

# Orbitales localisées pour les interactions intermoléculaires

Edrisse Chermak

LCT, UMR 7616, UPMC

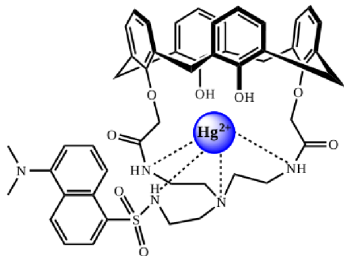
30 Octobre 2012



# Motivations pour les interactions intermoléculaires

Chimie supramoléculaire :

- Interactions non covalentes
- On quantifie ces interactions par l'énergie d'interaction  $\Delta E$



Chen, Q-Y & al., Tet. Lett. , 46, 165 (2005)

- Prédire / Interpréter en chimie supramoléculaire  
→ évaluer de manière précise  $\Delta E$
- **Challenge pour des grands systèmes**

# Énergie d'interaction $\Delta E$ : définition

## ● Supermoléculaire

- ▶  $\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B$
- ▶  $E_A$  &  $E_B$  : monomères isolés
- ▶ Corrigé de l'erreur de superposition de base (BSSE) par contreponds (CP)
- ▶ Référence : Coupled Cluster (CCSD(T))

## ● Perturbative

- ▶  $\Delta E = E_{electrostat.} + E_{ind.} + E_{disp.} + E_{ech-rep.}$
- ▶ Théorie des perturbations à symétrie adaptée (SAPT)<sup>1</sup>

Interaction	Peut se voir comme une interaction	Signe
Electrostatique	multipôle permanent- multipôle permanent	+/-
Induction	multipôle permanent- multipôle induit	-
Dispersion	multipôle induit- multipôle induit	-
Echange-Répulsion	répulsion à courte distance	+

**Le coût du CCSD(T) est  $\approx N^7$ , SAPT peut être plus cher selon l'ordre de perturbation**

1. B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz, Chem. Rev. 94, 1887–1930 (1994)

# Orbitales localisées et interactions intermoléculaires

Interaction	Electrostatique	Dispersion
Méthodes Alternatives	Density-fitting <sup>2</sup> <b>Développement multipolaire</b>  Orbitales localisées occupées  → Représentation intuitive d'une densité de charges	DFT-D Fonctionnelles M06 <b>Séparation de portée hybride</b>  Orbitales localisées occupées et virtuelles  → Sélection d'excitations

2. J.P. Piquemal, G.A. Cisneros, P. Reinhardt, N. Gresh, and T.A. Darden, JCP 124, 104101 (2006)

# Orbitales localisées

## Orbitales canoniques :

- Diagonalisent la matrice de Fock
- Sont complètement délocalisées

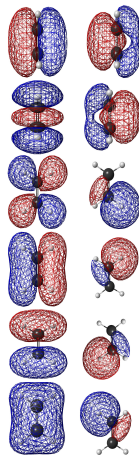
## Orbitales localisées :

- Sont obtenues par des transformations unitaires sur des orbitales canoniques
- Ne changent pas la densité
- Forme non unique (plusieurs critères : Boys, Pipek-Mezey,..)

## 2 types de localisation :

- A partir d'orbitales SCF canoniques (a posteriori)
- Au cours de la procédure SCF (a priori)

Critère de Boys : 1 groupe de mélange de 6 orbitales



- 1 Electrostatique : Orbitales localisées occupées
  - Définition du modèle multipolaire
  - Convergence vers l'interaction multipolaire primitive
  - Influence de l'arbitrarité de localisation
- 2 Dispersion : Orbitales localisées occupées et virtuelles
  - DFT à séparation de portée hybride (RSH) et RPA
  - Construction d'orbitales par IC de monoexcitation
  - Sélection par seuil
  - Approximation de dispersion

# Interaction électrostatique ab initio

$$E_{\text{électrostatique}}^{\text{abinitio}} = \iint \frac{\rho^A(\vec{r}_A)\rho^B(\vec{r}_B)}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} d^3r_A d^3r_B$$

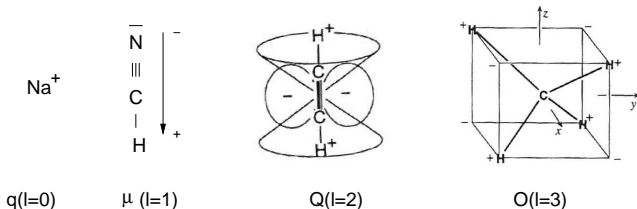
**coût proportionnel à  $\frac{1}{4}(N_A N_B)^2$**

→ Long pour les grands systèmes

# Définition d'un multipôle et développement multipolaire<sup>3</sup>

Multipôle d'ordre  $l$ , avec  $-l \leq m \leq l$  composantes,  $R_{l,m}(\vec{r})$  les harmoniques sphériques

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



## Développement multipolaire

$$E_{\text{électrostatique}}^{mtp} = \sum_{l,m} \sum_{l',m'} Q_{l,m}^A T_{l,l',m,m'}^{AB} Q_{l',m'}^B$$

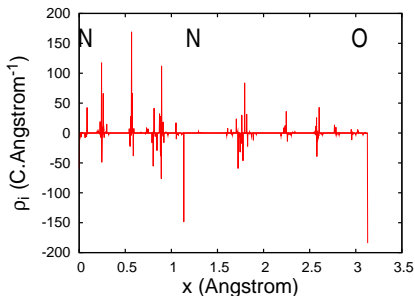
3. Stone A. J.; The Theory of Intermolecular Forces, 1996



# Interaction multipolaire primitive : définition

$\chi$  : Fonction gaussienne primitive (s,p, ou d) centrée sur un atome

$\chi(\vec{r})$	$\chi'(\vec{r}')$	multipôle(s) primitif(s) $\chi(\vec{r}) \cdot \chi'(\vec{r}')$
s	s	q
s	p	q+ $\mu$
p	p	q+ $\mu$ +Q
s	d	q+ $\mu$ +Q
p	d	q+ $\mu$ +Q+O
d	d	q+ $\mu$ +Q+O+H



- L'interaction des multipôles primitifs  $E_{OMM}$  est l'interaction de référence
- Beaucoup de multipôles primitifs  $\rightarrow$  représentation multipolaire réduite en orbitales localisée

# Représentation multipolaire en orbitales localisées<sup>4</sup>

Orbitales localisées par la méthode de Boys :

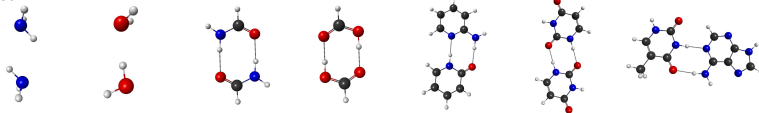


- Chaque orbitale localisée possède :
  - ▶ Une charge ( $q = -2$ )
  - ▶ Des multipôles d'ordre supérieur (Q,O,H,...) positionnés sur son barycentre
- L'interaction multipolaire en orbitales localisées peut :
  - ▶ **Converger vers l'interaction des multipôles primitifs  $E_{OMM}$ , ou diverger**
  - ▶ **Changer selon l'arbitrarité de localisation de Boys**

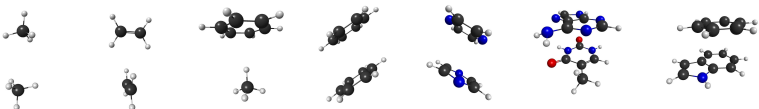
4. R. Lavery, C. Etchebest, & A. Pullman, CPL, 85,3,(1982), 266-270

# Ensemble de dimères test<sup>5</sup>

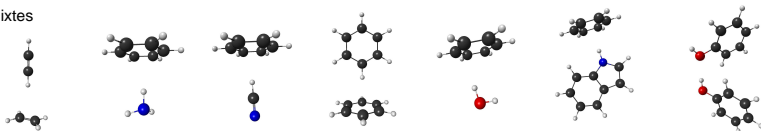
Liaison H



Dispersifs



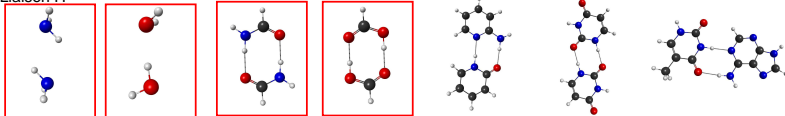
Mixtes



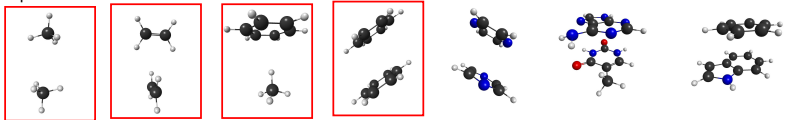
5. P. Jurecka, J. Sponer, J. Cerny, and P. Hobza, PCCP 8, 1985–1993 (2006)

# Dimères étudiés

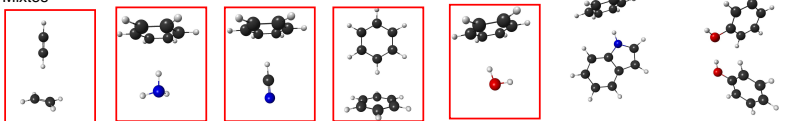
Liaison H



Dispersifs



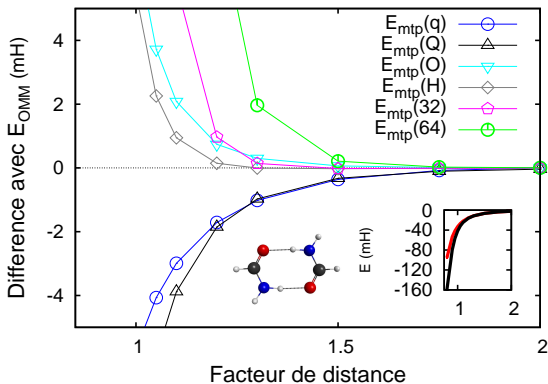
Mixtes



Multipôles extraits d'orbitales RHF/Voisin (8s5p3d/4s2p)

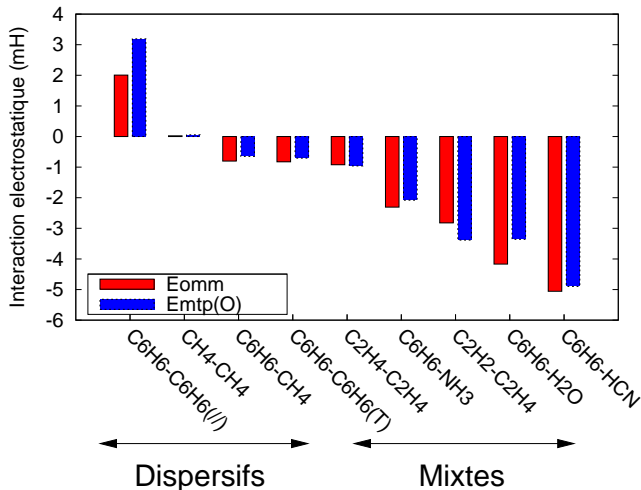
# Résultats : Interaction de multipôles en orbitales localisées sur $\text{NH}_2\text{CHO}-\text{NH}_2\text{CHO}$

Interaction électrostatique : ab initio (Noir) et des multipôles primitifs (rouge)

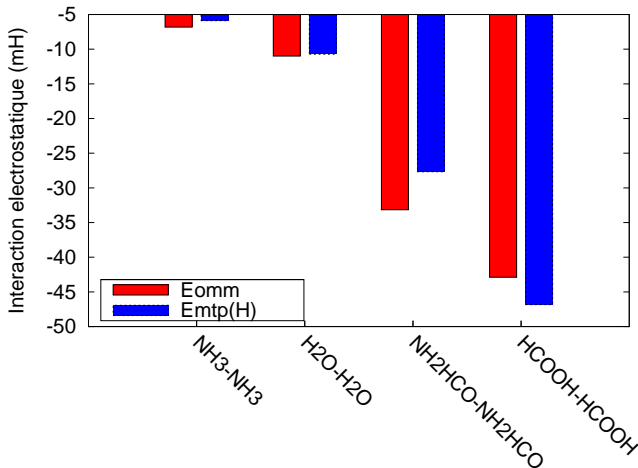


- Divergence de l'interaction des multipôles en orbitales localisées à la distance d'équilibre
- Troncature de l'interaction aux octupôles ou hexadécapôles

# Résultats : Interaction de multipôles en orbitales localisées sur dimères dispersifs et mixtes



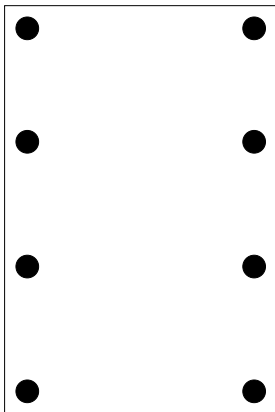
# Résultats : Interaction de multipôles en orbitales localisées sur dimères à liaison hydrogène



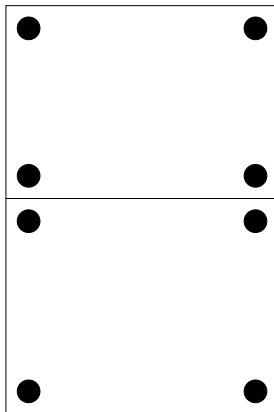
# Arbitrarité de localisation de Boys liée au choix des groupes

rond noir = barycentre d'une orbitale moléculaire

Un groupe de 8 orbitales



Deux groupes independants  
de 4 orbitales chacuns



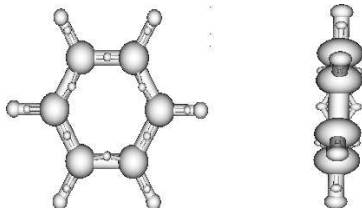


# Arbitrarité liée au choix des groupes

Benzène : 24 orbitales occupées

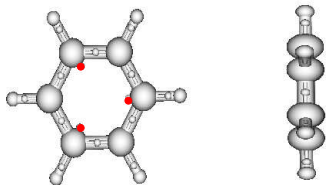
## 2 groupes de mélange indépendants

- 1<sup>er</sup> : 6 orbitales de coeur
- 2<sup>ème</sup> : 18 orbitales de valence

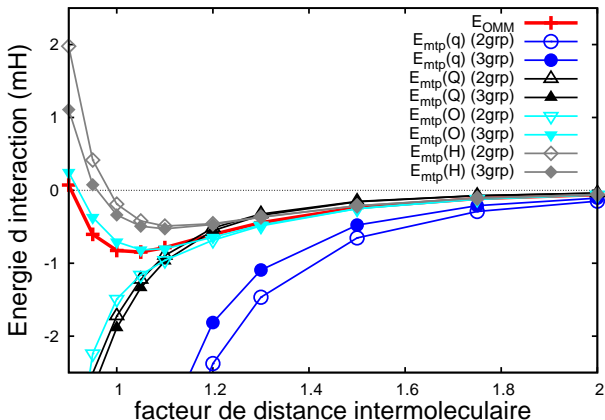


## 3 groupes de mélange indépendants

- 1<sup>er</sup> : 6 orbitales de coeur
- 2<sup>ème</sup> : 12 orbitales ( $\sigma_{CH}$ ,  $\sigma_{CC}$ )
- 3<sup>ème</sup> : 3 orbitales  $\pi_{CC}$



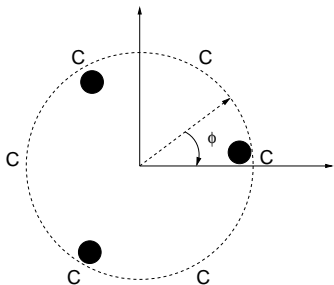
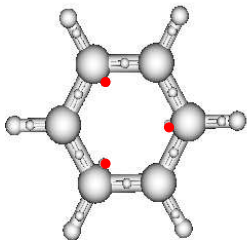
# Résultats : Arbitrarité liée au choix des groupes



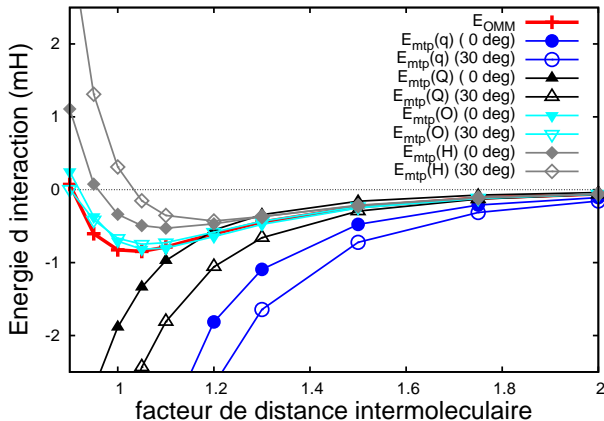
- Interaction en 3 groupes plus proche de l'interaction multipolaire primitive
- Même tendance à l'ordre hexadécapolaire pour les deux distributions

# Arbitrarité intrinsèque à un groupe de localisation de Boys : orbitales $\pi$ du benzène

- 1<sup>er</sup> : 6 orbitales de coeur
- 2<sup>ème</sup> : 12 orbitales ( $\sigma_{CH}$  et  $\sigma_{CC}$ )
- 3<sup>ème</sup> : 3 orbitales  $\pi_{CC}$



# Résultats : Arbitrarité intrinsèque à un groupe de localisation de Boys : orbitales $\pi$ du benzène



Peu de différence si interaction tronquée aux octupôles

# Conclusion : partie électrostatique

- Interaction de multipôles en orbitales localisées par la méthode de Boys et développement multipolaire
- Représentation intuitive de la densité de charges
- Divergence de l'interaction des multipôles en orbitales localisées à la distance d'équilibre
- Interaction de multipôles en orbitales localisées tronquée aux octupôles/héxadécapôles
  - ▶ Evaluation raisonnable de l'interaction multipolaire primitive
  - ▶ Influence négligeable de l'arbitrarité de la localisation de Boys

# Orbitales localisées et interactions intermoléculaires

Interaction	Electrostatique	<b>Dispersion</b>
Méthodes Alternatives		DFT-D <sup>6, 7</sup> Fonctionelles M06 <sup>8</sup> <b>Séparation de portée hybride<sup>9</sup></b>  Orbitales localisées occupées et virtuelles  → Sélection d'excitations

6. S.N. Steinmann & C. Corminboeuf, JCTC 6, 1990–2001 (2010)
7. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, JCP132, 154104 (2010)
8. Y. Zhao and D.G. Truhlar, Acc. of Chem. Res. 41, 157–167 (2008)
9. J. Toulouse, W. Zhu, J.G. Ángyán, and A. Savin, PRA-82, 032502 (2010)

# Séparation de portée Hybride (RSH)-RPA

Expression de l'énergie dans l'approche de Kohn-Sham :

$$E = \min_{\Phi} \{ \langle \Phi | T_s + V_{ne} | \Phi \rangle + E_{Hxc}[\rho_{\Phi}] \}$$

Expression de l'énergie dans l'approche de Range Separated Hybrid :<sup>10</sup>

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

Corrélation de longue portée : Approximation des phases aléatoires (RPA)

$$E^{RSH-RPA} = E^{RSH} + \underbrace{E_{C,RPA}^{LR}}_{E_{lrRPA}}$$

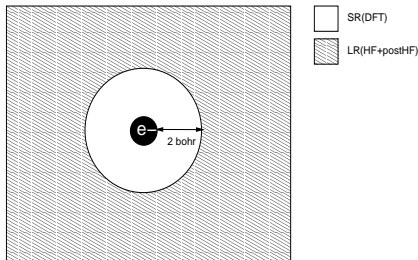
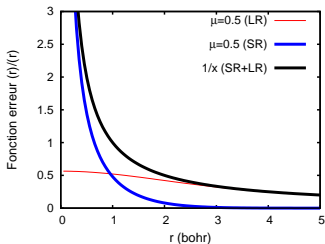
---

10. J. Toulouse , F. Colonna, A. Savin, *PRA* 70 (2004) 062505

# Séparation de portée de la corrélation

- $E_{xc,DFT}^{SR}$  fonctionnelle srPBE
- $\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{(1 - \text{erf}(\mu r))}{r}}_{SR} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\mu r)}{r}}_{LR}$
- $(\alpha\beta|\gamma\delta) = (\alpha\beta|\gamma\delta)^{SR} + (\alpha\beta|\gamma\delta)^{LR}$

Pour  $\mu = 0.5 \text{ bohr}^{-1}$  :





# Approximation des phases aléatoires <sup>12</sup>

Méthode perturbative post-HF qui implique des excitations d'orbitales  $i, j(\text{occ}) \rightarrow a, b(\text{virt})$  selon les matrices

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

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

Expression de l'énergie de corrélation RSH-RPA

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

- $(P_{c,\lambda}^{LR})_{iajb}$  est une fonction des matrices A et B
- Expression de l'interaction RSH-RPA

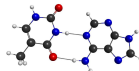
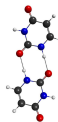
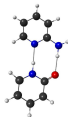
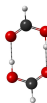
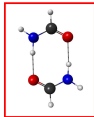
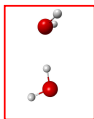
$$\Delta E_{RSH-RPA} = \Delta E_{RSH} + \Delta E_{IrRPA}$$

---

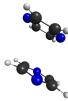
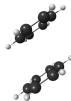
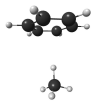
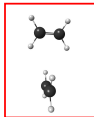
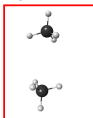
12. Toulouse, J.; Zhu, W.; Savin, A.; Jansen, G.; Ángyán, J. G., 135, JCP (2011)

# Les 4 dimères étudiés

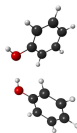
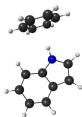
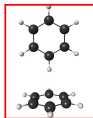
Liaison H



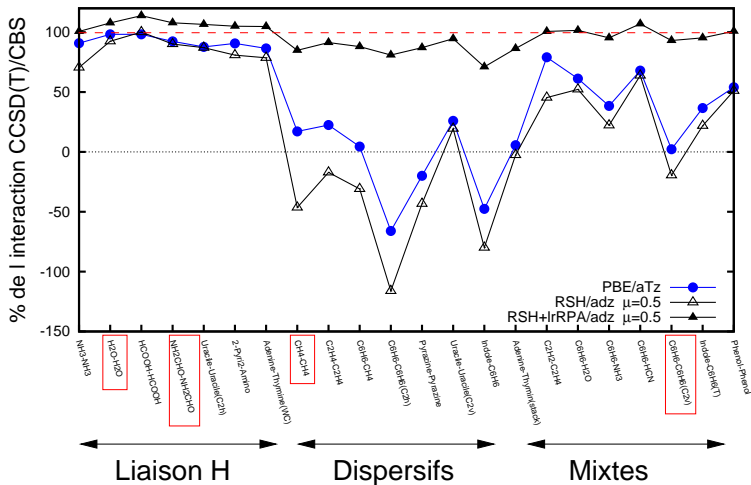
Dispersifs



Mixtes



$$\Delta E_{RSH} + \Delta E_{lrRPA}(\mu = 0.5 \text{ bohr}^{-1}) :$$



Zhu, W., Toulouse, J., Savin, A. & Ángyán, J. G., *JCP*, 132, 244108 (2010).

# Réduction du coût du RSH-RPA en interactions intermoléculaires

- RSH-RPA donne d'excellentes énergies d'interaction, mais le RPA coûte  $N^6$
- Deux approches pour réduire le coût :
  - ▶ Résolution de l'identité (RIRPA)<sup>14</sup>
  - ▶ **Sélection des excitations les plus importantes**<sup>15</sup>
    - ★ **Nécessite de trouver des méthodes pour sélectionner efficacement les excitations**
    - ★ **Définir et implémenter une procédure RSH-RPA locale**

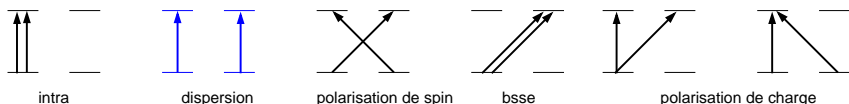
---

14. Eshuis, H.; Bates, J. E.; Furche, F., TCA, (2012), 131.

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

# Comment sélectionner les excitations dans un cadre intermoléculaire ?

- Avoir des excitations classées permet de les sélectionner plus facilement :



- Pour classer les excitations, il faut localiser les orbitales sur chaque monomère<sup>16</sup>
- L'énergie RPA est invariante par localisation d'orbitales<sup>17</sup>

16. P. Reinhardt, *CPL*, 370(34) (2003) 338

17. Bouman T. D., Voigt B. & Hansen A. E., *JACS*, 101, 550 (1979)

# Pourquoi il est nécessaire de localiser a priori pour sélectionner les excitations

- Evaluation de différences d'énergies sélectionnées
- Nécessite des orbitales similaires dans les monomères et dimères
- Localisation des orbitales des dimères a priori par IC de monoexcitations

# Construction d'orbitales par IC de monoexcitation <sup>18</sup>

- Déterminant  $\Phi_0$  : orbitales non SCF  $\varphi_i$  occ.,  $\varphi_a$  virt.

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a$$

- Résoudre l'équation d'IC  $\rightarrow$  obtenir les  $c_i^a$
- Construire les orbitales SCF ( $\varphi'_i, \varphi'_a$ ) :

$$\varphi'_i = \varphi_i + \sum_a c_i^a \varphi_a$$

$$\varphi'_a = \varphi_a - \sum_i c_i^a \varphi_i$$

$$\langle \varphi_a | \varphi_i \rangle = \langle \varphi'_a | \varphi'_i \rangle = 0 \quad \forall \quad i(\text{occ}), a(\text{virt})$$

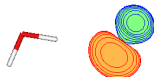
- Processus itératif jusqu'à convergence de l'énergie SCF

# Comparaison de deux manières de construire des orbitales SCF pour un dimère

Départ : orbitales RHF d'un dimère d'eau (orbitale HOMO-1)

$$E = -152.126514846 \text{ H}$$

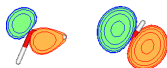
$$\bar{F}_{ia} = 0.13 \times 10^{-4} \text{ H}$$



Dernière itération par :

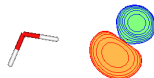
Diagonalisation de F  
 $E = -152.126671777 \text{ H}$

$$\bar{F}_{ia} = 0.59 \times 10^{-8} \text{ H}$$



IC de monoexcitation  
 $E = -152.126671777 \text{ H}$

$$\bar{F}_{ia} = 0.45 \times 10^{-8} \text{ H}$$





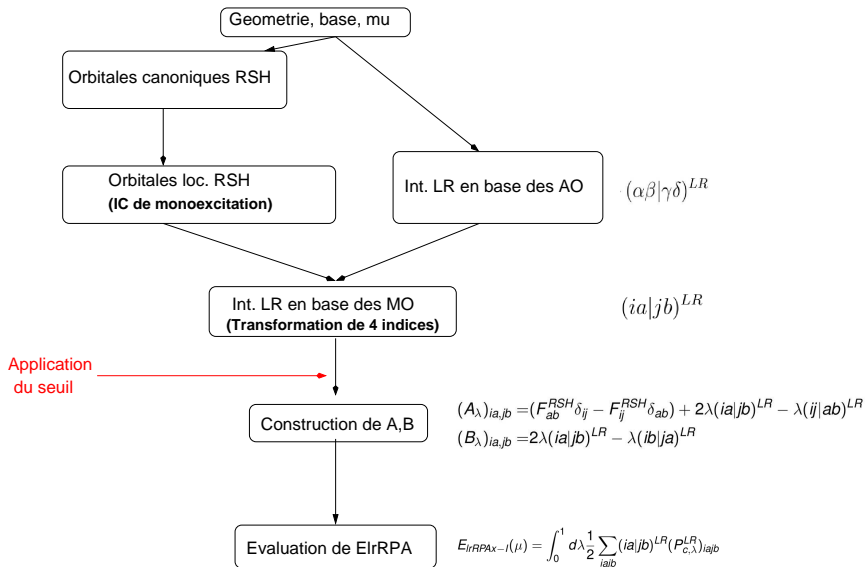
# Similarité des orbitales construites par IC de monoexcitation

Moyenne des recouvrement  $S$  des orbitales des monomères avec les orbitales du dimère :

Orbitales / Dimère	eau	méthane	formamide	benzène
$\bar{S}$ (occupées)	$>0.999$	$>0.999$	$>0.999$	$>0.999$
$\bar{S}$ (virtuelles)	$0.96 \pm 0.06$	$0.97 \pm 0.05$	$0.96 \pm 0.07$	$0.99 \pm 0.03$

Orbitales localisées  $\rightarrow$  sélection d'excitations

# Sélection par seuil : procédure



# Sélection par seuil $\tau$

Mesurer l'importance de chaque couple de monoexcitations

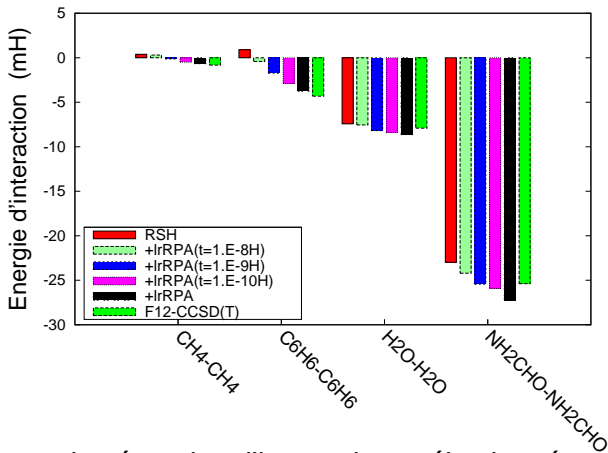
$$\frac{((ia|ia)^{LR})^2}{2(\epsilon_a - \epsilon_i)} > \tau$$



- Contribution  $i = j$  &  $a = b$  de l'énergie MP2
- $\epsilon$  : Energie des orbitales moléculaires
- $(ia|ia)$  : Intégrales biélectroniques en base des orbitales moléculaires

$$\Delta E_{lrRPA}(\tau) = E_{lrRPA}^{AB}(\tau) - E_{lrRPA}^A(\tau) - E_{lrRPA}^B(\tau)$$

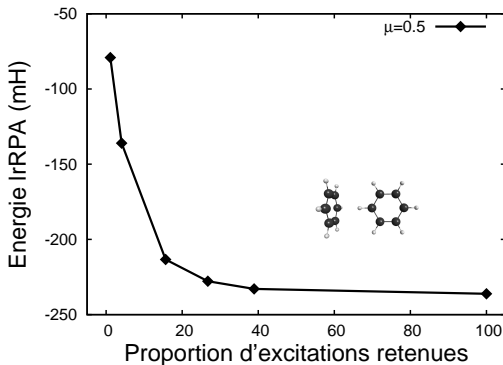
# Résultats : $\Delta E_{RSH} + \Delta E_{lrRPA}(\tau)$ ( $\mu = 0.5 \text{ bohr}^{-1}$ ) à la distance d'équilibre



- Cohérence des énergies d'interactions sélectionnées, convergence lente

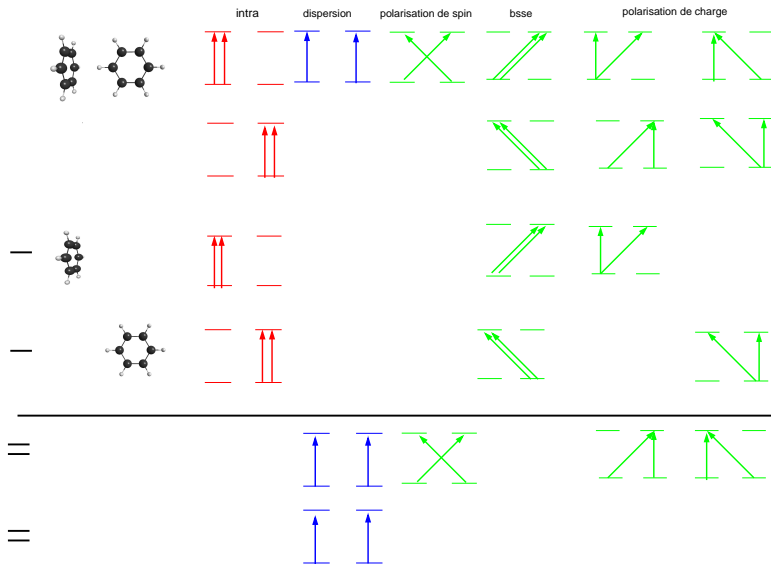
# Proportion d'excitations retenues par le seuil

$$\tau = [10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}, 0] \text{ H}$$

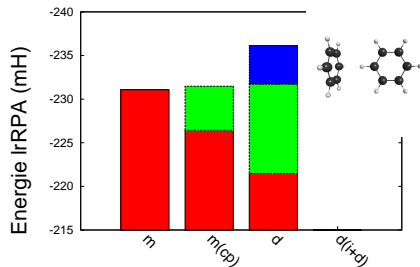
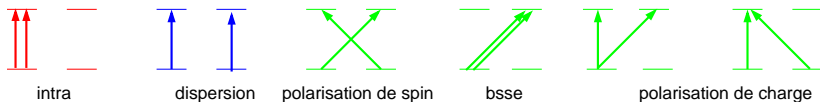


- Seuil de  $\tau = 10^{-10} \text{ H} \rightarrow 40\%$  du nombre total d'excitations

# Approximation de dispersion : hypothèses



# Approximation de dispersion ( $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$ )

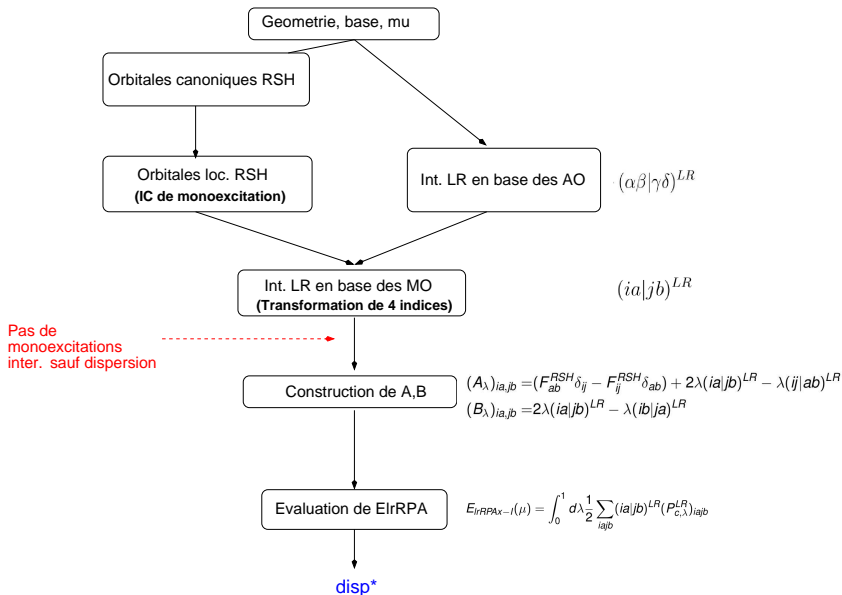


$$\Delta E_{RSH} = +0.898 \text{ mH}$$

$$\Delta E_{RSH} + \text{disp} = -3.513 \text{ mH}$$

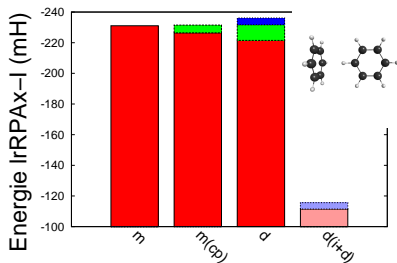
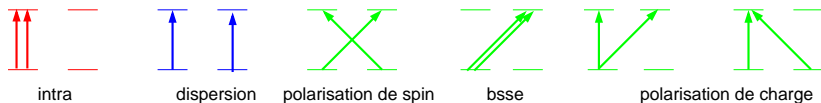
$$\Delta E_{RSH} + \Delta E_{IrRPA_{X-I}} = -3.759 \text{ mH}$$

# Approximation de dispersion avec présélection





# Approximation de dispersion avec présélection ( $\mu=0.5$ bohr $^{-1}$ )



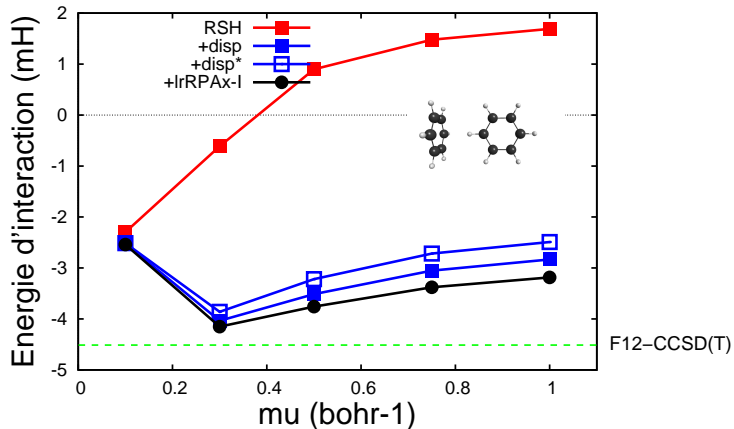
$$\Delta E_{RSH} = +0.898mH$$

$$\Delta E_{RSH} + \text{disp}^* = -3.218mH$$

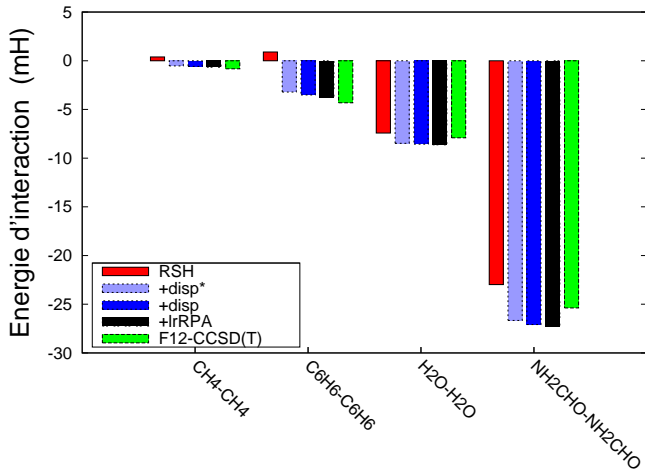
$$\Delta E_{RSH} + \text{disp} = -3.513mH$$

$$\Delta E_{RSH} + \Delta E_{IrRPAX-I} = -3.759mH$$

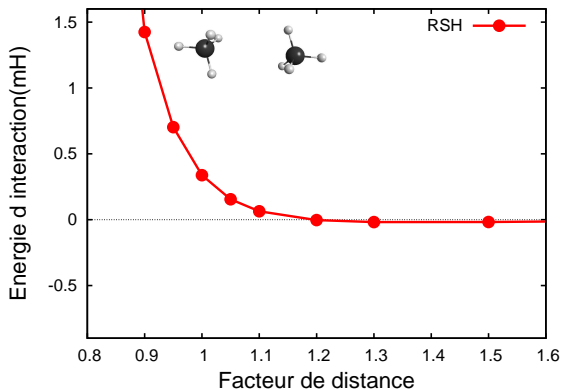
# Approximation de dispersion pour différents paramètres de séparation de portée



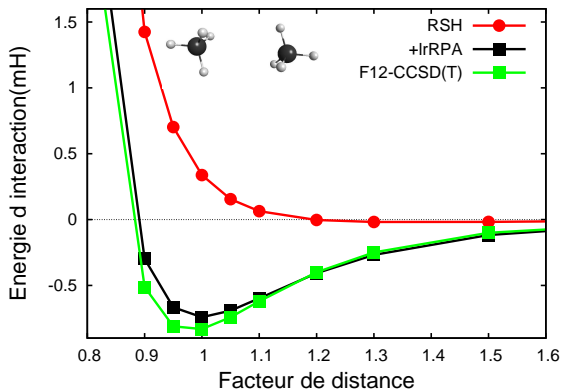
# Approximation de dispersion à la distance d'équilibre ( $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$ )



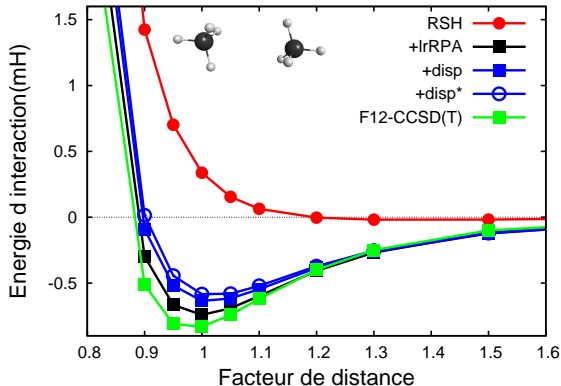
# Approximation de dispersion pour différentes distances ( $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$ ) : dimère de méthane



# Approximation de dispersion pour différentes distances ( $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$ ) : dimère de méthane



# Approximation de dispersion pour différentes distances ( $\mu=0.5 \text{ bohr}^{-1}$ ) : dimère de méthane



Réduction d'un facteur 30 entre dimère en IrRPA et disp\* pour le dimère de méthane

# Conclusion : partie dispersion

- Construction d'orbitales par IC de monoexcitation.
- Mise en place d'une procédure de sélection d'excitations pour le calcul d'énergies d'interaction RSH-RPA.
- La sélection par seuil :
  - ▶ Évalue correctement l'interaction IrRPA pour un seuil bien choisi.
  - ▶ Nécessite d'évaluer la contribution de chaque paire occ. - virt.
  - ▶ Converge lentement vers l'interaction sans sélection.
- L'approximation de dispersion :
  - ▶ Évalue correctement l'interaction IrRPA, même avec présélection.
  - ▶ Ne requiert pas d'évaluer l'énergie RPA des monomères.
  - ▶ Fonctionne également pour les dimères à liaisons hydrogène.

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

# Conclusion générale

## Orbitales localisées occupées : Electrostatique

- Développements multipolaires en orbitales localisées occupées par la méthode de Boys.
- Les multipôles en orbitales localisées donnent une évaluation raisonnable de l'interaction multipolaire exacte à l'ordre octupolaire/héxadécapolaire.
- L'arbitrarité de la localisation de Boys à peu d'influence sur l'interaction à l'ordre octupolaire.

## Orbitales localisées occupées et virtuelles : Dispersion

- Construction d'orbitales de dimères par IC de monoexcitation.
- Mise en place d'une procédure de sélection d'excitations pour le calcul d'énergies d'interaction RSH-RPA.
- La sélection par seuil est satisfaisante pour un seuil donné, et converge lentement vers l'interaction sans sélection.
- L'approximation de dispersion est satisfaisante, même pour les dimères à liaisons hydrogène et avec présélection.



# Perspectives : partie électrostatique

- Arbitrarité → Deux types d'arbitrarité sur d'autres dimères / orientations
- Pour l'instant, nécessite des orbitales SCF de tout le système → Fragmentation
- Transférabilité d'un fragment à un système complet :
  - ▶ Des quadrupôles jusqu'aux hétéradécapôles
  - ▶ Des positions des barycentres des orbitales
- Multipôles fixes et changements de :
  - ▶ Longueurs de liaisons chimiques
  - ▶ Conformation

# Perspectives : partie dispersion

- Energies d'interaction avec l'approximation de dispersion
  - ▶ Autres variantes de RPA (dRPA-I)
  - ▶ Autres dimères du S22
  - ▶ Autres types de dimères ( $\text{AlCl}_3\text{-AlCl}_3, \text{H}_2\text{O-HF}, \text{N}_2\text{-N}_2$ )
  - ▶ Effets de dispersion à n corps ( $n > 2$ )
  
- Influence de l'arbitrarité de localisation sur la sélection
  - ▶ Par seuil
  - ▶ Par approximation de dispersion

# Remerciements

- Peter Reinhardt



- Janos Ángyán, Bastien Mussard

