)” contient l’énergie des dimères obtenus à partir des équations RPA construites uniquement avec les classes d’excitations intramoléculaire et dispersion. Le zéro en énergie n’est pas montré dans le graphe pour plus de clarté.

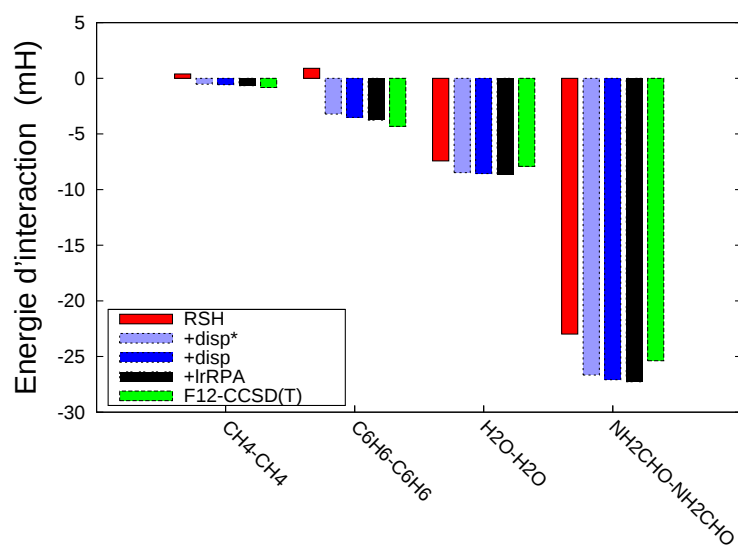


FIGURE 4.14 – Énergies d'interaction RSH (en rouge) seul, plus l'interaction lrRPAX-I en mH (en noir), la contribution de dispersion à l'énergie du dimère calculée respectivement à partir des matrices RPA complètes (en bleu foncé) et à partir des matrices RPA basées uniquement sur les classes intramoléculaire et dispersion (en bleu pâle) pour les dimères de methane, benzène, d'eau et de formamide pour un paramètre de séparation de portée μ de 0.5 bohr^{-1} . L'interaction de référence F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz est en vert clair.

Le tableau 4.3 montre les valeurs numériques des énergies d'interaction (en gras) et la contribution de dispersion des dimères provenant des matrices RPA (en beu) (1) complètes (disp) et (2) intramoléculaires plus dispersion (disp*). Nous montrons également l'effet de différents seuils de sélection.

Énergie (mH)/dimère	seuil τ	CH ₄ -CH ₄	C ₆ H ₆ -C ₆ H ₆	H ₂ O-H ₂ O	HCONH ₂ -HCONH ₂
ΔE_{RSH}		+0.393	+0.898	-7.423	-22.984
$+E_{lrRPAx-I}(\text{disp}),(\text{disp}^*)$	10^{-5}	+0.364 (+0.364)	-0.074 (-0.074)	-7.433 (-7.433)	-23.02 (-23.02)
$+E_{lrRPAx-I}(\text{disp}),(\text{disp}^*)$	10^{-6}	+0.033 (+0.033)	-1.101 (-1.101)	-7.758 (-7.758)	-23.94 (-23.94)
$+E_{lrRPAx-I}(\text{disp}),(\text{disp}^*)$	10^{-7}	-0.296 (-0.294)	-2.301 (-2.230)	-8.031 (-8.021)	-24.98 (-24.90)
$+E_{lrRPAx-I}(\text{disp}),(\text{disp}^*)$	10^{-8}	-0.407 (-0.398)	-2.943 (-2.806)	-8.331 (-8.299)	-25.89 (-25.74)
$+E_{lrRPAx-I}(\text{disp}),(\text{disp}^*)$	10^{-9}	-0.554 (-0.522)	-3.300 (-3.088)	-8.510 (-8.452)	-26.62 (-26.37)
$+E_{lrRPAx-I}(\text{disp}),(\text{disp}^*)$	10^{-10}	-0.568 (-0.528)	-3.429 (-3.180)	-8.547 (-8.474)	-26.89 (-26.57)
$+E_{lrRPAx-I}(\text{disp}),(\text{disp}^*)$		-0.579 (-0.528)	-3.513 (-3.218)	-8.562 (-8.475)	-27.09 (-26.67)
$+\Delta E_{lrRPAx-I}(\text{all})$		-0.664	-3.759	-8.628	-27.27
$\Delta E_{F12-CCSD(T)}$		-0.818	-4.318	-7.865	-25.38

TABLE 4.3 – Énergies d’interaction (en mH) pour les dimères d’eau, methane, formamide et benzène, pour un paramètre de séparation de portée de 0.5 bohr^{-1} , et différents seuils de sélection en perturbation τ . La contribution de corrélation est évaluée avec la classe de dispersion obtenue à partir des matrices RPA complètes, et entre parenthèses, avec la classe de dispersion obtenue à partir des matrices RPA pré-sélectionnées, i.e construites juste avec les excitations intramoléculaires et de dispersion. Toutes les orbitales de coeur sont gelées.

Il n’existe pas de grande différence entre les énergies de dispersion des dimères obtenus à partir des matrices RPA complètes et des matrices RPA intramoléculaires plus dispersion.

La convergence des énergies de dispersion des dimères sélectionnées vers l’énergie d’interaction des dimères sans sélection est plus rapide que si nous sélectionnons uniquement par seuil en perturbation. Cependant, la convergence des énergies sélectionnées n’est pas très régulière. Par exemple, la différence d’énergie pour les seuils de 10^{-7} et 10^{-8} Hartree sont du même ordre de grandeur, tout comme les différences d’énergie entre les seuils de 10^{-9} et 10^{-10} Hartree.

Les énergies de dispersion sans sélection ne convergent pas totalement vers l’énergie d’interaction totale.

En fonction du paramètre de séparation de portée

Nous avons vu que pour $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$, l’énergie d’interaction de longue portée RPA est équivalente à la contribution de dispersion des dimères calculés à partir des matrices RPA basées uniquement sur les excitations intramoléculaires et de dispersion. Nous vérifions maintenant est ce que cette équivalence est valable pour d’autres paramètres de séparation de portée. La figure 4.15 montre (1) l’énergie d’interaction de longue portée RPA (cercles), (2) la contribution de dispersion des dimères calculée à partir des matrices RPA complètes (carrés pleins) et (3) la contribution de dispersion des dimères calculés à partir des matrices RPA réduites aux excitations intramoléculaire plus dispersion (carrés vides) en fonction du

paramètre de séparation de portée. Calculer l'interaction RPA de longue portée à partir de la contribution des dispersion des dimères est une bonne approximation pour tout paramètre de séparation de portée pour les dimères dispersifs. Pour les dimères à liaison hydrogène, la contribution de dispersion des dimères est également une bonne approximation à l'énergie d'interaction de longue portée, sauf pour des paramètres de séparation de portée supérieurs à 0.5 bohr^{-1} . En effet, pour les complexes à liaison hydrogène il existe une polarisation de la densité électronique mutuelle des deux molécules. Pour des paramètres de séparation de portée en dessous de 0.5 bohr^{-1} la corrélation de longue portée est surtout de nature dispersive. Pour des paramètres de séparation de portée supérieurs à 0.5 bohr^{-1} la corrélation de longue portée contient de la dispersion, mais aussi une part de plus en plus grande de polarisation mutuelle des densités électronique de chaque molécule. La classe de dispersion seule ne peut modéliser la variation de la corrélation électronique due à la polarisation d'où le résultat observé.

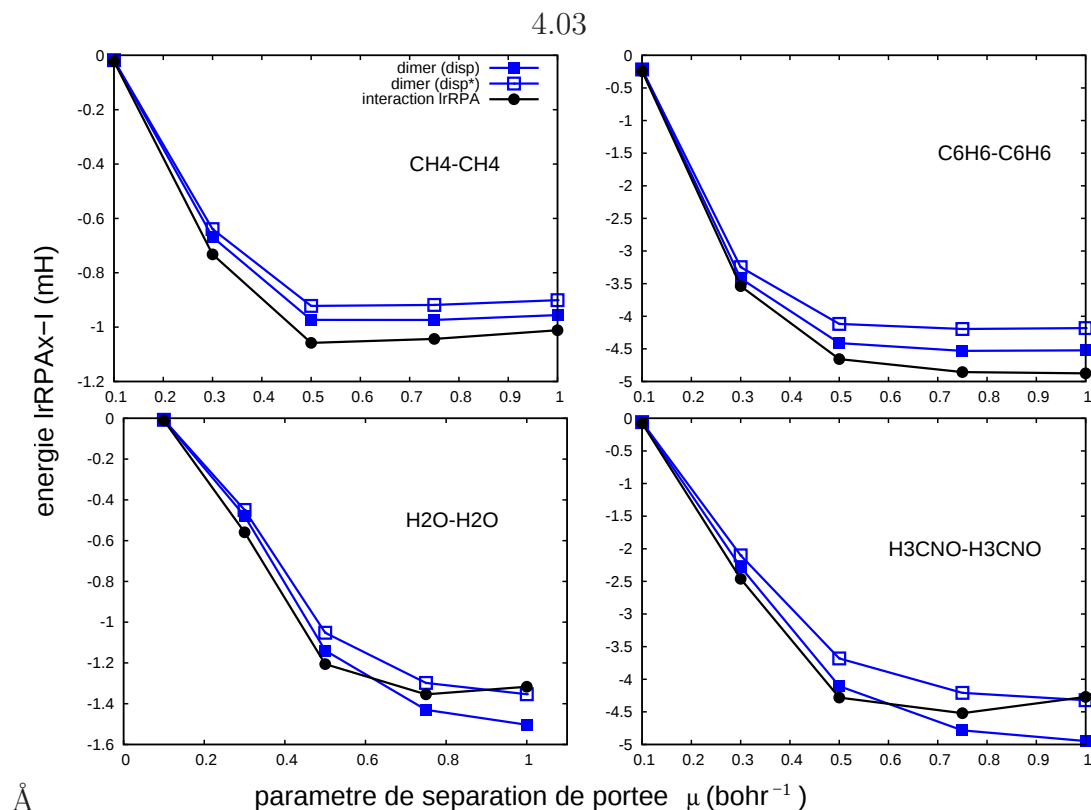


FIGURE 4.15 – Énergies d’interaction lrRPAX-I en mH (en cercles pleins) pour le dimère méthane (en haut à gauche), benzène (en haut à droite), d’eau (en bas à gauche) et de formamide (en bas à droite), en fonction du paramètre de séparation de portée μ . “disp” (en carrés pleins) et “disp*” (en carrés vides) représentent la contribution de dispersion à l’énergie du dimère calculée respectivement à partir des matrices RPA complètes et à partir des matrices RPA basées uniquement sur les classes intramoléculaire et dispersion.

4.4.3 Sélection d’excitations sur des complexes chargés

Nous avons vu que l’approximation de ne retenir que les excitations de dispersion du dimère donne une bonne estimation pour la contribution de corrélation à l’énergie d’interaction de longue portée. Ceci à la fois pour des systèmes tenus ensemble par dispersion et par liaison hydrogène. Nous avons vu également pour le dimère d’eau et de formamide qui sont à liaison hydrogène que pour des paramètres de séparation de portée qui tendent vers une énergie Hartree-Fock plus corrélation de longue portée, la correspondance entre la contribution de dispersion lrRPAX-I des dimères et l’énergie d’interaction lrRPAX-I prend une tendance

légèrement différente. Pour aller plus loin, nous étudions ici deux complexes dont la polarité est plus prononcée : le dimère d'ammonium-eau et enfin un cas plus extrême le dimère sodium ionique-eau.

Comme ces deux complexes sont peu étendus, nous construisons les orbitales du dimère a priori par IC de monoexcitation à partir d'orbitales canoniques au sein de chaque monomère. Cela implique que les orbitales occupées et virtuelles du dimère sont toujours localisées sur chaque monomère. La figure 4.16 donne la géométrie des deux complexes de cette partie :



FIGURE 4.16 – géométrie des deux complexes chargés de cette partie : le dimère d'ammonium-eau (à gauche, $d_{N-O} = 2.5\text{\AA}$) et le dimère de cation sodium-eau (à droite, $d_{Na^+-O} = 2.5\text{\AA}$).

A des distances intermoléculaires où les densités électroniques des deux molécules ne se recouvrent pas, le monomère chargé A polarise le monomère B. La polarisation confine les électrons du monomère B dans un plus petit espace, ce qui augmente la corrélation électronique au sein de B. La somme de la corrélation de longue portée des monomères peut alors être plus élevée que celle du dimère d'où une contribution à l'énergie de corrélation de longue portée positive.

A courte distance intermoléculaire la polarisation du monomère chargé A sur B est plus intense, mais la densité électronique de B est moins confinée du fait du recouvrement des densités électroniques de A et de B qui apporte de la répulsion de Pauli.

dimère d'ammonium-eau

Nous représentons donc en figure 4.17 la contribution de corrélation à longue portée en fonction de la distance intermoléculaire pour le complexe d'ammonium-eau :

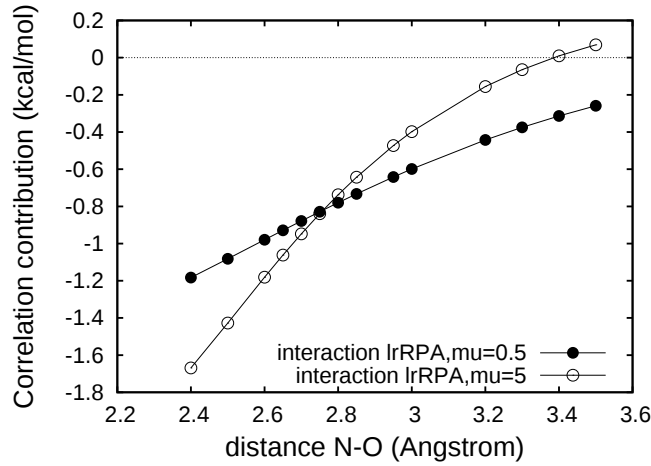


FIGURE 4.17 – Contribution de longue portée (lr) à l'énergie d'interaction en RPA en fonction de la distance intermoléculaire pour le dimère d'ammonium-eau pour deux paramètres de séparation de portée différents $\mu=0.5$ bohr⁻¹ et $\mu=5$ bohr⁻¹.

Traiter la contribution à l'énergie d'interaction de manière significative avec la DFT à courte portée (i.e $\mu=0.5$ bohr⁻¹) donne une contribution toujours attractive quelle que soit la distance intermoléculaire, c'est à dire quelque soit l'intensité de la polarisation. D'autre part, traiter la corrélation uniquement en post-Hartree-Fock (i.e $\mu=5$ bohr⁻¹), donne une contribution de corrélation de longue portée à l'énergie d'interaction attractive seulement pour des distances inférieures à 3.5, 3.2 et 3.0 Å en RPA. La tendance est la même pour les trois méthodes post-Hartree Fock.

Nous nous focalisons à présent sur la distance intermoléculaire de 3.5 Å de la figure 4.17, où la polarisation est la plus intense. La figure 4.18 montre la contribution à l'énergie de corrélation de longue portée en RPAX-I pour la distance intermoléculaire de 3.5Å pour un paramètre de séparation de portée de 0 à 5 bohr⁻¹.

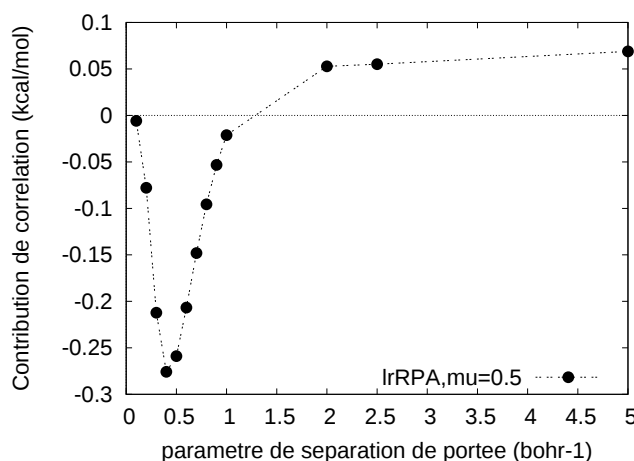


FIGURE 4.18 – Contribution de longue portée (lr) de l'énergie d'interaction lrRPAx-I pour différents paramètres de séparation de portée pour le dimère d'ammonium-eau à une distance de 3.5 Å.

La contribution de corrélation de longue portée à l'énergie d'interaction est attractive pour un paramètre de séparation de portée inférieur à $\mu=1$ bohr⁻¹ avec un minimum pour $\mu=0.5$ bohr⁻¹. Pour des paramètres de séparation de portée supérieurs la contribution de corrélation de longue portée à l'énergie d'interaction est répulsive.

Après avoir déterminé les conditions pour lesquelles la corrélation de longue portée à l'énergie d'interaction est attractive sur le dimère d'ammonium-eau, nous testons notre approximation de dispersion des dimères. La figure 4.19 montre la contribution RPA de longue portée à l'énergie d'interaction et les contributions de dispersion des dimères issus des matrices RPA complètes et des matrices RPA construites uniquement avec les classes intramoléculaires et dispersion pour le paramètre de séparation de portée $\mu=0.5$ bohr⁻¹ :

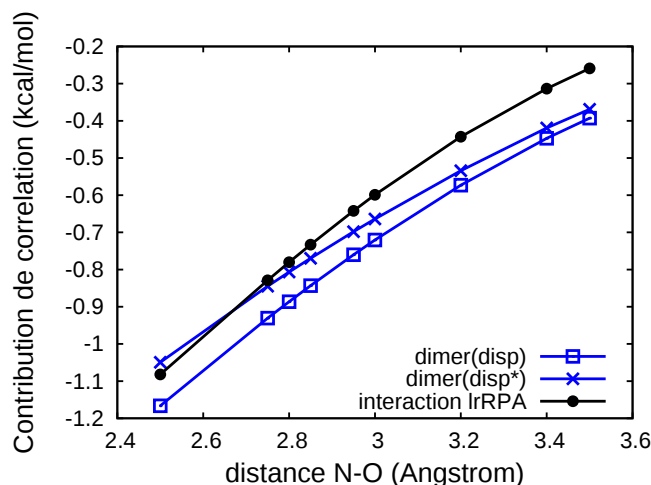


FIGURE 4.19 – Contribution RPA de longue portée à l'énergie d'interaction et les contribution de dispersion des dimères issus des matrices RPA complètes (bleu) et des matrices RPA construites uniquement avec les classes intramoléculaires et dispersion (noir) pour le paramètre de séparation de portée $\mu=0.5$ bohr $^{-1}$.

Évaluer la contribution de longue portée RPA par la contribution de dispersion des dimères issues des matrices RPA complètes donne une différence de 0.05 kcal.mol $^{-1}$ avec l'interaction de longue portée respectivement pour la distance $d_{N-O} = 2.5\text{\AA}$ et $d_{N-O} = 3.5\text{\AA}$, ce qui est une bonne approximation. Nous trouvons une tendance équivalente à celle observée sur les dimères à liaison hydrogène d'eau et de formamide. En effet, la polarisation est plus prononcée pour la distance $d_{N-O} = 3.5\text{\AA}$ d'où une tendance légèrement différente de la contribution de dispersion des dimères avec l'interaction de longue portée.

D'autre part, évaluer la contribution de longue portée RPA par la contribution de dispersion des dimères issues des matrices RPA construites sur les classes intramoléculaires et dispersion donne une différence constante de 0.1 kcal.mol $^{-1}$ avec l'interaction de longue portée pour toute distance entre $d_{N-O} = 2.5\text{\AA}$ et $d_{N-O} = 3.5\text{\AA}$, ce qui est aussi une bonne approximation.

dimère de cation sodium-eau

Nous nous intéressons maintenant à un cas de polarisation plus prononcé qui est le dimère de cation sodium-eau pour sa distance d'équilibre ($d_{Na^+-O} = 2.5\text{\AA}$). Il n'existe en effet aucun paramètre de séparation de portée pour lequel la contribution à la corrélation de longue portée est attractive comme le montre la figure 4.4.3. Pour des distances intermoléculaires supérieures, on s'attend également à ce que la polarisation soit encore plus élevée. Dans ce cas, nous ne pouvons appliquer

notre approximation de la contribution de dispersion des dimères.

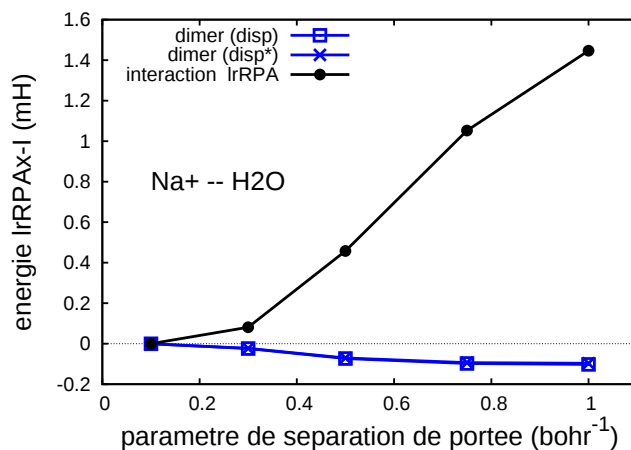


FIGURE 4.20 – Énergie d’interaction lrRPAx-I en mH (en cercles pleins) pour le dimère de cation sodium - eau en fonction du paramètre de séparation de portée μ . “disp” (en carrés pleins) et “disp*” (en carrés vides) représentent la contribution de dispersion à l’énergie du dimère calculée respectivement à partir des matrices RPA complètes et à partir des matrices RPA basées uniquement sur les classes intramoléculaire et dispersion.

Pour les systèmes où la contribution de corrélation à l’énergie RPA est répulsive, nous pouvons cependant réaliser une sélection par seuil en perturbation. La figure 4.21 montre les énergies d’interaction de longue portée sélectionnées par un seuil en perturbation de $\tau = [10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}]H$ en fonction du paramètre de séparation de portée. Nous avons une convergence rapide de l’énergie d’interaction sélectionnée vers l’énergie d’interaction sans sélection contrairement à ce que nous avons observé pour les dimères non chargés. En effet, un seuil de sélection de $\tau = 10^{-8}H$ sur les monomères et dimères donne presque la totalité de l’interaction de longue portée pour tout paramètre de séparation de portée.

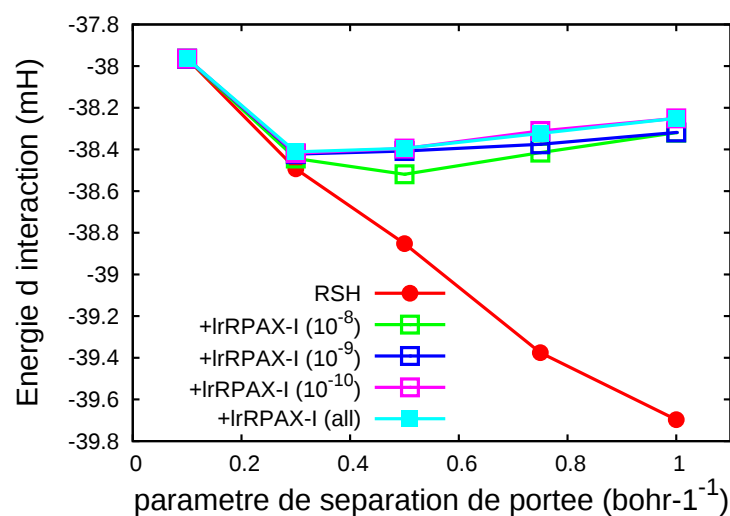


FIGURE 4.21 – Énergie d'interaction RSH et RSH+lrRPAX-I en fonction du paramètre de séparation de portée μ pour différents seuils de sélection en perturbation $\tau = [10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}]H$ pour le dimère de cation sodium-eau.

Bien que la corrélation de longue portée existe dans tout dimère, nous pouvons dans certains cas délaissier son calcul pour des raisons pratiques. Le tableau 4.4 montre la proportion de contribution RPA de longue portée à l'énergie d'interaction totale pour tous les complexes étudiés dans ce chapitre pour un paramètre de portée de $\mu=0.5$ bohr⁻¹. Pour les dimères dispersifs de benzène et de méthane, la contribution de longue portée RPA représente à elle seule plus de 100% de l'interaction, et est indispensable pour avoir une interaction attractive. Pour les dimères à liaison hydrogène d'eau et de formamide, l'énergie d'interaction de la DFT de courte portée contient déjà 75% de l'interaction totale, le calcul de l'interaction de longue portée est donc requis. Enfin, la DFT de courte portée contient plus de 95% de l'interaction totale pour les dimères chargés de cation sodium-eau et ammonium-eau. D'un point de vue pratique, le calcul de la contribution de longue portée sur les dimères chargé n'est donc pas indispensable.

Energie (mH)/dimère	H ₂ O-H ₂ O	CH ₄ -CH ₄	HCONH ₂ -HCONH ₂	C ₆ H ₆ -C ₆ H ₆	NH ₄ ⁺ -H ₂ O ⁴	Na ⁺ -H ₂ O
ΔE_{RSH}	-7.42	+0.39	-22.98	+0.89	-31.58	-38.85
$\Delta E_{lrRPAx-I}$	-1.20	-1.05	-4.28	-4.65	-1.59	+0.45
ΔE	-8.62	-0.66	-27.27	-3.75	-33.17	-38.39
$\frac{\Delta E_{lrRPAx-I}}{\Delta E}$	13.9	159.1	15.7	123.8	4.8	-1.1

TABLE 4.4 – Proportion de contribution de RPA de longue portée pour l'énergie d'interaction des dimères étudiés dans ce chapitre pour un paramètre de séparation de portée $\mu=0.5$ bohr⁻¹.

4.4.4 Sélection d'excitations en fonction de la distance intermoléculaire

Nous avons jusqu'ici étudié la sélection d'excitations sur des dimères à la distance d'équilibre. Or il est important de vérifier si l'approximation de dispersion permet de capturer le comportement asymptotique de la dispersion avec la distance intermoléculaire. En effet, les fonctionelles hybrides M06[210] paramétrisées pour les interactions intermoléculaires permettent de capturer la dispersion à la distance d'équilibre, mais pas son comportement asymptotique avec la distance intermoléculaire[101].

Nous représentons donc en figure 4.4.4 pour le dimère de méthane les interactions RSH (ronds rouges), plus la contribution de dispersion des dimères à partir des matrices RPA complètes (carrés bleus pleins) et des matrices RPA aux excitations intramoléculaires et de dispersion (carrés bleus vides), ainsi que l'interaction RPA de longue portée (en carrés noir) et l'interaction de référence F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz en vert en fonction du facteur de distance intermoléculaire (prise à partir de la distance entre les atomes de carbone).

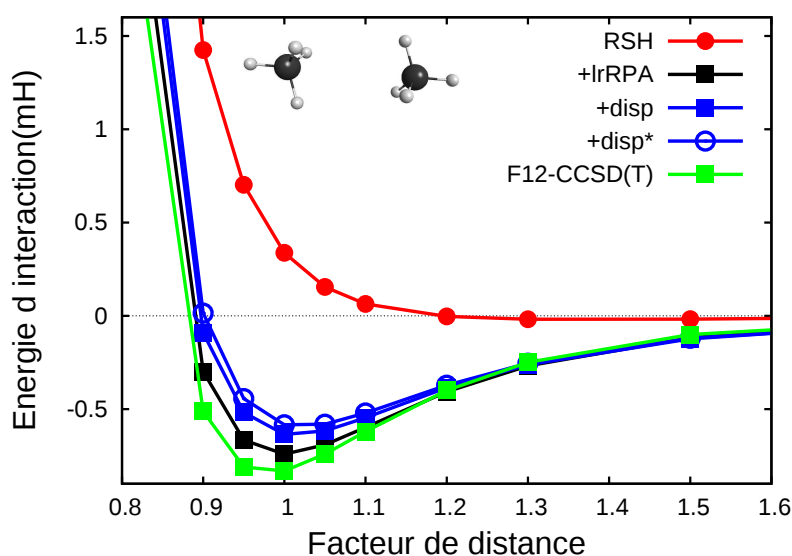


FIGURE 4.22 – Energies d’interaction RSH (ronds rouges), plus la contribution de dispersion des dimères à partir des matrices RPA complètes (carrés bleus pleins) et des matrices RPA aux excitations intramoléculaires et de dispersion (carrés bleus vides), ainsi que l’interaction RPA de longue portée (en carrés noir) et l’interaction de référence F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz en vert pour le dimère de méthane en fonction du facteur de distance intermoléculaire (prise à partir de la distance entre les atomes de carbone).

L’ajout de l’approximation de dispersion à l’interaction RSH permet de récupérer la majorité de l’interaction pour les facteurs de distances inférieurs à 1.20 et toute l’interaction pour des distances supérieures. De plus, l’ajout de l’approximation de dispersion à l’interaction RSH donne un comportement asymptotique correct avec la distance intermoléculaire. A courte distance intermoléculaire, l’approximation de dispersion fonctionne moins bien, mais permet néanmoins de récupérer une grande partie de l’interaction. Enfin, le temps de calcul est réduit d’un facteur 30 entre l’interaction RPA totale et l’interaction RSH plus l’approximation de dispersion à partir des matrices RPA aux excitations intramoléculaires et de dispersion.

4.5 Conclusion

Nous avons proposé et évalué dans ce chapitre deux méthodes de sélection des excitations dans le cadre de la DFT à séparation de portée et de la RPA à longue portée pour des complexes à interactions variées. La construction d'orbitales occupées et virtuelles assignées à chaque monomère dans une approche fragmentée nous a permis de décomposer l'énergie de corrélation de longue portée en différentes classes d'excitations intra et intermoléculaires. D'autre part, nous avons défini un seuil énergétique basé sur la contribution en perturbation de chaque paire d'orbitale occupée-virtuelle.

A partir des résultats présentés, nous concluons que la sélection d'excitations via un critère énergétique seul donne des énergies d'interaction sélectionnées qui convergent lentement vers les énergies d'interaction sans sélection. En effet, l'interaction est de deux ordres de grandeurs moindre que les contributions des monomères et des dimères sélectionnées de manière individuelles. Cependant, nous avons remarqué que le calcul direct de la contribution de dispersion à l'énergie RPA des dimères obtenues à partir des matrices RPA (1) complètes ou (2) réduites uniquement aux classes d'excitations intramoléculaire et dispersion, donne accès directement à l'énergie d'interaction RPA de longue portée. De même, l'ajout d'un seuil énergétique à l'approximation de dispersion montre que la convergence vers l'énergie d'interaction non sélectionnée est plus rapide que dans le cas d'une sélection par seuil. L'effort de calcul de l'interaction de longue portée est réduit de manière significative du fait (1) du nombre moindre d'excitations requises et (2) qu'il n'est pas nécessaire de calculer l'énergie des monomères.

Nous avons montré que calculer l'interaction de longue portée par la contribution de dispersion des dimères est une bonne approximation pour tout paramètre de séparation de portée pour les dimères dispersifs de méthane et de benzène.

Pour les complexes à liaison hydrogène d'eau et de formamide, calculer l'interaction de longue portée par la contribution de dispersion des dimères est une bonne approximation également, mais qui s'atténue pour des valeurs du paramètre de séparation de portée supérieures à 0.5 bohr^{-1} . En effet, il existe pour ces complexes une polarisation de la densité électronique mutuelle des deux molécules. Pour des paramètres de séparation de portée en dessous de 0.5 bohr^{-1} la corrélation de longue portée est surtout de nature dispersive. Pour des paramètres de séparation de portée supérieurs à 0.5 bohr^{-1} la corrélation de longue portée contient de la dispersion, mais aussi une part de plus en plus grande de polarisation mutuelle des densités électronique de chaque molécule. La classe de dispersion seule ne peut dans ce cas modéliser la variation de la corrélation électronique due à la polarisation d'où le résultat observé. Un cas extrême de cette situation est la dimère de cation sodium-eau où la contribution de dispersion des dimères est insignifiante dans l'interaction de longue portée. Il est néanmoins pos-

sible pour le dimère chargé d'ammonium-eau de calculer l'interaction de longue portée par la dispersion des dimères. Il faut pour cela que le paramètre de séparation de portée soit inférieur à 0.5 bohr^{-1} , zone où la contribution de longue portée est attractive.

I

4.6 Annexe : Dérivation des équations RPA

Pour dériver les équations RPA (random phase approximation) nous suivons la présentation de Hansen et al. [75], dans un langage proche du chimiste théoricien habitué à perturbation et interaction de configurations. En effet, les équations RPA ont été obtenues par différentes approches dans la littérature (e.g. [15, 32, 74]).

RPA décrit des énergies d'excitations, en tenant compte d'un minimum de corrélation électronique. Pour commencer, Hansen et al. partent de la relation hypervirielle (équation 4.24) pour un opérateur monoélectronique (pas forcément hermitien) $\hat{F}$, i.e :

$$\langle \Psi_0 | [\hat{F}, \hat{H}] | \Psi_q \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{F} | \Psi_q \rangle E_q - E_0 \langle \Psi_0 | \hat{F} | \Psi_q \rangle = \Delta E_{0q} \langle \Psi_0 | \hat{F} | \Psi_q \rangle \quad (4.24)$$

pour des fonctions propres de l'hamiltonien $\hat{H}$. ΔE_{0q} est l'énergie de transition entre l'état fondamental Ψ_0 et l'état excité Ψ_q . En partant d'une référence Hartree-Fock Φ_0 , le théorème de Brillouin (équation 4.25) :

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle = 0 \quad (4.25)$$

justifie la représentation approximative de l'état fondamental Ψ_0 par un développement en déterminants doublement excité (équation 4.26) et de l'état excité Ψ_q par un développement en déterminants monoexcités (équation 4.27) :

$$|\Psi_0\rangle = N_0 \left[|\Phi_0\rangle + \frac{1}{4} \sum_{i,a} \sum_{j,b} D_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \right] \quad (4.26)$$

$$|\Psi_q\rangle = \sum_{k,c} c_k^c(q) |\Phi_k^c\rangle \quad (4.27)$$

avec i, j, k et a, b, c qui dénotent respectivement les spinorbitales occupées et virtuelles du système. Avec ces définitions de l'état fondamental et de l'état excité nous pouvons développer la partie droite de l'équation (4.24) :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{F} | \Psi_q \rangle &= N_0 \left\langle \left(\Phi_0 + \frac{1}{4} \sum_{i,a} \sum_{j,b} D_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \right) \middle| \hat{F} \middle| \left(\sum_{k,c} c_k^c(q) \Phi_k^c \right) \right\rangle \\ &= N_0 \sum_{i,a} c_i^a(q) \left[\langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_i^a \rangle + \sum_{j,b} \sum_{k,c} D_{ij}^{ab} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{F} | \Phi_k^c \rangle \right] \end{aligned} \quad (4.28)$$

Or, parmi tous les éléments de la double somme $\sum_{j,b} \sum_{k,c} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{F} | \Phi_k^c \rangle$ que les éléments pour $j, b = k, c$ ne seront pas nuls (car plus qu'une seule différence d'occupation), et $\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{F} | \Phi_j^b \rangle = \langle \Phi_i^a | \hat{F} | \Phi_0 \rangle$ par réduction d'indices communs. L'élément

$\langle \Phi_i^a | \hat{F} | \Phi_0 \rangle$ peut alors être sorti de la somme ce qui donne :

$$\langle \Psi_0 | \hat{F} | \Psi_q \rangle = N_0 \sum_{i,a} \left[c_i^a(q) \langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_i^a \rangle + \langle \Phi_i^a | \hat{F} | \Phi_0 \rangle \sum_{j,b} D_{ij}^{ab} c_j^b(q) \right] \quad (4.29)$$

Il est utile d'introduire les quantités :

$$\begin{aligned} X_{ia}^q &= N_0 c_i^a(q) \\ Y_{ia}^q &= N_0 \sum_{j,b} D_{ij}^{ab} c_j^b(q) \end{aligned} \quad (4.30)$$

avec alors

$$Y_{ia}^q = \sum_{j,b} D_{ij}^{ab} X_{jb}^q \quad (4.31)$$

D'où la relation inverse matricielle

$$D = Y \cdot X^{-1} \quad (4.32)$$

pour déterminer des coefficients D_{ij}^{ab} à partir des matrices X et Y . Ceci permet de réécrire l'équation 4.29 :

$$\langle \Psi_0 | \hat{F} | \Psi_q \rangle = \sum_{i,a} \left[\langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_i^a \rangle X_{ia}^q + \langle \Phi_i^a | \hat{F} | \Phi_0 \rangle Y_{ia}^q \right] \quad (4.33)$$

Maintenant, nous développons le terme gauche de l'équation 4.24 de la même manière qu'on l'a fait pour la partie droite :

$$\langle \Psi_0 | [\hat{F}, \hat{H}] | \Psi_q \rangle = \sum_{i,a} \left[\langle \Phi_0 | [\hat{F}, \hat{H}] | \Phi_i^a \rangle X_{ia}^q + \langle \Phi_i^a | [\hat{F}, \hat{H}] | \Phi_0 \rangle Y_{ia}^q \right] \quad (4.34)$$

On peut alors réécrire 4.24 comme :

$$\begin{aligned} & \sum_{i,a} \left[\langle \Phi_0 | \hat{F} \hat{H} - \hat{H} \hat{F} | \Phi_i^a \rangle X_{ia}^q + \langle \Phi_i^a | \hat{F} \hat{H} - \hat{H} \hat{F} | \Phi_0 \rangle Y_{ia}^q \right] \\ &= \Delta E_{0q} \sum_{i,a} \left[\langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_i^a \rangle X_{ia}^q + \langle \Phi_i^a | \hat{F} | \Phi_0 \rangle Y_{ia}^q \right] \end{aligned} \quad (4.35)$$

En considérant que la base des orbitales Hartree-Fock forme un ensemble complet de sorte à ce qu'on puisse utiliser la résolution de l'identité dans l'espace de déterminants :

$$1 = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0| + \sum_{i,a} |\Phi_i^a\rangle\langle\Phi_i^a| + \frac{1}{4} \sum_{i,a} \sum_{j,b} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle\langle\Phi_{ij}^{ab}| + \dots \quad (4.36)$$

qui est une relation exacte car tous les déterminants sont antisymétriques par échange d'électron [123]. En insérant la résolution d'identité pour l'élément $\langle \Phi_0 | \hat{F} \hat{H} | \Phi_i^a \rangle$ de l'équation 4.35 on écrit :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{F} \hat{H} | \Phi_i^a \rangle &= \langle \Phi_0 | \hat{F} \left(|\Phi_0\rangle \langle \Phi_0| + \sum_{j,b} |\Phi_j^b\rangle \langle \Phi_j^b| + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \sum_{j,b} \sum_{k,c} |\Phi_{jk}^{bc}\rangle \langle \Phi_{jk}^{bc}| + \dots \right) \hat{H} | \Phi_i^a \rangle \\ &= \sum_{j,b} \langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_j^b \rangle \langle \Phi_j^b | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle \end{aligned} \quad (4.37)$$

La réduction formidable s'obtient grâce au théorème de Brillouin ($\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle = 0$), puis $\langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_{jk}^{bc} \rangle \cdot \langle \Phi_{jk}^{bc} | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle = 0$ car $\langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_{jk}^{bc} \rangle = 0$ (avec $\langle \Phi_{jk}^{bc} | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle \neq 0$).

De même, le développement de $\langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{F} | \Phi_i^a \rangle$ donne

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{F} | \Phi_i^a \rangle &= \langle \Phi_0 | \hat{H} \left(|\Phi_0\rangle \langle \Phi_0| + \sum_{j,b} |\Phi_j^b\rangle \langle \Phi_j^b| + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \sum_{j,b} \sum_{k,c} |\Phi_{jk}^{bc}\rangle \langle \Phi_{jk}^{bc}| + \dots \right) \hat{F} | \Phi_i^a \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_i^a \rangle + \sum_{j,b} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_j^b | \hat{F} | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (4.38)$$

avec les mêmes arguments que précédent pour réduire les sommes et excitations. Traitant de la même façon les autres termes de la partie gauche de l'équation (4.35), on obtient finalement

$$\begin{aligned} &\sum_{i,a} \left[\left(\sum_{j,b} \langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_j^b \rangle \langle \Phi_j^b | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle \right) - \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_i^a \rangle \right. \\ &\quad \left. - \sum_{j,b} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_j^b | \hat{F} | \Phi_0 \rangle \right] X_{ia}^q \\ &+ \left[\left(\sum_{j,b} \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle \langle \Phi_j^b | \hat{F} | \Phi_0 \rangle \right) - \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_i^a | \hat{F} | \Phi_0 \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j,b} \langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_j^b \rangle \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \right] Y_{ia}^q \end{aligned}$$

Avec les matrices A et B définies comme

$$A_{ia,jb} = \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle - \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \delta_{ab} \delta_{ij} \quad (4.39)$$

$$B_{ia,jb} = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \quad (4.40)$$

$A_{ia,jb}$ est une matrice hermitienne et $B_{ia,jb}$ une matrice symétrique. Nous pouvons alors réécrire 4.39 comme :

$$\begin{aligned} \sum_{i,a} & \left\{ X_{ia}^q \left[\sum_{j,b} \langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_j^b \rangle A_{ia,jb} - \langle \Phi_j^b | \hat{F} | \Phi_0 \rangle B_{ia,jb} \right] \right. \\ & \left. + Y_{ia}^q \left[\sum_{j,b} -\langle \Phi_j^b | \hat{F} | \Phi_0 \rangle A_{ia,jb} - \langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_j^b \rangle B_{ia,jb} \right] \right\} \\ & = \Delta E_{0q} \sum_{j,b} \left[\langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_j^b \rangle X_{jb}^q + \langle \Phi_j^b | \hat{F} | \Phi_0 \rangle Y_{jb}^q \right] \end{aligned} \quad (4.41)$$

Rien n'est dit sur l'opérateur monoélectronique $\hat{F}$, donc les éléments $\langle \Phi_j^b | \hat{F} | \Phi_0 \rangle$ et $\langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_j^b \rangle$ sont a priori linéairement indépendants. L'équation 4.41 doit être satisfaite pour (1) tout indice j, b et (2) pour $\langle \Phi_j^b | \hat{F} | \Phi_0 \rangle$ et $\langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_j^b \rangle$ séparément, ce qui donne les équations RPA :

$$\sum_{i,a} [A_{ijab} X_{ia}^q + B_{ijab} Y_{ia}^q] = \Delta E_{0q} X_{jb}^q \quad (4.42)$$

$$\sum_{i,a} [B_{ijab}^* X_{ia}^q + A_{ijab}^* Y_{ia}^q] = -\Delta E_{0q} Y_{jb}^q \quad (4.43)$$

qu'on peut réécrire sous forme matricielle comme :

$$\begin{pmatrix} A_{ia,jb} & B_{ia,jb} \\ -B_{ia,jb} & -A_{ia,jb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{jb}^q \\ Y_{jb}^q \end{pmatrix} = \Delta E_{0q} \begin{pmatrix} X_{ia}^q \\ Y_{ia}^q \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

L'expression de l'énergie de corrélation RPA par connection adiabatique que nous utilisons au chapitre 4 peut être obtenue directement à partir des équations RPA[190]. Cependant exprimer l'énergie de corrélation en RPA par connection adiabatique est une manière parmi d'autres, dont la formulation ring-CCD[191]. Nous reportons ici les travaux publiés par Scuseria et al.[167] qui montrent l'équivalence entre les équations de la RPA et les équations ring-CCD. Nous montrerons ensuite dans l'annexe suivante l'invariance des équations RPA à la localisation, d'où l'invariance de toutes les formulations de l'énergie RPA.

Il a été montré [61] que l'énergie de corrélation d'un état fondamental en RPA équivaut à la différence entre des énergies de point zéro d'un oscillateur harmonique⁵ pour un état fondamental corrélé ($\frac{\omega_i}{2}$) et non corrélé ($\frac{\nu_i}{2}$), d'où :

$$E_c^{RPA} = \frac{1}{2} \sum_i' (\omega_i - \nu_i) = \frac{1}{2} Tr(\mathbf{w} - \mathbf{A}) \quad (4.45)$$

5. $\hbar=1$ en unités atomiques

avec le ' qui indique que seules les énergies d'excitations positives sont incluses dans $\mathbf{w}$. Nous multiplions maintenant les équations RPA par $\mathbf{X}^{-1}$, en assumant que $\mathbf{X}^{-1}$ existe, d'où :

$$\begin{pmatrix} A_{ia,jb} & B_{ia,jb} \\ -B_{ia,jb} & -A_{ia,jb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ T \end{pmatrix} R \quad (4.46)$$

avec :

$$T = Y X^{-1} \quad (4.47)$$

$$R = X \omega X^{-1} \quad (4.48)$$

d'où :

$$\begin{pmatrix} A + BT \\ -B - AT \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ T \end{pmatrix} R \quad (4.49)$$

à partir de $\mathbf{A} + \mathbf{BT} = \mathbf{R}$, nous avons alors :

$$Tr(\mathbf{BT}) = Tr(\mathbf{R} - \mathbf{A}) = Tr(\mathbf{w} - \mathbf{A}) \quad (4.50)$$

or, $Tr(\mathbf{BT})$ est l'expression de l'énergie de corrélation en ring-CCD modulo un facteur $\frac{1}{4}$ [130] :

$$E_c^{RPA} = E_c^{rCCD} = \frac{1}{4} Tr(\mathbf{BT}) \quad (4.51)$$

4.7 Annexe : Invariance des équations RPA à la localisation

Nous reproduisons ici le raisonnement de Bouman et al. [20] pour démontrer l'invariance des équations RPA à une transformation unitaire des orbitales.

Les équations RPA à résoudre pour les quantités à 2 indices ("vecteurs") $X_{i,a}$, $Y_{i,a}$ et valeurs propres ΔE_{0q} sont (voir chapitre précédent)

$$\begin{pmatrix} A & B \\ -B & -A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X^q \\ Y^q \end{pmatrix} = \Delta E_{0q} \begin{pmatrix} X^q \\ Y^q \end{pmatrix} \quad (4.52)$$

avec les "matrices" A et B

$$\begin{aligned} A_{(i,a),(j,b)} &= \delta_{ab}\delta_{ij}(\epsilon_i - \epsilon_a) + 2(ia|jb) - (ij|ab) \\ B_{(i,a),(j,b)} &= 2(ia|jb) - (ib|ja) \end{aligned} \quad (4.53)$$

Nous écrivons la partie $\delta_{ab}\delta_{ij}(\epsilon_i - \epsilon_a)$ comme

$$A_{(i,a),(j,b)} = \langle \Phi_i^a(S) | \hat{H} | \Phi_j^b(S) \rangle = F_{ij}\delta_{ab} - F_{aa}\delta_{ij} + 2(ia|jb) - (ij|ab) \quad (4.54)$$

avec des exciations couplées en singulet $\Phi_i^a(S) = 1/\sqrt{2}(\Phi_i^a + \Phi_i^{\bar{a}})$ pour appliquer une transformation unitaire sur les éléments de la matrice de Fock, dont les éléments diagonaux sont les ϵ_i et ϵ_a .

Les orbitales occupées i, j et virtuelles a, b sont alors transformées séparément par des rotations unitaires (orthogonale dans le cas d'orbitales réelles) T et S des orbitales canoniques en orbitales localisées

$$\begin{aligned} \phi'_i &= \sum_j T_{ij} \phi_j \\ \phi'_a &= \sum_b S_{ab} \phi_b \end{aligned} \quad (4.55)$$

et inversement

$$\begin{aligned} \phi_i &= \sum_j T_{ij}^\dagger \phi'_j = \sum_j T_{ji} \phi'_j \\ \phi_a &= \sum_b S_{ab}^\dagger \phi'_b = \sum_b S_{ba} \phi'_b \end{aligned} \quad (4.56)$$

puisque les matrices S et T sont unitaires ($S^{-1} = S^\dagger$, $T^{-1} = T^\dagger$). Nous pouvons alors transformer une matrice F par

$$F'_{ij} = \sum_{kl} T_{ik} T_{jl} F_{kl} = \sum_{kl} T_{ik} F_{kl} T_{lj}^\dagger$$

$$\begin{aligned} F'_{ia} &= \sum_{jb} T_{ij} S_{ab} F_{jb} = \sum_{jb} T_{ij} F_{jb} S_{ba}^\dagger \\ F'_{ab} &= \sum_{cd} S_{ac} S_{bd} F_{cd} = \sum_{cd} S_{ac} F_{cd} S_{db}^\dagger \end{aligned} \quad (4.57)$$

Pour transformer les vecteurs RPA X^q et Y^q nous introduisons une transformation qui agit sur l'index occupé i et virtuel a à la fois

$$V_{(i,a),(j,b)} = T_{ab} S_{ij} \quad (4.58)$$

et de même

$$\begin{aligned} (X')_{(i,a)}^q &= \sum_{jb} V_{(i,a),(j,b)} X_{(j,b)}^q \\ (Y')_{(i,a)}^q &= \sum_{jb} V_{(i,a),(j,b)} Y_{(j,b)}^q \end{aligned} \quad (4.59)$$

Les matrices A et B se transforment comme avant par

$$\begin{aligned} A'_{(i,a),(j,b)} &= \sum_{klcd} V_{(i,a),(k,c)} A_{(k,c),(l,d)} V_{(l,d),(j,b)}^\dagger \\ B'_{(i,a),(j,b)} &= \sum_{klcd} V_{(i,a),(k,c)} B_{(k,c),(l,d)} V_{(l,d),(j,b)}^\dagger \end{aligned} \quad (4.60)$$

ce que nous pouvons écrire comme $A' = V A V^\dagger$ et $B' = V B V^\dagger$. En multipliant l'équation 4.52 de gauche par V , nous avons

$$\begin{pmatrix} V(A X^q + B Y^q) \\ -V(B X^q + A Y^q) \end{pmatrix} = \Delta E_{0q} \begin{pmatrix} V X^q \\ V Y^q \end{pmatrix} \quad (4.61)$$

soit

$$\begin{pmatrix} V A V^\dagger & V B V^\dagger \\ -V B V^\dagger & -V A V^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V X^q \\ V Y^q \end{pmatrix} = \Delta E_{0q} \begin{pmatrix} V X^q \\ V Y^q \end{pmatrix} \quad (4.62)$$

ce qui n'est rien d'autre que

$$\begin{pmatrix} A' & B' \\ -B' & -A' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (X')^q \\ (Y')^q \end{pmatrix} = \Delta E_{0q} \begin{pmatrix} (X')^q \\ (Y')^q \end{pmatrix} \quad (4.63)$$

Avec les mêmes E_{0q} nous avons alors la même énergie de corrélation RPA, indépendamment de la localisation.

De la même manière que dans l'annexe précédente, il est possible d'extraire une expression de l'énergie de corrélation en RPA par une formulation ring-CCD. Cette formulation est la même qu'en orbitales canoniques. L'invariance de la formulation ring-CCD suffit à montrer l'invariance de toutes les autres formulations de l'énergie de corrélation RPA, dont la formulation de connection adiabatique que nous utilisons au chapitre 4. Nous avons d'ailleurs vérifié l'invariance de l'énergie RPA formulée en connection adiabatique à la localisation de manière numérique.

Conclusion générale et Perspectives

Nous avons exploré dans cette thèse l'utilisation d'orbitales localisées pour décrire les interactions intermoléculaires. D'une part car localiser les orbitales occupées donne une représentation chimique intuitive d'une densité de charges, ce qui nous a conduit à évaluer un modèle de multipôles généré par des orbitales localisées pour calculer des énergies d'interactions multipolaires électrostatiques. D'autre part, car localiser les orbitales virtuelles permet de sélectionner uniquement les excitations les plus importantes dans le calcul d'énergies post-Hartree-Fock dans un cadre d'interactions intermoléculaires.

Concernant l'apport des orbitales localisées occupées aux interactions intermoléculaires, nous avons pu voir que l'interaction des multipôles générés par orbitales localisées pour obtenir une représentation intuitive d'une densité de charges n'est pas toujours un bon choix de représentation multipolaire particulièrement pour la molécule de benzène. Cependant, tronquer l'interaction multipolaire à un ordre bien choisi permet d'avoir une interaction multipolaire qui approche bien l'interaction de référence, ce qui ouvre une voie réaliste à l'utilisation de tels multipôles dans un champ de forces. Nous pensons que cette étude complète les études de potentiels électrostatique sur les multipôles générés par orbitales localisées publiées dans la littérature[43, 162]. Il conviendra néanmoins de caractériser l'erreur commise par des multipôles générés par orbitales localisées pour des molécules flexibles qui changent de conformation au cours de simulation de dynamique moléculaire classique. Nous avons également testé un modèle d'énergie de pénétration de charge à partir d'orbitales de Slater avec des positions et étendues d'orbitales localisées et montré qu'un tel modèle ne donne pas une quantité satisfaisante d'énergie de pénétration de charge. Nous avons ensuite cherché à définir une référence multipolaire pour l'interaction électrostatique des densités de charges relaxées. Nous avons ainsi cherché à voir si des multipôles extraits d'orbitales localisées relaxées donnent une estimation correcte de l'interaction électrostatique relaxée. Notre hypothèse était que la différence entre l'interaction multipolaire des orbitales localisées et l'interaction multipolaire de

référence doit être la même dans le cas relaxé et dans le cas non relaxé ne paraît pas aberrante au vu des énergies de pénétration de charge que nous déduisons pour l'interaction électrostatique relaxée sauf dans certains cas particuliers. Au vu de ces résultats, un modèle itératif basé sur la correction alternative d'une partie du système par l'autre paraît meilleure pour calculer une énergie d'interaction électrostatique relaxée.

En termes de perspectives à ce travail, il sera nécessaire de vérifier si la troncature à l'ordre octupolaire annule l'influence de l'arbitrarité de localisation sur d'autres dimères, et d'autres orientations du dimère de benzène.

En ce qui concerne l'application à de grands systèmes où on ne peut obtenir des orbitales RHF, une approche de fragmentation est à prévoir en perspectives. Il faudra donc vérifier la transférabilité d'un fragment vers le système complet. Comme les charges sont fixes pour tout système et il n'existe pas de dipôles, il faudra évaluer la différences des (1) quadrupôles jusqu'aux hexadécapôles et (2) des positions des barycentres des orbitales dans un fragment isolé, et dans le système complet.

En vue d'une simulation de dynamique moléculaire à multipôles fixes, il sera nécessaire de comparer le changement du potentiel électrostatique après un changements de conformation en ayant réalisé la rotation des moments multipolaires correspondants, à l'ordre correspondant. Il sera nécessaire de développer également une formule qui décrit le changement de la valeur des multipôles avec les changements de longueurs de liaisons covalentes.

La stabilité des valeurs de multipôles avec la base de travail est également un point important pour avoir un modèle multipolaire fiable. Il faudra donc analyser la dépendance à la base de travail pour les moments quadrupolaires et plus.

D'un point de vue de temps de calcul, l'extraction d'hexadécapôles et le calcul de leurs interactions devrait être inutile pour les orbitales moléculaires de coeur, et seules des charges devraient suffire. Il faudra vérifier l'influence de cette simplification sur l'énergie d'interaction électrostatique.

Des tests statiques sur des trimères, voir des clusters d'eau ou d'autres molécules seront également des bons indicateurs de la fiabilité de notre modèle multipolaire, avant de le coupler à un potentiel de Lennard-Jones et réaliser une dynamique moléculaire sur des systèmes test, tels que ceux de Yoda et al.[208].

Concernant l'apport de la localisation d'orbitales virtuelles aux interactions intermoléculaires, nous avons développé et testé deux méthodologies de sélection d'excitations dans le cadre de la RPA couplée à la DFT à séparation de portée. Nous pensons que ce travail apporte de nouvelles perspectives à la communauté qui travaille sur les interactions intermoléculaires, dans le sens où il existe déjà des méthodologies de sélection d'excitations dans un cadre intermoléculaire en théorie des perturbations[160, 166]. La RPA couplée à la DFT à séparation de portée

donne accès à des interactions intermoléculaires plus précises que le MP2 couplé à la DFT à séparation de portée, et n'entraîne pas de divergence pour des systèmes à orbitales dégénérées. Une sélection par seuil en perturbation nous a permis de voir qu'il existe une convergence lente de l'énergie d'interaction sélectionnée vers l'énergie d'interaction sans sélection, comme les énergies sélectionnées sont très grandes devant les énergies d'interaction. D'autre part, nous avons mis en évidence que la contribution seule de la classe de dispersion des dimères donne accès à l'énergie d'interaction RPA de longue portée autant pour des dimères à interactions dispersive que des dimères à liaison hydrogène. Nous avons montré que cette approximation est valable dès lors que la part d'énergie de corrélation de longue portée n'est pas négligeable dans l'énergie d'interaction totale. Cette correspondance a pu être réalisée par le fait que nous avons construit les orbitales des dimères a priori partir d'orbitales de monomères localisées, ce qui nous a permis de décomposer l'énergie RPA en plusieurs classes d'excitations. Nous avons de même montré que la correspondance de la dispersion des dimères avec l'énergie d'interaction est valable avec des matrices RPA construites uniquement à partir de classes d'excitation intramoléculaires et de dispersion, avec une convergence rapide vers l'énergie d'interaction si on y ajoute un seuil en perturbation. Un tel résultat pourrait être utile à la communauté qui calcule des énergies d'interactions sur de grands systèmes dans la mesure où notre méthode ne requiert pas le calcul de l'énergie des monomères corrigés de la BSSE.

En perspectives pour la partie corrélation en orbitales localisées, il est nécessaire de caractériser l'influence de l'arbitrarité de la localisation sur les deux méthodes de sélection que nous avons introduit dans cette thèse. L'arbitrarité a lieu uniquement lors de la localisation des orbitales des monomères, comme la construction d'orbitales de dimère par IC de monoexcitation déforme peu les orbitales de départ. Cela impliquerait de refaire par exemple les calculs de sélection que nous avons réalisé dans ce chapitre avec des orbitales de dimères construits par IC de monoexcitations à partir d'orbitales de monomères canoniques.

Toujours du point de vue des orbitales, il sera aussi intéressant d'étudier en perspective dans quelles conditions l'utilisation d'orbitales Hartree-Fock comme guess (moins chères que les orbitales RSH) peuvent servir pour la construction d'orbitales RSH de dimères.

D'autre part, la procédure que nous avons développé pour obtenir nos résultats passe par plusieurs codes différents avec plusieurs interfaces. Il conviendra de rendre cette procédure plus homogène afin de la standardiser. Cela peut commencer par exemple par utiliser le code Dalton au lieu de Molpro pour extraire des matrices RSH.

Pour que les méthodes de sélection que nous avons introduit dans cette thèse aient un impact dans le futur, il est nécessaire qu'elles soient au moins aussi ef-

ficaces en précision et en temps de calcul que des approches plus empiriques et très populaires telles que les méthodes de DFT-D[70, 174]. Nos deux méthodes de sélection sont donc à tester, de préférence sur différentes distances intermoléculaires sur les autres dimères du test S22, et éventuellement du test S66[214]. D'autres types d'interactions sont aussi à envisager tels que les dimères d'atomes alcalins, des dimères de gaz rares, des complexes à transfert de charge[105] ou des systèmes à liaison dative liaisons datives avec des dimères à lacunes électroniques tels que BH_3 , AlCl_3 ou encore Al_2Cl_6 . Il faudra alors construire les bases Voisin-ANO pour les atomes de Bore, Aluminium et Chlore.

D'autre part, nous avons rapporté que la variante "direct-RPA" sous-estime les énergies d'interaction par rapport à la variante RPAX-I que nous avons utilisé dans cette thèse, cependant ceci est relatif. En effet, la variante "direct-RPA" (dRPA) donne des énergies d'interactions meilleures que les fonctionelles DFT, et coûte beaucoup moins que la RPAX-I. Pour espérer concurrencer les méthodes DFT-D, il sera ainsi nécessaire de voir la performance de nos deux méthodes de sélection en dRPA.

Enfin, un point important dans les interactions intermoléculaires que nous n'avons pas soulevé dans cette thèse est les effets de dispersion à n-corps. Les effets à 3 corps sont par exemple insignifiants dans les dimères de la taille du test S22, mais cruciaux pour des dimères de taille plus grande ainsi que sur les trimères et plus[72]. Il conviendra donc de tester l'approximation de dispersion sur des dimères plus grands que le S22 et des trimères ou plus comme par exemple des cages d'eau afin de vérifier déjà si nos méthodes de sélection peuvent capturer les effets de dispersion à trois corps.

Bibliographie

- [1] I. Adamovic and M. S. Gordon. Solvent effects on the $\text{sn}2$ reaction : application of the density functional theory-based effective fragment potential method. *J. Phys. Chem. A*, 109(8) :1629–1636, 2005.
- [2] I. Adamovic and M. S. Gordon. Methanolwater mixtures : a microsolvation study using the effective fragment potential method. *J. Phys. Chem. A*, 110(34) :10267–10273, 2006.
- [3] L. Adamowicz and R. J. Bartlett. Optimized virtual orbital space for high-level correlated calculations. *J. Chem. Phys.*, 86(11) :6314, 1987.
- [4] J. Aiken, J. Erdos, and J. Goldstein. On löwdin orthogonalization. *Int. J. Quant. Chem.*, 18(4) :1101–1108, 1980.
- [5] M. Albrecht, A. Shukla, M. Dolg, P. Fulde, and H. Stoll. A Hartree-Fock ab initio band-structure calculation employing Wannier-type orbitals. *Chem. Phys. Lett.*, 285(3-4) :174–179, 1998.
- [6] J. G. Ángyán. On the exchange-hole model of london dispersion forces. *J. Chem. Phys.*, 127(2) :024108–024108–8, 2007.
- [7] J. G. Ángyán, I. C. Gerber, A. Savin, and J. Toulouse. Van der waals forces in density functional theory : Perturbational long-range electron-interaction corrections. *Phys. Rev. A*, 72(1) :012510, 2005.
- [8] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*. Oxford University Press, 1990.
- [9] O. P. Balaj, D. Semrouni, V. Steinmetz, E. Nicol, C. Clavaguéra, and G. Ohanessian. Structure of sodiated polyglycines. *Chem. – A Eur. J.*, 18(15) :4583–4592, 2012.
- [10] T. Barr and E. Davidson. Nature of the Configuration-Interaction method in ab initio calculations. I. Ne Ground State. *Phys. Rev. A*, 1(3) :644–658, 1970.
- [11] C. I. Bayly, P. Cieplak, W. Cornell, and P. A. Kollman. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges : the RESP model. *J. Phys. Chem.*, 97(40) :10269–10280, 1993.

- [12] A. D. Becke and K. E. Edgecombe. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *J. Chem. Phys.*, 92(9) :5397–5403, 1990.
- [13] A. D. Becke and E. R. Johnson. Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction. *J. Chem. Phys.*, 122(15) :154104–154104–5, 2005.
- [14] N. Benamor, F. Bessac, S. Hoyau, and D. Maynau. Direct selected multireference configuration interaction calculations for large systems using localized orbitals. *J. Chem. Phys.*, 135 :014101, 2011.
- [15] H. A. Bethe and E. E. Salpeter. *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*. Springer, 1957.
- [16] R. P. A. Bettens. Seminar on distributed multipole analysis. <http://staff.science.nus.edu.sg/~chmbrpa/>, 2008.
- [17] G. A. Blake, K. B. Laughlin, R. C. Cohen, K. L. Busarow, D. Gwo, C. A. Schmuttenmaer, D. W. Steyert, and R. J. Saykally. Tunable far infrared laser spectrometers. *Rev. Sci. Instr.*, 62(7) :1693–1700, 1991.
- [18] S. Borini, A. Monari, E. Rossi, A. Tajti, C. Angeli, G. Bendazzoli, R. Cimiraglia, A. Emerson, S. Evangelisti, D. Maynau, et al. FORTRAN interface for code interoperability in quantum chemistry : The Q5Cost library. *J. Chem. Inf. Mod.*, 47(3) :1271–1277, 2007.
- [19] J. Boughton and P. Pulay. Comparison of the boys and Pipek–Mezey localizations in the local correlation approach and automatic virtual basis selection. *J. Comp. Chem.*, 14(6) :736–740, 1993.
- [20] T. Bouman, B. Voigt, and A. Hansen. Optical activity of saturated ketones. ab initio localized orbital analysis of a model ketone in the random-phase approximation. *J. Am. Chem. Soc.*, 101(3) :550–558, 1979.
- [21] S. Boys. Construction of some molecular orbitals to be approximately invariant for changes from one molecule to another. *Rev. Mod. Phys.*, 32(2) :296–299, 1960.
- [22] S. Boys and F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, 19(4) :553–566, 1970.
- [23] C. M. Breneman and K. B. Wiberg. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. the need for high sampling density in formamide conformational analysis. *J. Comp. Chem.*, 11(3) :361–373, 1990.
- [24] D. Brink and G. Satchler. *Angular Momentum, Oxford*. Clarendon Press, 1993.
- [25] H. Brion, R. Lefebvre, and C. Moser. Alternative method for calculating SCF orbitals. *J. Chem. Phys.*, 23 :1972, 1955.

- [26] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, et al. CHARMM : a program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *J. Comp. Chem.*, 4(2) :187–217, 1983.
- [27] A. D. Buckingham. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces. *Adv. Chem. Phys.*, 12 :107–142, 1967.
- [28] H. B. Callen and T. A. Welton. Irreversibility and generalized noise. *Phys. Rev.*, 83(1) :34–40, July 1951.
- [29] M. Challacombe, E. Schwegler, and J. Almlöf. Recurrence relations for calculation of the cartesian multipole tensor. *Chem. Phys. Lett.*, 241(1–2) :67–72, 1995.
- [30] G. Chałasiński and M. Szcześniak. On the connection between the supermolecular Møller-Plesset treatment of the interaction energy and the perturbation theory of intermolecular forces. *Mol. Phys.*, 63(2) :205–224, 1988.
- [31] J. R. Cheeseman, M. S. Shaik, P. L. A. Popelier, and E. W. Blanch. Calculation of raman optical activity spectra of methyl--d-glucose incorporating a full molecular dynamics simulation of hydration effects. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(13) :4991–4997, 2011.
- [32] J. C. Y. Chen. Off-Diagonal hypervirial theorem and its applications. *J. Chem. Phys.*, 40(3) :615–621, 1964.
- [33] D. Chipman, J. Bowman, and J. Hirschfelder. Perturbation theories for the calculation of molecular interaction energies. i. general formalism. *J. Chem. Phys.*, 59 :2830, 1973.
- [34] L. E. Chirlian and M. M. Francl. Atomic charges derived from electrostatic potentials : a detailed study. *J. Comp. Chem.*, 8(6) :894–905, 1987.
- [35] P. A. Christiansen and E. McCullough Jr. Numerical coupled Hartree-Fock parallel polarizabilities for FH and CO. *Chem. Phys. Lett.*, 51(3) :468–472, 1977.
- [36] G. A. Cisneros, S. Tholander, O. Parisel, T. A. Darden, D. Elking, L. Perera, and J. P. Piquemal. Simple formulas for improved point-charge electrostatics in classical force fields and hybrid quantum mechanical/molecular mechanical embedding. *Int. J. Quant. Chem.*, 108(11) :1905–1912, 2008.
- [37] E. Clementi and D. L. Raimondi. Atomic screening constants from scf functions. *J. Chem. Phys.*, 38 :2686–2689, 1963.
- [38] P. Coffey. Virtual orbital transformation prior to configuration interaction with localized orbitals. *Int. J. Quant. Chem.*, 8(5) :777–782, 1974.
- [39] G. I. Csonka, A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, and S. Grimme. Improved description of stereoelectronic effects in hydrocarbons using semilocal density functional theory. *J. of Chem. Theor.and Comp.*, 4(6) :888–891, 2008.

- [40] M. G. Darley, C. M. Handley, and P. L. Popelier. Beyond point charges : dynamic polarization from neural net predicted multipole moments. *J. Chem. Theor. Comp.*, 4(9) :1435–1448, 2008.
- [41] J.-P. Daudey. Direct determination of localized SCF orbitals. *Chem. Phys. Lett.*, 24(4) :574–578, 1974.
- [42] E. R. Davidson. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comp. Phys.*, 17(1) :87–94, 1975.
- [43] P. N. Day, J. H. Jensen, M. S. Gordon, S. P. Webb, W. J. Stevens, M. Krauss, D. Garmer, H. Basch, and D. Cohen. An effective fragment method for modeling solvent effects in quantum mechanical calculations. *J. Chem. Phys.*, 105 :1968, 1996.
- [44] T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90(2) :1007–1023, 1989.
- [45] C. E. Dykstra. Electrostatic interaction potentials in molecular force fields. *Chem. Rev.*, 93(7) :2339–2353, Nov. 1993.
- [46] C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria. *Theory And Applications Of Computational Chemistry : The First Forty Years*. Elsevier, 2005.
- [47] C. Edmiston and K. Ruedenberg. Localized atomic and molecular orbitals. *Rev. Mod. Phys.*, 35(3) :457, 1963.
- [48] D. M. Elking, G. A. Cisneros, J. P. Piquemal, T. A. Darden, and L. G. Pedersen. Gaussian multipole model (GMM). *J. Chem. Theor. Comp.*, 6(1) :190–202, 2009.
- [49] H. Eshuis, J. E. Bates, and F. Furche. Electron correlation methods based on the random phase approximation. *Theor. Chem. Acc.*, 131(1), 2012.
- [50] H. Eshuis and F. Furche. A parameter-free density functional that works for noncovalent interactions. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(9) :983–989, May 2011.
- [51] D. G. Fedorov and K. Kitaura. Extending the power of quantum chemistry to large systems with the fragment molecular orbital method. *J. Phys. Chem. A*, 111(30) :6904–6914, 2007.
- [52] J. Fernández Rico, R. López, I. Ema, and G. Ramírez. Efficiency of the algorithms for the calculation of slater molecular integrals in polyatomic molecules. *J. Comp. Chem.*, 25(16) :1987–1994, 2004.
- [53] N. Ferré and J. G. Ángyán. Approximate electrostatic interaction operator for QM/MM calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 356(3-4) :331–339, 2002.

- [54] R. Fletcher. *Practical Methods of Optimization : Unconstrained optimization*. Wiley, 1986.
- [55] A. Fornili, P. Loos, M. Sironi, and X. Assfeld. Frozen core orbitals as an alternative to specific frontier bond potential in hybrid Quantum Mechanics/Molecular Mechanics methods. *Chem. Phys. Lett.*, 427(1-3) :236–240, 2006.
- [56] M. A. Freitag, M. S. Gordon, J. H. Jensen, and W. J. Stevens. Evaluation of charge penetration between distributed multipolar expansions. *J. Chem. Phys.*, 112 :7300, 2000.
- [57] J. Friedrich, M. Hanrath, and M. Dolg. Energy screening for the incremental scheme : Application to intermolecular interactions. *J. Phys. Chem. A*, 111(39) :9830–9837, 2007.
- [58] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, V. Zakrzewski, J. Montgomery Jr, R. Stratmann, J. Burant, et al. Gaussian 98, revision a. 7 ; gaussian. *Inc. : Pittsburgh, PA*, 25, 1998.
- [59] E. Fromager and H. Jensen. Self-consistent many-body perturbation theory in range-separated density-functional theory : A one-electron reduced-density-matrix-based formulation. *Phys. Rev. A*, 78(2) :022504, 2008.
- [60] F. Furche. Molecular tests of the random phase approximation to the exchange-correlation energy functional. *Phys. Rev. B*, 64(19) :195120, 2001.
- [61] F. Furche. Developing the random phase approximation into a practical post-kohn-sham correlation model. *J. Chem. Phys.*, 129(11) :114105, Sept. 2008.
- [62] D. R. Garmer and W. J. Stevens. Transferability of molecular distributed polarizabilities from a simple localized orbital based method. *J. Phys. Chem.*, 93(25) :8263–8270, 1989.
- [63] J. Gasteiger and M. Marsili. Iterative partial equalization of orbital electronegativity — a rapid access to atomic charges. *Tetrahedron*, 36(22) :3219–3228, 1980.
- [64] I. C. Gerber and J. G. Ángyán. Hybrid functional with separated range. *Chem. Phys. Lett.*, 415(1–3) :100–105, 2005.
- [65] D. Ghosh, D. Kosenkov, V. Vanovschi, C. F. Williams, J. M. Herbert, M. S. Gordon, M. W. Schmidt, L. V. Slipchenko, and A. I. Krylov. Noncovalent interactions in extended systems described by the effective fragment potential method : Theory and application to nucleobase oligomers. *J. Phys. Chem. A*, 114(48) :12739–12754, 2010.
- [66] E. Goll, H. J. Werner, and H. Stoll. A short-range gradient-corrected density functional in long-range coupled-cluster calculations for rare gas dimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(23) :3917–3923, 2005.

- [67] N. Gresh, P. Claverie, and A. Pullman. Theoretical studies of molecular conformation. derivation of an additive procedure for the computation of intramolecular interaction energies. comparison withab initio SCF computations. *Theor. Chim. Acta*, 66(1) :1–20, 1984.
- [68] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, and S. Hecht. Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks. *Nature Nanotechnology*, 2(11) :687–691, 2007.
- [69] S. Grimme. Improved second-order Møller–Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies. *J. Chem. Phys.*, 118(20) :9095–9102, 2003.
- [70] S. Grimme. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comp. Chem.*, 25(12) :1463–1473, 2004.
- [71] S. Grimme. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *J. Chem. Phys.*, 124(3) :034108–034108–16, 2006.
- [72] S. Grimme. Supramolecular binding thermodynamics by dispersion-corrected density functional theory. *Chem. – A Eur. J.*, 18(32) :9955–9964, 2012.
- [73] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B*, 13(10) :4274–4298, May 1976.
- [74] A. Hansen. Alternative time-dependent hamiltonians by infinitesimal transformations. *Int. J. Quant. Chem.*, 5(S4) :473–478, 1970.
- [75] A. Hansen and T. Bouman. Hypervirial relations as constraints in calculations of electronic excitation properties : the random phase approximation in configuration interaction language. *Mol. Phys.*, 37(6) :1713–1724, 1979.
- [76] M. Head-Gordon and R. Distasio. Optimized spin-component scaled second order Møller-Plesset perturbation theory for intermolecular interaction energies. *Mol. Phys.*, 105(8) :1073–1083, 2007.
- [77] T. Helgaker, H. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Aagren, A. Auer, K. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, et al. Dalton, a molecular electronic structure program. *Release*, 1 :57, 2001.
- [78] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen. *Molecular electronic-structure theory*. Wiley, 2000.
- [79] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga. Basis-set convergence of correlated calculations on water. *J. Chem. Phys.*, 106(23) :9639–9646, 1997.
- [80] A. Heßelmann. Third-order corrections to random-phase approximation correlation energies. *J. Chem. Phys.*, 134(20) :204107–204107–12, 2011.

- [81] J. G. Hill and J. A. Platts. Spin-Component scaling methods for weak and stacking interactions. *J. Chem. Theor. Comp.*, 3(1) :80–85, 2006.
- [82] P. Hobza, M. Kabeláč, J. Šponer, P. Mejzlík, and J. Vondrášek. Performance of empirical potentials (amber, cff95, cvff, charmm, opl, polte), semiempirical quantum chemical methods (am1, mndo/m, pm3), and ab initio Hartree-Fock method for interaction of dna bases. *J. Comp. Chem.*, 18(9) :1136–1150, 1997.
- [83] P. Hobza, H. L. Selzle, and E. W. Schlag. Potential energy surface for the benzene dimer. results of ab initio CCSD(T) calculations show two nearly isoenergetic structures : T-Shaped and Parallel-Displaced. *J. Phys. Chem.*, 100(48) :18790–18794, 1996.
- [84] P. Hobza, J. Šponer, and T. Reschel. Density functional theory and molecular clusters. *J. Comp. Chem.*, 16(11) :1315–1325, 1995.
- [85] E. G. Hohenstein and C. D. Sherrill. Efficient evaluation of triple excitations in symmetry-adapted perturbation theory via second-order Møller–Plesset perturbation theory natural orbitals. *J. Chem. Phys.*, 133(10) :104107–104107–7, Sept. 2010.
- [86] C. Hättig. Recurrence relations for the direct calculation of spherical multipole interaction tensors and Coulomb-type interaction energies. *Chem. Phys. Lett.*, 260(3-4) :341–351, 1996.
- [87] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *J. Chem. Phys.*, 115 :3540, 2001.
- [88] S. Ishikawa, T. Ebata, and N. Mikami. Structures and the vibrational relaxations of size-selected benzonitrile-(H₂O)_{n=1–3} and -(CH₃OH)_{n=1–3} clusters studied by fluorescence detected raman and infrared spectroscopies. *J. Chem. Phys.*, 110(19) :9504–9515, 1999.
- [89] B. Janesko, T. Henderson, and G. Scuseria. Long-range-corrected hybrid density functionals including random phase approximation correlation : Application to noncovalent interactions. *J. Chem. Phys.*, 131(034110) :034110, 2009.
- [90] B. Jansík, S. Høst, K. Kristensen, and P. Jørgensen. Local orbitals by minimizing powers of the orbital variance. *J. Chem. Phys.*, 134 :194104, 2011.
- [91] M. A. . G. C. . C. C. . R. P. Y. . W. J. C. . G. N. . D. J.-P. . P. Jean-Philip. Toward accurate solvation dynamics of lanthanides and actinides in water using polarizable force fields : from gas-phase energetics to hydration free energies. *Theor. Chem. Acc.*, 131(4) :1–14, 2012.

- [92] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz. Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes. *Chem. Rev.*, 94(7) :1887–1930, 1994.
- [93] H. W. Jones. Computer-generated formulas for two-center coulomb integrals over slater-type orbitals. *Int. J. Quant. Chem.*, 20(6) :1217–1224, 1981.
- [94] P. Jurecka, J. Sponer, J. Cerny, and P. Hobza. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD (T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(17) :1985–1993, 2006.
- [95] P. Jurečka, J. Černý, P. Hobza, and D. R. Salahub. Density functional theory augmented with an empirical dispersion term. interaction energies and geometries of 80 noncovalent complexes compared with ab initio quantum mechanics calculations. *J. Comp. Chem.*, 28(2) :555–569, 2007.
- [96] V. Kairys and J. H. Jensen. Evaluation of the charge penetration energy between non-orthogonal molecular orbitals using the spherical gaussian overlap approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 315(1-2) :140–144, 1999.
- [97] V. Kairys and J. H. Jensen. QM/MM boundaries across covalent bonds : a frozen localized molecular orbital-based approach for the effective fragment potential method. *J. Phys. Chem. A*, 104(28) :6656–6665, 2000.
- [98] W. Kim, M. W. Schaeffer, S. Lee, J. S. Chung, and P. M. Felker. Intermolecular vibrations of naphthalene trimer by ionization-detected stimulated raman spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 110(23) :11264–11276, 1999.
- [99] K. Kitaura and K. Morokuma. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. *Int. J. Quant. Chem.*, 10(2) :325–340, 1976.
- [100] D. Kleier, D. Dixon, and W. Lipscomb. Localized molecular orbitals for polyatomic molecules. *Theor. Chim. Acta*, 40(1) :33–45, 1975.
- [101] J. Klimeš and A. Michaelides. Perspective : Advances and challenges in treating van der waals dispersion forces in density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 137(12) :120901–120901–12, Sept. 2012.
- [102] W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-No, and E. F. Valeev. R12 methods in explicitly correlated molecular electronic structure theory. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 25(3) :427–468, 2006.
- [103] M. Kobayashi and H. Nakai. Extension of linear-scaling divide-and-conquer-based correlation method to coupled cluster theory with singles and doubles excitations. *J. Chem. Phys.*, 129(4) :044103–044103–9, 2008.
- [104] U. Koch, P. L. A. Popelier, and A. J. Stone. Conformational dependence of atomic multipole moments. *Chem. Phys. Lett.*, 238(4-6) :253–260, 1995.

- [105] J. K. Kochi. Charge-transfer excitation of molecular complexes in organic and organometallic chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 63(2) :255–264, 1991.
- [106] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, 140(4) :1133–1138, 1965.
- [107] C. Kramer, P. Gedeck, and M. Meuwly. Atomic multipoles : Electrostatic potential fit, local reference axis systems, and conformational dependence. *J. Comp. Chem.*, 2012.
- [108] A. Landau, K. Khistyayev, S. Dolgikh, and A. Krylov. Frozen natural orbitals for ionized states within equation-of-motion coupled-cluster formalism. *J. Chem. Phys.*, 132 :014109, 2010.
- [109] J. Langlet, J. Berges, and P. Reinhardt. Decomposition of intermolecular interactions : comparison between SAPT and density-functional decompositions. *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*, 685(1-3) :43–56, 2004.
- [110] J. Langlet, J. Caillet, J. Berges, and P. Reinhardt. Comparison of two ways to decompose intermolecular interactions for hydrogen-bonded dimer systems. *J. Chem. Phys.*, 118 :6157, 2003.
- [111] J. Langlet, J. Caillet, and M. Caffarel. A perturbational study of some hydrogen-bonded dimers. *J. Chem. Phys.*, 103 :8043, 1995.
- [112] D. Langreth and J. Perdew. The exchange-correlation energy of a metallic surface. *Solid State Comm.*, 17(11) :1425–1429, Dec. 1975.
- [113] D. C. Langreth and J. P. Perdew. Exchange-correlation energy of a metallic surface : Wave-vector analysis. *Phys. Rev. B*, 15(6) :2884–2901, Mar. 1977.
- [114] R. Lavery, C. Etchebest, and A. Pullman. Calculation of the molecular electrostatic potential from a multipole expansion based on localized orbitals. *Chem. Phys. Lett.*, 85(3) :266–270, 1982.
- [115] T. J. Lee and H. F. Schaefer. Systematic study of molecular anions within the self-consistent-field approximation : OH^- , CN^- , C_2H^- , NH_2^- , and CH_3^- . *J. Chem. Phys.*, 83(4) :1784–1794, 1985.
- [116] J. Lehn. Supramolecular Chemistry : Scope and perspectives, molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 27(1) :89–112, 1988.
- [117] J. Lehn. Supramolecular chemistry : from molecular information towards self-organization and complex matter. *Rep. Prog. Phys.*, 67(3) :249–265, 2004.
- [118] T. Leininger, H. Stoll, H. Werner, and A. Savin. Combining long-range configuration interaction with short-range density functionals. *Chem. Phys. Lett.*, 275(3-4) :151–160, 1997.

- [119] K. R. Leopold, G. T. Fraser, S. E. Novick, and W. Klemperer. Current themes in microwave and infrared spectroscopy of weakly bound complexes. *Chem. Rev.*, 94(7) :1807–1827, 1994.
- [120] S. Y. Liem, M. S. Shaik, and P. L. A. Popelier. Aqueous imidazole solutions : A structural perspective from simulations with high-rank electrostatic multipole moments. *J. Phys. Chem. B*, 115(39) :11389–11398, 2011.
- [121] P. Loos and X. Assfeld. Self-Consistent strictly localized orbitals. *J. Chem. Theor. and Comput.*, 3(3) :1047–1053, 2007.
- [122] P. Löwdin. On the Non-Orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *J. Chem. Phys.*, 18 :365, 1950.
- [123] P. Löwdin. Correlation problem in Many-Electron quantum mechanics I. Review of different approaches and discussion of some current ideas. *Adv. Chem. Phys.*, pages 207–322, 1959.
- [124] V. Magnasco. Uniform localization of atomic and molecular orbitals. I. *J. Chem. Phys.*, 47(3) :971, 1967.
- [125] O. Marchetti and H. Werner. Accurate calculations of intermolecular interaction energies using explicitly correlated wave functions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(23) :3400–3409, 2008.
- [126] O. Marchetti and H. Werner. Accurate calculations of intermolecular interaction energies using explicitly correlated coupled cluster wave functions and a Dispersion-Weighted MP2 method. *J. Phys. Chem. A*, 113(43) :11580–11585, 2009.
- [127] D. Maynau, S. Evangelisti, N. Guihery, C. Calzado, and J. Malrieu. Direct generation of local orbitals for multireference treatment and subsequent uses for the calculation of the correlation energy. *J. Chem. Phys.*, 116 :10060, 2002.
- [128] A. J. Misquitta, R. Podeszwa, B. Jeziorski, and K. Szalewicz. Intermolecular potentials based on symmetry-adapted perturbation theory with dispersion energies from time-dependent density-functional calculations. *J. Chem. Phys.*, 123(21) :214103–214103–14, 2005.
- [129] R. Moszynski, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird. Symmetry adapted perturbation theory applied to the computation of intermolecular forces. In P. Jensen and P. R. Buenker, editors, *Computational Molecular Spectroscopy*, pages 70–108. John Wiley & Sons Ltd, 2000.
- [130] J. Oddershede. *Polarization Propagator Calculations*, volume 11 of *Adv. in Quant. Chem.* Academic Press, 1979.

- [131] D. A. Pearlman, D. A. Case, J. W. Caldwell, W. S. Ross, T. E. Cheatham, et al. AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules. *Comp. Phys. Comm.*, 91(1-3) :1–41, 1995.
- [132] L. Pielà. *Ideas of quantum chemistry*. Elsevier Science, 2007.
- [133] J. Pilmé and J. P. Piquemal. Advancing beyond charge analysis using the electronic localization function : Chemically intuitive distribution of electrostatic moments. *J. Comp. Chem.*, 29(9) :1440–1449, 2008.
- [134] J. Pipek, I. Varga, and T. Nagy. Localization in aromatic and conjugated hydrocarbons. shape studies on canonical PPP one-electron eigenfunctions. *Int. J. Quant. Chem.*, 37(4) :529–537, 1990.
- [135] J. Piquemal, A. Marquez, O. Parisel, and C. Giessner-Prettre. A CSOV study of the difference between HF and DFT intermolecular interaction energy values : The importance of the charge transfer contribution. *J. Comp. Chem.*, 26(10) :1052–1062, 2005.
- [136] J. P. Piquemal, G. A. Cisneros, P. Reinhardt, N. Gresh, and T. A. Darden. Towards a force field based on density fitting. *J. Chem. Phys.*, 124 :104101, 2006.
- [137] J. P. Piquemal, N. Gresh, and C. Giessner-Prettre. Improved formulas for the calculation of the electrostatic contribution to the intermolecular interaction energy from multipolar expansion of the electronic distribution. *J. Phys. Chem. A*, 107(48) :10353–10359, 2003.
- [138] J. Pitarch-Ruiz, S. Evangelisti, and D. Maynau. Localized molecular orbitals for excited states : the $n \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ excitation. *Chem. Phys. Lett.*, 372(1-2) :22–27, 2003.
- [139] M. Pito, P. Neogrády, V. Kellö, and M. Urban. Optimized virtual orbitals for relativistic calculations : an alternative approach to the basis set construction for correlation calculations. *Mol. Phys.*, 104(13-14) :2277–2292, 2006.
- [140] M. Pitoňák, F. Holka, P. Neogrády, and M. Urban. Optimized virtual orbitals for correlated calculations : Towards large scale CCSD(T) calculations of molecular dipole moments and polarizabilities. *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*, 768(1-3) :79–89, 2006.
- [141] M. Pitoňák, P. Neogrády, J. Černý, S. Grimme, and P. Hobza. Scaled MP3 Non-Covalent interaction energies agree closely with accurate CCSD(T) benchmark data. *Chem. Phys. Chem.*, 10(1) :282–289, 2009.

- [142] N. Plattner and M. Meuwly. The role of higher CO-multipole moments in understanding the dynamics of photodissociated carbonmonoxide in myoglobin. *Biophys. Journ.*, 94(7) :2505–2515, 2008.
- [143] J. W. Ponder, C. Wu, P. Ren, V. S. Pande, J. D. Chodera, M. J. Schnieders, I. Haque, D. L. Mobley, D. S. Lambrecht, R. A. DiStasio, M. Head-Gordon, G. N. I. Clark, M. E. Johnson, and T. Head-Gordon. Current status of the AMOEBA polarizable force field. *J. Phys. Chem. B*, 114(8) :2549–2564, 2010.
- [144] P. L. A. Popelier, L. Joubert, and D. S. Kosov. Convergence of the electrostatic interaction based on topological atoms. *J. Phys. Chem. A*, 105(35) :8254–8261, 2001.
- [145] P. Pulay. Localizability of dynamic electron correlation. *Chem. Phys. Lett.*, 100(2) :151–154, 1983.
- [146] P. Pulay and S. Saebø. Orbital-invariant formulation and second-order gradient evaluation in Møller-Plesset perturbation theory. *Theor. Chim. Acta*, 69(5-6) :357–368, 1986.
- [147] P. Pulay, S. Saebø, and W. Meyer. An efficient reformulation of the closed-shell self-consistent electron pair theory. *J. Chem. Phys.*, 81(4) :1901, 1984.
- [148] A. Reed and F. Weinhold. Natural localized molecular orbitals. *J. Chem. Phys.*, 83 :1736, 1985.
- [149] P. Reinhardt. Dressed coupled-electron-pair-approximation methods for periodic systems. *Theor. Chem. Acc.*, 104(6) :426–438, 2000.
- [150] P. Reinhardt. The decomposition of intermolecular interaction energies in localized orbitals – critical analysis and an invariance. *Chem. Phys. Lett.*, 370(3-4) :338–344, 2003.
- [151] P. Reinhardt, M. Causà, C. M. Marian, and 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(20) :14812–14821, 1996.
- [152] P. Reinhardt, J. P. Piquemal, and A. Savin. Fragment-Localized kohn-sham orbitals via a singles Configuration-Interaction procedure and application to local properties and intermolecular energy decomposition analysis. *J. Chem. Theor. Comp.*, 4(12) :2020–2029, 2008.
- [153] K. E. Riley, M. Pitonak, P. Jurecka, and P. Hobza. Stabilization and structure calculations for noncovalent interactions in extended molecular systems based on wave function and density functional theories. *Chem. Rev.*, 110(9) :5023–5063, 2010.
- [154] F. Rob, R. Podeszwa, and K. Szalewicz. Electrostatic interaction energies with overlap effects from a localized approach. *Chem. Phys. Lett.*, 445(4-6) :315–320, 2007.

- [155] A. Robertson, E. Luttmann, and V. S. Pande. Effects of long-range electrostatic forces on simulated protein folding kinetics. *J. Comp. Chem.*, 29(5) :694–700, 2008.
- [156] B. Roos, B. Salez, A. Veillard, and E. Clementi. *A general program for calculations of atomic SCF orbitals by the expansion method. Special IBM technical report.* IBM Research Laboratory San José, California, 1968.
- [157] B. Rotenberg, M. Salanne, C. Simon, and R. Vuilleumier. From localized orbitals to material properties : building classical force fields for nonmetallic condensed matter systems. *Phys. Rev. Lett.*, 104(13) :138301, 2010.
- [158] C. Roux, N. Gresh, L. E. Perera, J.-P. Piquemal, and L. Salmon. Binding of 5-phospho-d-arabinonohydroxamate and 5-phospho-d-arabinonate inhibitors to zinc phosphomannose isomerase from candida albicans studied by polarizable molecular mechanics and quantum mechanics. *J. Comp. Chem.*, 28(5) :938–957, 2007.
- [159] J. Rubio, A. Povill, J. Malrieu, and P. Reinhardt. Direct determination of localized Hartree-Fock orbitals as a step toward n scaling procedures. *J. Chem. Phys.*, 107 :10044, 1997.
- [160] N. Runeberg, M. Schütz, and H. Werner. The aurophilic attraction as interpreted by local correlation methods. *J. Chem. Phys.*, 110(15) :7210–7215, 1999.
- [161] C. Sagui and T. Darden. Molecular dynamics simulations of biomolecules : long-range electrostatic effects. *Ann. Rev. BioPhys. Biomol. Struc.*, 28(1) :155–179, 1999.
- [162] C. Sagui, P. Pomorski, T. A. Darden, and C. Roland. Ab initio calculation of electrostatic multipoles with Wannier functions for large-scale biomolecular simulations. *J. Chem. Phys.*, 120 :4530, 2004.
- [163] A. Savin. *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, volume 4. Seminario, J. M. (Elsevier, New York), 1996.
- [164] A. Savin and H. Flad. Density functionals for the yukawa electron-electron interaction. *Int. J. of Quant. Chem.*, 56(4) :327–332, 1995.
- [165] A. Scemama, A. Monari, C. Angeli, S. Borini, S. Evangelisti, and E. Rossi. Common format for quantum chemistry interoperability : Q5Cost format and library. *Comp. Sci. Appl.*, pages 1094–1107, 2008.
- [166] M. Schütz, G. Rauhut, and H. Werner. Local treatment of electron correlation in molecular clusters : Structures and stabilities of $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2-4$. *J. Phys. Chem. A*, 102(29) :5997–6003, 1998.
- [167] G. Scuseria, T. Henderson, and D. Sorensen. The ground state correlation energy of the random phase approximation from a ring coupled cluster doubles approach. *J. Chem. Phys.*, 129 :231101, 2008.

- [168] A. Shukla, M. Dolg, P. Fulde, and H. Stoll. Obtaining Wannier functions of a crystalline insulator within a Hartree-Fock approach : Applications to LiF and LiCl. *Phys. Rev. B*, 57(3) :1471–1483, 1998.
- [169] A. Shukla, M. Dolg, P. Fulde, and H. Stoll. Towards a quantum-chemical description of crystalline insulators : A Wannier-function-based Hartree-Fock study of Li₂O and Na₂O. *J. Chem. Phys.*, 108(20) :8521, 1998.
- [170] P. L. Silvestrelli. Van der waals interactions in DFT made easy by Wannier functions. *Phys. Rev. Lett.*, 100(5) :53002, 2008.
- [171] U. C. Singh and P. A. Kollman. An approach to computing electrostatic charges for molecules. *J. Comp. Chem.*, 5(2) :129–145, 1984.
- [172] B. J. Smith, D. J. Swanton, J. A. Pople, H. F. Schaefer III, and L. Radom. Transition structures for the interchange of hydrogen atoms within the water dimer. *J. Chem. Phys.*, 92 :1240, 1990.
- [173] M. A. Spackman. The use of the promolecular charge density to approximate the penetration contribution to intermolecular electrostatic energies. *Chem. Phys. Lett.*, 418(1-3) :158–162, 2006.
- [174] S. N. Steinmann and C. Corminboeuf. A System-Dependent Density-Based dispersion correction. *J. Chem. Theor. Comp.*, 6(7) :1990–2001, 2010.
- [175] S. N. Steinmann and C. Corminboeuf. Exploring the limits of density functional approximations for interaction energies of molecular precursors to organic electronics. *J. of Chem. Theor. and Comp.*, 8(11) :4305–4316, Nov. 2012.
- [176] W. J. Stevens and W. H. Fink. Frozen fragment reduced variational space analysis of hydrogen bonding interactions. application to the water dimer. *Chem. Phys. Lett.*, 139(1) :15–22, 1987.
- [177] H. Stoll. The correlation energy of crystalline silicon. *Chem. Phys. Lett.*, 191(6) :548–552, 1992.
- [178] A. Stone, A. Dullweber, M. Hodges, P. Popelier, and D. Wales. Orient : a program for studying interactions between molecules version 3.2. *University of Cambridge*, 2(000), 1995.
- [179] A. J. Stone. *The theory of intermolecular forces*. Oxford University Press, 1997.
- [180] A. J. Stone. Distributed multipole analysis : stability for large basis sets. *J. Chem. Theor. Comp.*, 1(6) :1128–1132, 2005.
- [181] A. J. Stone. Intermolecular potentials. *Science*, 321 :787, 2008.
- [182] A. J. Stone. Electrostatic damping functions and the penetration energy. *J. Phys. Chem. A*, 2011.

- [183] A. J. Stone and M. Alderton. Distributed multipole analysis. *Mol. Phys.*, 56(5) :1047–1064, 1985.
- [184] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Dover Publications, 1996.
- [185] A. G. Taube and R. J. Bartlett. Frozen natural orbital coupled-cluster theory : Forces and application to decomposition of nitroethane. *J. Chem. Phys.*, 128(16) :164101–164101–17, 2008.
- [186] A. Tkatchenko, R. A. DiStasio, M. Head-Gordon, and M. Scheffler. Dispersion-corrected Møller–Plesset second-order perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 131(9) :094106–094106–7, 2009.
- [187] T. S. Totton, A. J. Misquitta, and M. Kraft. Assessing the polycyclic aromatic hydrocarbon anisotropic potential with application to the exfoliation energy of graphite. *J. Phys. Chem. A*, 115(46) :13684–13693, 2011.
- [188] J. Toulouse, F. Colonna, and A. Savin. Long-range–short-range separation of the electron-electron interaction in density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 70(6), 2004.
- [189] J. Toulouse, I. Gerber, G. Jansen, A. Savin, and J. Ángyán. Adiabatic-Connection Fluctuation-Dissipation Density-Functional theory based on range separation. *Phys. Rev. Lett.*, 102(9), 2009.
- [190] J. Toulouse, W. Zhu, J. Angyán, and A. Savin. Range-separated density-functional theory with the random-phase approximation : Detailed formalism and illustrative applications. *Phys. Rev. A*, 82(3) :032502, 2010.
- [191] J. Toulouse, W. Zhu, A. Savin, G. Jansen, and J. G. Ángyán. Closed-shell ring coupled cluster doubles theory with range separation applied on weak intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 135(8) :084119–084119–8, 2011.
- [192] C. H. Townes and A. L. Schawlow. *Microwave spectroscopy*. Courier Dover Publications, 1975.
- [193] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3) :1993–2006, 1991.
- [194] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. operators for fast iterative diagonalization. *Phys. Rev. B*, 43(11) :8861–8869, 1991.
- [195] F. B. Van Duijneveldt. IBM research report RJ945. *IBM, San Jose*, 1971.
- [196] J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, W. T. M. Mooij, and F. B. van Duijneveldt. Testing the quality of some recent water–water potentials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5(6) :1169–1180, Feb. 2003.

- [197] F. Vigné-Maeder and P. Claverie. The exact multicenter multipolar part of a molecular charge distribution and its simplified representations. *J. Chem. Phys.*, 88 :4934, 1988.
- [198] C. Voisin, A. Cartier, and J. L. Rivail. Computation of accurate electronic molecular polarizabilities. *J. Phys. Chem.*, 96(20) :7966–7971, 1992.
- [199] B. Wang and D. G. Truhlar. Including charge penetration effects in molecular modeling. *J. Chem. Theor. Comp.*, 6(11) :3330–3342, 2010.
- [200] H. Werner, P. Knowles, R. Lindh, F. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. Adler, et al. MOLPRO version 2008.2, a package of ab initio programs 2008. See <http://www.molpro.net>, 2008.
- [201] H. Werner and W. Meyer. PNO-CI and PNO-CEPA studies of electron correlation effects. *Mol. Phys.*, 31(3) :855–872, 1976.
- [202] R. J. Wheatley. Gaussian multipole functions for describing molecular charge distributions. *Mol. Phys.*, 79(3) :597–610, 1993.
- [203] R. J. Wheatley and J. B. Mitchell. Gaussian multipoles in practice : Electrostatic energies for intermolecular potentials. *J. Comp. Chem.*, 15(11) :1187–1198, 1994.
- [204] H. Williams and C. Chabalowski. Using Kohn-Sham orbitals in symmetry-adapted perturbation theory to investigate intermolecular interactions. *J. Phys. Chem. A*, 105(3) :646–659, 2001.
- [205] M. D. Wodrich, C. Corminboeuf, and P. v. R. Schleyer. Systematic errors in computed alkane energies using B3LYP and other popular DFT functionals. *Org. Lett.*, 8(17) :3631–3634, 2006.
- [206] S. Wolfram. Wolfram research inc. *Web Resource* : <http://reference.wolfram.com/mathematica/ref/ArcTan.html>, 2009, 2008.
- [207] T. Yanai, D. Tew, and N. Handy. A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.*, 393(1-3) :51–57, 2004.
- [208] T. Yoda, Y. Sugita, and Y. Okamoto. Secondary-structure preferences of force fields for proteins evaluated by generalized-ensemble simulations. *Chem. Phys.*, 307(2–3) :269 – 283, 2004.
- [209] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, and S. Mashiko. Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape. *Nature*, 413(6856) :619–621, 2001.
- [210] Y. Zhao and D. G. Truhlar. Density functionals with broad applicability in chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 41(2) :157–167, 2008.

- [211] W. Zhu, J. Toulouse, A. Savin, and J. Ángyán. Range-separated density-functional theory with random phase approximation applied to noncovalent intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 132 :244108, 2010.
- [212] J. G. Ángyán and C. Chipot. A comprehensive approach to molecular charge density models : From distributed multipoles to fitted atomic charges. *Int. J. Quant. Chem.*, 52(1) :17–37, 1994.
- [213] J. G. Ángyán, C. Chipot, F. Dehez, C. Hättig, G. Jansen, and C. Millot. Opep : A tool for the optimal partitioning of electric properties. *J. Comp. Chem.*, 24(8) :997–1008, 2003.
- [214] J. Řezáč, K. E. Riley, and P. Hobza. S66 : A well-balanced database of benchmark interaction energies relevant to biomolecular structures. *J. of Chem. Theor.and Comp.*, 7(8) :2427–2438, Aug. 2011.

Table des figures

1.1	Portion de la surface d'énergie potentielle à une dimension de deux molécules d'eau dans une base aug-cc-pVTZ, en milli-Hartree (1 Hartree = 27.21 eV). La géométrie interne des deux monomères est gélée. L'énergie des monomères est calculées dans la base du dimère pour corriger l'erreur de superposition de base (BSSE). La distance intermoléculaire est prise entre les deux atomes d'oxygène. L'interaction de référence est l'interaction F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz (en étoiles bleues).	11
1.2	Schéma des trois classes d'excitations qui contribuent à l'énergie de perturbation intermoléculaire en 2e ordre.	16
2.1	Orbitales moléculaires de valence RHF/6-31G de la molécule d'éthène. Canoniques en haut et localisées par la méthode de Boys en bas. .	24
2.2	Représentation de l'arbitrarité liée au choix du groupe de mélange pour la molécule de benzène. Vue en plan et de face des barycentres des orbitales RHF/6-31G localisées par la méthode de Boys en deux groupes qui mélangent toutes les orbitales de coeur entre elles et toutes les orbitales de valences entre elles (en haut) ou bien en trois groupes qui mélangent les orbitales de coeur entre elles, les orbitales σ entre elles et les orbitales π entre elles de manière séparée (en bas).	28
2.3	Représentation de l'arbitrarité intrinsèque à un groupe de mélange pour la molécule de benzène. Les barycentres des orbitales π (en rond noirs) peuvent tourner autour du plan des atomes de carbone du benzène.	29
2.4	Évolution des paramètres a , b et c en fonction de l'angle de rotation φ autour d'un axe perpendiculaire au plan des atomes du carbone.	30
2.5	Étendue spatiale en fonction de l'énergie des orbitales moléculaires Hartree-Fock de valence en une base Voisin-ANO. Les orbitales ont été localisées par la méthode DOLO.	39

2.6	Localisation des orbitales d'un monomère en base dimère (CP) et d'un dimère par IC de monoexcitation à partir des orbitales des monomères	41
2.7	Orbitale RHF/Voisin-ANO HOMO-1 d'un dimère d'eau. (a) guess initial formé par les orbitales SCF des monomères, (b) orbitales SCF du dimère obtenues par diagonalisation de la matrice de Fock, (c) orbitales SCF du dimère obtenues par IC de monoexcitation.	43
3.1	Répartition discrète de la densité de charges RHF générée par les charges primitives sur la molécule de N_2O en base aug-cc-pvDz.	51
3.2	Interaction de deux charges en haut à distance native, en bas après avoir déplacé la charge B d'une longueur c sur l'axe z . Nous désignons par A la charge de gauche.	52
3.3	Interaction de la charge A avec une charge B déplacée : seule ($E_{mtp(0)}^{déplacé}$), corrigée par un dipôle ($E_{mtp(1)}^{déplacé}$), corrigée par un dipôle et un quadripôle ($E_{mtp(2)}^{déplacé}$), corrigée par un dipôle, un quadripôle et un octupôle ($E_{mtp(3)}^{déplacé}$), corrigée par un dipôle, un quadripôle, un octupôle et un hexadécapôle ($E_{mtp(4)}^{déplacé}$). L'interaction des charges non déplacées est de 1 Hartree.	55
3.4	Diagramme explicatif sur la procédure de localisation d'orbitales et du calcul des énergies d'interaction électrostatiques abinitio, des multipôles primitifs et des multipôles générés par des orbitales localisées utilisés dans ce chapitre.	62
3.5	Géométrie du dimère de benzène en forme T (issue de [94])	64
3.6	Interaction électrostatique des multipôles générés par des orbitales localisées tronquée à différents ordres dans un dimère de benzène (fig. 3.5). (1) à gauche pour deux solutions différentes de localisation intrinsèque et (2) à droite pour des orbitales mélangées en deux (2 grp) et trois groupes (3 grp). Les multipôles ont été extraits d'une fonction d'onde RHF/Voisin. La référence est l'interaction des multipôles primitifs RHF en rouge.	66
3.7	Différence entre l'interaction électrostatique des multipôles primitifs et l'interaction électrostatique des multipôles générés par des orbitales localisées des monomères tronquée à différents ordres et sur différentes distances intermoléculaires. Tous les multipôles ont été extraits d'une fonction d'onde RHF/Voisin. L'encadré montre l'interaction des multipôles primitifs qui est l'interaction de référence. La double flèche représente $\pm 10\%$ de l'interaction des multipôles primitifs.	69

3.8	Différence entre l'interaction électrostatique des multipôles primitifs et l'interaction électrostatique des multipôles générés par des orbitales localisées des monomères tronquée à différents ordres et sur différentes distances intermoléculaires. Tous les multipôles ont été extraits d'une fonction d'onde RHF/Voisin. L'encadré montre l'interaction des multipôles primitifs qui est l'interaction de référence. La double flèche représente $\pm 10\%$ de l'interaction des multipôles primitifs.	70
3.9	Différence entre l'interaction électrostatique des multipôles primitifs et l'interaction électrostatique des multipôles générés par des orbitales localisées des monomères tronquée à différents ordres et sur différentes distances intermoléculaires. Tous les multipôles ont été extraits d'une fonction d'onde RHF/Voisin. L'encadré montre l'interaction des multipôles primitifs qui est l'interaction de référence. La double flèche représente $\pm 10\%$ de l'interaction des multipôles primitifs.	71
3.10	Orientation mutuelle des 10 dimères d'eau utilisés dans ce chapitre, d'après [196]. Les lignes en pointillé représentent les liaisons hydrogène.	74
3.11	Interaction électrostatique abinitio (RHF/aug-cc-pvdz), des multipôles primitifs, et des multipôles en orbitales localisées de Boys pour un dimère d'eau sur 10 orientations mutuelles différentes. L'interaction électrostatique abinitio est représentée en orange. L'interaction de référence est l'interaction des multipôles primitifs en rose.	75
3.12	Interaction électrostatique abinitio (RHF/aug-cc-pvdz), et des multipôles générés par des orbitales localisées par la méthode de Boys pour un dimère d'eau sur 10 orientations mutuelles différentes avec l'ajout de l'énergie de pénétration de charge par notre modèle. L'interaction électrostatique abinitio est représentée en orange.	76
3.13	Molécule d'acroléine, qui peut changer de conformation par rotation autour de son angle dièdre (de gauche à droite : natif, pour des angles de torsion de 45, 90, 135 et 180 °)	78
3.14	Evolution de l'interaction électrostatique abinitio, des multipôles primitifs (OMM) et des multipôles générés par des orbitales localisées pour les monomères en base de monomères, et pour le dimère en fonction de d (s'applique aussi aux monomères en base du dimère (CP)).	82

3.15	Interaction des multipôles générés par des orbitales localisées (bleu) , des multipôles primitifs (noir) et interaction électrostatique abinitio (rouge) pour des densités de charge non relaxées (graphes 1a et 1b) , non relaxées en base dimère (graphes 2a et 2b) et enfin pour des densités de charges relaxées (graphes 3a et 3b). Les graphes <i>a</i> et <i>b</i> représentent respectivement les dimères dispersifs et mixtes (respectivement à liaison hydrogène) à distance d'équilibre, avec l'interaction multipolaire est tronquée jusqu'à l'interaction des octupoles ($E_{mtp}(O)$) (respectivement à l'interaction des hécadécapôles $E_{mtp}(H)$). L'interaction de référence est l'interaction électrostatique abinitio RHF/Voisin en rouge et les multipôles ont été extraits d'une fonction d'onde RHF/Voisin.	83
3.16	Énergie de pénétration de charge par rapport à l'interaction électrostatique abinitio non relaxée (en rouge sans correction de BSSE et en noir avec correction de BSSE) et relaxée (en bleu) pour différents dimères à la distance d'équilibre. Les multipôles et les interaction abinitio ont été extraits d'une fonction d'onde RHF/Voisin.	84
4.1	Comportement de la partie courte portée (bleue) et longue portée (rouge) de l'interaction $1/r$ pour différentes valeurs du paramètre de séparation de portée μ en fonction de la distance électron-électron r .	95
4.2	Représentation schématique de la séparation de portée électronique en courte portée (SR) et longue portée sur un électron pour un paramètre de séparation de portée de $\mu=0.5$ bohr ⁻¹	96
4.3	Energie d'interaction RSH/Voisin-ANO du dimère de méthane à distance d'équilibre, seule (cercles vides) et avec l'ajout de l'interaction RPAX-I (cercles pleins) à longue portée. L'axe des abscisses représente le paramètre de séparation de portée. L'interaction de référence est l'interaction F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz en rouge. . .	100
4.4	Illustration de l'impact causé par la sélection d'excitation dans les monomères et dimères sur le calcul d'une énergie d'interaction. . .	103
4.5	5 classes possibles dans un couplage de monoexcitations dans un dimère.[160, 166]	104
4.6	Représentation intuitive de la sélection par l'approximation de dispersion. En soustrayant les excitations des dimères et des monomères, avec l'hypothèse que la somme des excitations intramoléculaires des monomères valent les excitations intramoléculaires du dimère, il reste la dispersion plus d'autres excitations intermoléculaires. La deuxième hypothèse consiste à supprimer ces excitations intermoléculaires comme elles vont d'un monomère vers l'autre ou vis-versa.	105

4.7	Procédure générale de calcul d'énergies d'interaction RSH + lrRPAX-I en orbitales localisées. Les cercles ovales représentent les codes et/ou procédures. Les rectangles représentent les données d'input/output. CP : avec correction de BSSE. AO : orbitales atomiques . MO : orbitales moléculaires.	107
4.8	Construction des orbitales RSH des dimères par IC de monoexcitation en couplage avec Molpro.	108
4.9	Énergies d'interaction RSH et RSH+lrRPAX-I en fonction du paramètre de séparation de portée μ pour différents seuils de sélection en perturbation $\tau = [10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}]H$ et sans sélection (all) pour le dimère de méthane(en haut à gauche), de benzène (en haut à droite), d'eau(en bas à droite) et de formamide (en bas à gauche).	110
4.10	Énergies d'interaction RSH et RSH+lrRPAX-I pour un paramètre de séparation de portée $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$ pour différents seuils de sélection en perturbation $\tau = [10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}]H$ et sans sélection pour le dimère de méthane, de benzène, d'eau et de formamide. Les énergies d'interaction de référence F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz sont en vert.	111
4.11	Évolution des énergies lrRPAX-I des dimères (en mH) avec le nombre de déterminants sélectionnés (en % du nombre total de déterminants) pour des seuils de sélection de $\tau = 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}$ Hartrees (le seuil de sélection diminue de gauche à droite avec le nombre de déterminants sélectionnés) pour le dimère de méthane (en haut à gauche), de benzène (en haut à droite), d'eau (en bas à gauche) et de formamide (en bas à droite).	113
4.12	Décomposition des énergies de corrélation de longue portée lrRPAX-I en différentes classes d'excitations pour le dimère methane (en haut à gauche), benzène (en haut à droite), d'eau(en bas à gauche) et de formamide (en bas à droite), pour un paramètre de séparation de portée de $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$. L'histogramme "m" montre l'énergie des monomères dans leurs base (c'est à dire juste avec la classe de corrélation intramoléculaire), l'histogramme "m(cp)" montre l'énergie des monomères dans la base du dimère (c'est à dire juste avec les classes de corrélation intramoléculaire, charge polarisation et BSSE), l'histogramme "d" montre l'énergie du dimère avec toutes les classes d'excitation intramoléculaire, dispersion et le reste des autres classes. Le zéro en énergie n'est pas montré dans le graphe pour plus de clarté.	115

- 4.13 Décomposition des énergies de corrélation de longue portée lrRPAx-I en différentes classes d'excitations pour le dimère méthane (en haut à gauche), benzène (en haut à droite), d'eau(en bas à gauche) et de formamide (en bas à droite), pour un paramètre de séparation de portée de $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$. L'histogramme "m" montre l'énergie des monomères dans leurs base (c'est à dire juste avec la classe de corrélation intramoléculaire), l'histogramme "m(cp)" montre l'énergie des monomères dans la base du dimère (c'est à dire juste avec les classes de corrélation intramoléculaire, charge polarisation et BSSE), l'histogramme "d" montre l'énergie du dimère avec toutes les classes d'excitation intramoléculaire, dispersion et le reste des autres classes. Enfin, l'histogramme "d(i+d)" contient l'énergie des dimères obtenus à partir des équations RPA construites uniquement avec les classes d'excitations intramoléculaire et dispersion. Le zéro en énergie n'est pas montré dans le graphe pour plus de clarté. 116
- 4.14 Énergies d'interaction RSH (en rouge) seul, plus l'interaction lrRPAx-I en mH (en noir), la contribution de dispersion à l'énergie du dimère calculée respectivement à partir des matrices RPA complètes (en bleu foncé) et à partir des matrices RPA basées uniquement sur les classes intramoléculaire et dispersion (en bleu pâle) pour les dimères de méthane, benzène ,d'eau et de formamide pour un paramètre de séparation de portée μ de 0.5 bohr^{-1} . L'interaction de référence F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz est en vert clair. . . 117
- 4.15 Énergies d'interaction lrRPAx-I en mH (en cercles pleins) pour le dimère méthane (en haut à gauche), benzène (en haut à droite), d'eau (en bas à gauche) et de formamide (en bas à droite), en fonction du paramètre de séparation de portée μ . "disp" (en carrés pleins) et "disp*" (en carrés vides) représentent la contribution de dispersion à l'énergie du dimère calculée respectivement à partir des matrices RPA complètes et à partir des matrices RPA basées uniquement sur les classes intramoléculaire et dispersion. 120
- 4.16 géométrie des deux complexes chargés de cette partie : le dimère d'ammonium-eau (à gauche, $d_{N-O} = 2.5 \text{ \AA}$) et le dimère de cation sodium-eau (à droite, $d_{Na^+-O} = 2.5 \text{ \AA}$). 121
- 4.17 Contribution de longue portée (lr) à l'énergie d'interaction en RPA en fonction de la distance intermoléculaire pour le dimère d'ammonium-eau pour deux paramètres de séparation de portée différents $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$ et $\mu=5 \text{ bohr}^{-1}$ 122

4.18	Contribution de longue portée (lr) de l'énergie d'interaction lrRPAx-I pour différents paramètres de séparation de portée pour le dimère d'ammonium-eau à une distance de 3.5 Å.	123
4.19	Contribution RPA de longue portée à l'énergie d'interaction et les contribution de dispersion des dimères issus des matrices RPA complètes (bleu) et des matrices RPA construites uniquement avec les classes intramoléculaires et dispersion (noir) pour le paramètre de séparation de portée $\mu=0.5$ bohr ⁻¹	124
4.20	Énergie d'interaction lrRPAx-I en mH (en cercles pleins) pour le dimère de cation sodium - eau en fonction du paramètre de séparation de portée μ . "disp" (en carrés pleins) et "disp*" (en carrés vides) représentent la contribution de dispersion à l'énergie du dimère calculée respectivement à partir des matrices RPA complètes et à partir des matrices RPA basées uniquement sur les classes intramoléculaire et dispersion.	125
4.21	Énergie d'interaction RSH et RSH+lrRPAx-I en fonction du paramètre de séparation de portée μ pour différents seuils de sélection en perturbation $\tau = [10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}]H$ pour le dimère de cation sodium-eau.	126
4.22	Energies d'interaction RSH (ronds rouges), plus la contribution de dispersion des dimères à partir des matrices RPA complètes (carrés bleus pleins) et des matrices RPA aux excitations intramoléculaires et de dispersion (carrés bleus vides), ainsi que l'interaction RPA de longue portée (en carrés noir) et l'interaction de référence F12-CCSD(T)/aug-cc-pvTz en vert pour le dimère de méthane en fonction du facteur de distance intermoléculaire (prise à partir de la distance entre les atomes de carbone).	128

Résumé

Nous réalisons dans cette thèse l'étude d'interactions intermoléculaires d'un point de vue d'orbitales localisées. Cela concerne d'une part les interactions intermoléculaires produites par des orbitales localisées occupées comme l'interaction électrostatique, et d'autre part les interactions intermoléculaires qui engagent aussi les orbitales localisées virtuelles comme l'interaction de dispersion. Nous évaluons dans un premier temps les interactions électrostatiques produites par des distributions multipolaires en orbitales localisées, qui donnent une représentation chimique intuitive d'une densité de charges moléculaire. Nous montrons que les distributions multipolaires en orbitales localisées sont raisonnables pour décrire les interactions électrostatiques des densités de charges gelées si l'interaction multipolaire est tronquée à un ordre bien choisi, ce qui rend les orbitales localisées potentiellement intéressantes pour modéliser les interactions électrostatiques dans un champ de force. Nous utilisons ensuite les propriétés des orbitales localisées a priori dans un complexe pour définir une référence multipolaire dans le cas de l'interaction électrostatique des densités de charges relaxées. Nous évaluons ensuite la capacité de distributions multipolaires issues d'orbitales localisées relaxées pour décrire l'interaction électrostatique relaxée. Dans un second temps, localiser les orbitales occupées et virtuelles dans un cadre intermoléculaire nous permet d'une part d'attribuer des orbitales à chaque fragment d'un système fragmenté non covalent, et donc de diviser les excitations en classes et sélectionner uniquement les excitations les plus importantes à l'énergie de corrélation intermoléculaire post-Hartree-Fock. Nous proposons deux méthodes différentes que nous avons développé dans cette thèse pour sélectionner des excitations dans le cadre général de la DFT à séparation de portée couplée à l'approximation des phases aléatoires (RPA). La première méthode de sélection est basée sur un simple critère énergétique tandis que la seconde est basée sur la sélection d'une seule classe d'excitation à savoir la classe de dispersion. Enfin, nous montrons l'intérêt et les limites de ces deux méthodes de sélection pour des complexes à interactions variées.

Abstract

We study in this thesis intermolecular interactions through a localized orbitals' point of view. This concerns on one hand the intermolecular interactions generated by the occupied localized orbitals such as the electrostatic interaction, and on the other hand the intermolecular interactions like the dispersion interaction that involve virtual orbitals. We evaluate in a first part the electrostatic interactions on frozen monomer charge densities provided by multipolar distributions on occupied localized orbitals. These give chemically meaningful representations

of molecular charge densities. We show that multipolar distributions on localized orbitals are suitable to describe intermolecular electrostatic interactions if the interaction is truncated to a suitable order, making localized orbitals potentially interesting to model electrostatic interactions in a force field. We use then the properties of a priori constructed localized orbitals on a complex in order to define a reference multipolar interaction for the electrostatic interaction of relaxed charge densities. We evaluate hence the capacity of multipolar distributions based on relaxed localized orbitals to describe the relaxed electrostatic interaction. In a second part, localizing both occupied and virtual orbitals in an intermolecular framework allows us to attribute the orbitals of a noncovalent system to each of its fragments (and to divide the excitations by classes), and select in a further step only the most relevant excitations to the intermolecular post-Hartree-Fock correlation energy. We propose two different methods we developed in this work to select the excitations in the general framework of the range separated density functional theory (DFT) coupled to the random phase approximation (RPA). The first method is based on a simple energetic criterion while the other is based on a selection of only one class, namely the dispersion-type excitations. We show afterwards both the usefulness and the limits of those two methods of selection on complexes with various types of interaction.