



HAL
open science

Modélisation des interactions faibles en théorie de la fonctionnelle de la densité

David Sulzer

► **To cite this version:**

David Sulzer. Modélisation des interactions faibles en théorie de la fonctionnelle de la densité. Autre. Université de Strasbourg, 2012. Français. NNT : 2012STRAF044 . tel-00945896

HAL Id: tel-00945896

<https://theses.hal.science/tel-00945896v1>

Submitted on 13 Feb 2014

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.

ÉCOLE DOCTORALE des Sciences Chimiques

Institut de Chimie de Strasbourg,
Laboratoire de Chimie Quantique.

THÈSE présentée par :

David SULZER

soutenue le : 28 septembre 2012

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie-physique

**Modélisation des Interactions Faibles
en Théorie de la Fonctionnelle de la
Densité**

THÈSE dirigée par :

Mme DANIEL Chantal	DR, université de Strasbourg
Mr FROMAGER Emmanuel	McF, université de Strasbourg
Mr SAUE Trond	DR, université de Toulouse 3

RAPPORTEURS :

Mr ÁNGYÁN János	DR, Nancy université
Mr ANGELI Celestino	McF, université de Ferrara

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme SCHURHAMMER Rachel McF, université de Strasbourg

Remerciements

Je souhaiterais remercier toutes les personnes m'ayant encadré et soutenu au cours de cette thèse. Tout d'abord, je souhaite remercier mes parents, pour m'avoir permis de m'épanouir et d'étudier jusqu'à ce niveau universitaire. Je pense également à mes grand-parents, mon frère et ma sœur pour leur affection.

Je remercie mes directeurs de thèse, Emmanuel Fromager, Chantal Daniel et Trond Saue pour leur contribution dans la réalisation de ma thèse. Emmanuel pour m'avoir enseigné la rigueur scientifique et son enthousiasme sur tous les sujets abordés au cours de ma thèse. Chantal Daniel, pour avoir su être présente et disponible à tous les niveaux au cours de ces trois années. Trond Saue, qui m'a beaucoup appris et qui malgré la distance pendant les deux dernières années, a su rester disponible pour m'encadrer.

Par ailleurs, je tiens à remercier tous les membres du laboratoire de chimie quantique, passés ou encore présents. En particulier, je pense à Étienne Gindensperger, Christophe Goulaouen pour toujours avoir pris le temps de répondre à mes questions. Roberto Marquardt et Vincent Robert pour les discussions intéressantes. Je tiens aussi à remercier Sylvie Fersing pour son aide devant les problèmes informatiques et enfin Sandrine Garcin et Paola Sager pour leur assistance .

De même, je souhaite remercier tous les autres doctorants et post doctorants du laboratoire, Yann Cornaton, Alex Domingo, Sidonie Finck, Thiago Firmino, Tim Krah, Murali Krishna et Alexandrina Stoyanova pour m'avoir supporté au cours de

ces trois années et surtout durant ces derniers mois de rédaction.

Je souhaite également remercier Radovan Bast et Stephan Knecht pour m'avoir aidé à utiliser DIRAC et Kenneth Ruud pour l'invitation à Tromsø.

Je voudrais remercier mes amis qui se reconnaîtront pour avoir été présents et pour les bons moments. Enfin je souhaiterais remercier ma compagne pour son indéfectible soutien, sachant être là dans les moments difficiles .

Résumé

Les descriptions des interactions faibles et notamment de la dispersion représentent un problème majeur pour la théorie de la fonctionnelle de la densité. En effet, le caractère fortement local des fonctionnelles rend problématique la description des interactions à longue-portée. Aussi, plusieurs stratégies sont envisagées : des corrections des fonctionnelles existantes ou une introduction de méthodes post-Hartree-Fock par séparation de portée. Des résultats dans les deux cas sont exposés. Tout d'abord, la méthodologie hybride est appliquée à des dimères de métaux de transition (Cr_2 , Mn_2 et Zn_2). Ensuite, le calcul de coefficients de corrections pour la dispersion dans un cadre relativiste est présenté. Enfin, les interactions faible peuvent également résulter de l'interaction d'une molécule avec un champ magnétique. Dans ce cadre, une modélisation de la modification de la densité électronique dans les systèmes aromatiques sous l'influence d'un champ magnétique extérieur est présentée.

Mots clés :

Interaction de van der Waals, interaction de dispersion, coefficients de correction C_6 , théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), séparation de portée, théorie des perturbations multiréférence, liaison métal-métal, chimie quantique relativiste, propriétés relativistes, propriétés magnétiques, orbitales de London, densité électronique.

Abstract

In quantum chemistry description of weak interactions, and particularly dispersion forces, are major problems for density functional theory. The strongly local character of functional does not allow to describe properly the long range interactions. Thus, two different strategies have been considered. Correcting the available functional or introduce post-Hartree-Fock methods by mean of range separation. Results in the two cases are discussed. First, the range separated hybrid methodology is applied to transition metal dimers (Cr_2 , Mn_2 and Zn_2). Then, correction coefficients for dispersion are calculated within the relativistic framework. Within this relativistic framework, a modelling of the electronic density in aromatic system under the influence of an external magnetic field is also presented.

Key-words :

Van der Waals forces, dispersion forces, dispersive interaction, C_6 correction coefficient, density-functional theory (DFT), range separation, multi-reference perturbation theory, metal-metal bond, relativistic quantum chemistry, relativistic properties, magnetic properties, London orbitals, electronic density.

Table des matières

Introduction	17
I Théorie de la structure électronique	21
1 Éléments de mécanique quantique	23
1.1 Hamiltonien moléculaire non relativiste	23
1.2 Hamiltonien moléculaire relativiste	25
1.2.1 Théorie de la relativité restreinte	25
1.2.2 Équation de Dirac	27
1.2.3 Approximation à deux composantes	28
1.2.4 L'interaction bi-électronique	29
1.3 Fonction d'onde à N particules	29
2 Méthode Hartree-Fock	33
2.1 Approximation du champ moyen	33
2.2 Principe variationnel	34
2.3 Équations Hartree-Fock	35
2.4 Limites de l'approche HF	37
3 Méthodes post-Hartree-Fock	39

3.1	Méthodes variationnelles	40
3.1.1	Interaction de configurations	40
3.1.2	Méthode MCSCF	41
3.2	Méthodes non variationnelles	44
3.2.1	La méthode Coupled-Cluster	44
3.2.2	Théorie des perturbations indépendante du temps	44
3.2.2.1	Méthode Møller-Plesset	46
3.2.2.2	Méthode de perturbation multi-référence	47
3.2.2.2.1	Méthode CASPT2	48
3.2.2.2.2	Méthode NEVPT2	49
4	Théorie de la fonctionnelle de la densité	51
4.1	Fonction d'onde et densité électronique	51
4.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	52
4.3	Approche Kohn-Sham	53
4.3.1	Fonctionnelle d'échange et corrélation	55
4.3.2	DFT relativiste	56
5	Méthodes hybrides post-HF/DFT	59
5.1	Fonctionnelles hybrides standard	60
5.2	Séparation de portée	60
5.3	Méthode srDFT exacte	62
5.4	Méthodes srDFT approchées	63
5.5	Séparation alternative des énergies d'échange et de corrélation de courte portée	64

6	Propriétés électriques et magnétiques	65
6.1	DFT dépendante du temps	65
6.2	Théorie de la réponse linéaire	67
6.3	Dépendance à l'origine de jauge	68
6.4	Expression de l'hamiltonien	70
6.5	Modélisation des forces de dispersion	73
6.5.1	Définitions	73
6.5.2	Les coefficients C_6 comme correction de la DFT	74
II	Résultats et discussion	85
7	Propriétés magnétiques dans un cadre relativiste : calcul de la densité de flux dans un système aromatique	89
8	Description de la dispersion en DFT	99
8.1	Méthode NEVPT2-srDFT appliquée à des dimères de métaux de transition	99
8.2	La méthode RSDHf testée sur le dimère de zinc	120
8.3	Correction par des coefficients C_6	124
9	Pseudo-rotation des noyaux induite par lumière polarisée circulairement	133
	Conclusion	139
	Annexes	149
	Glossaire	155

Liste des tableaux

5.1	Différences entre la méthode MP2-srDFT et la méthode RSDHf.	64
8.1	Constantes physiques calculées pour le dimère de zinc. La fonctionnelle employée est LDA, la valeur de séparation est de $\mu=0.4$. Dans les cas des méthodes RSDHf, MP2 et MP2-srDFT, une base de type ANO-L a été testée (valeurs entre [])	122
9.1	Longueurs de liaison en Å et angles en degré, optimisés au niveau CASPT2 pour l'état fondamental de MH_4^- . Les valeurs CASSCF sont données entre parenthèses.	135
9.2	Longueurs de liaison en Å et angles en degré, optimisés au niveau CASPT2 pour l'état fondamental de la structure neutre, MH_4 . Les valeurs CASSCF sont données entre parenthèses.	136
9.3	Fréquences de résonance infra-rouge en cm^{-1} pour MH_4^- calculées au niveau CASPT2.	136
9.4	Longueurs de liaison en Å optimisées au niveau CCSD(T). Les structures obtenues sont de type tétraédrique. Les fréquences vibrationnelles sont en cm^{-1}	137

Table des figures

5.1	Interaction de longue portée : $w_{ee}^{lr,\mu}(r_{12}) = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$	61
8.1	La méthode RSDHf testée sur le dimère de zinc	121
8.2	Comparaison entre la base employée initialement et une base de type ANO-L sur le dimère de zinc. Les courbes en trait fin ont été calculées avec la base ANO-L. Les courbes en trait épais ont été calculées avec la base standard.	123
9.1	Paramètres pour décrire les structures moléculaires.	134

Introduction

Les interactions de van der Waals sont des liaisons différentes d'une liaison covalente, ou ionique. Elles résultent de l'attraction ou de la répulsion électrique entre les charges et les dipôles présents au sein d'un ion ou d'une molécule. Considérant un ion chargé ou un système moléculaire avec un dipôle permanent, l'interaction sera de nature électrostatique. Néanmoins, du fait de la fluctuation de nature quantique des particules, des dipôles instantanés peuvent se créer et conduire à une liaison faible appelée interaction de dispersion ou de London [1, 2]. La modélisation des interactions de dispersion est alors importante pour une description correcte des interactions soluté-solvant impliquant des molécules apolaires [3].

La dispersion peut être comprise comme une corrélation instantanée entre le mouvement des électrons d'un atome et celui des électrons d'un autre atome. Ainsi, lorsque que deux atomes se rapprochent la distribution de charge sphérique sur chaque atome va être modifiée laissant apparaître des dipôles instantanés sur chaque atome même en l'absence de charge ou de dipôle permanent. En effet, la présence des électrons et du noyau d'un atome va modifier la distribution sphérique des électrons du deuxième atome. Cela va induire la création d'un moment dipolaire instantané qui se crée du fait de la charge noyau [4, 5]. Ceci va entraîner l'établissement d'une liaison faible entre les deux mouvements qui décroît en $1/r^6$. Du fait de la nature instantanée de la corrélation du mouvement des électrons, une méthode de chimie quantique représentant la corrélation au delà de l'approximation du champ moyen est nécessaire. Le type d'approximation effectuée est important pour rendre compte correctement de l'interaction. Ainsi, dans les théories post-Hartree-Fock, un

grand nombre de déterminants est nécessaire pour rendre compte de la dispersion. Néanmoins dans le cas où le système dépend de plusieurs configurations d'autres approches sont considérées.

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, la fonctionnelle exacte doit rendre compte de cette corrélation de longue portée, non-locale. Néanmoins, du fait de l'emploi de fonctionnelle approchée la dispersion est souvent très mal décrite. En effet, les fonctionnelles locales ne considèrent la densité que localement et ne sont pas affectées par une densité distante si aucun électron n'est mis en commun. Ainsi, les fonctionnelles locales de type LDA surestiment l'énergie de liaison et la distance d'équilibre de dimères de van der Waals, comme les dimères de gaz rare [6, 7]. Du fait de la popularité actuelle des méthodes basées sur la DFT, des corrections[8] ou de nouvelles méthodes [9, 10] pour décrire la DFT sont proposées dans la littérature. Une alternative peut consister à tenter de combiner la DFT avec les méthodes post-Hartree-Fock par séparation de portée. Les avantages en terme de précision ou de coût de chaque méthode pourraient alors être exploités. Partant de la forme analytique du potentiel, des coefficients de correction *ad-hoc* de la DFT représentant le comportement en $1/r^6$ de la dispersion à longue portée sont également développés.

Une méthode hybride combinant théorie de la fonctionnelle de la densité et méthode post-Hartree-Fock est appliquée à des systèmes de métaux de transition : le dimère de zinc, dont l'interaction est principalement due à la dispersion et les dimères de chrome et de manganèse qui sont fortement multi-référence. Ce caractère multi-référence nécessite plusieurs déterminants de Slater pour une description correcte au niveau post-HF et est souvent problématique en DFT [11]. Les effets de la relativité sur les coefficients de dispersion notamment sur des atomes très lourds ont été étudiés par le calcul de corrections pour différentes fonctionnelles.

Enfin, du fait du changement de sujet, j'ai abordé au cours de ma thèse deux projets annexes. Dans le premier projet annexe, j'ai étudié la modification de la densité de courant et de charge sous l'influence d'un champ magnétique externe dans des systèmes aromatiques. Le deuxième projet, dans la continuité de mon

master 2, tente de déterminer les modes et fréquences de vibrations d'un hydrure de rhénium pour, par la suite générer des champs magnétiques intenses grâce une excitation sélective de certains modes vibrationnels entraînant le mouvement de l'atome central.

Le 1^{er} chapitre est consacré au rappel des différentes méthodes de calcul de structure électronique. Les résultats sont présentés dans le chapitre II sous forme d'article (Chap. 7 et 8.3) ou de manuscrit au stade préliminaire (Chap. 8.1, 8.2 et 9).

Première partie

Théorie de la structure
électronique

Chapitre 1

Éléments de mécanique quantique

1.1 Hamiltonien moléculaire non relativiste

L'équation de Schrödinger moléculaire :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (1.1)$$

L'hamiltonien total \hat{H} :

$$\hat{T}_n + \hat{T} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{W}_{ee} = \hat{H} \quad (1.2)$$

où \hat{T} représente l'énergie cinétique de la particule et \hat{V} son énergie potentielle. Appliquée à un système moléculaire, on distingue la description des électrons (e) de celle des noyaux (n) :

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le mouvement des électrons est découplé du mouvement des noyaux. Si les noyaux sont considérés comme fixes, l'énergie potentielle d'interaction entre noyaux \hat{V}_{nn} devient constante et leur énergie cinétique \hat{T}_n est nulle. L'hamiltonien électronique s'écrit comme la somme de l'énergie cinétique des électrons (\hat{T}) du terme d'attraction électron-noyau (\hat{V}_{ne}) et de la

répulsion bi-électronique, (\hat{W}_{ee}). Alors, \hat{H} se réduit à :

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H}_{\text{elec}} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne}. \quad (1.3)$$

Les différents termes sont définis par les expressions suivantes en unité atomique :

– L'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (1.4)$$

La répulsion bi-électronique des électrons de distance $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$:

$$\hat{W}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

L'attraction des électrons en positions r_i et des noyaux de charge Z_A , de position \mathbf{R}_A :

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \quad (1.6)$$

Il est alors possible de définir une contribution mono-électronique $h(i)$ et une partie bi-électronique dépendant des coordonnées de deux particules différentes $g(i, j)$.

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i), \quad \hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{g}(i, j) \quad (1.7)$$

L'hamiltonien électronique est donné par la somme des deux termes :

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (1.8)$$

L'opérateur \hat{H}_1 associé aux contributions mono-électroniques s'écrit donc :

$$\hat{H}_1 = \hat{T} + \hat{V}_{ne} \quad (1.9)$$

Les contributions bi-électroniques sont notées comme :

$$\hat{H}_2 = \hat{W}_{ee} \quad (1.10)$$

La difficulté majeure provient du terme bi-électronique pour lequel il n'existe pas de solution analytique pour des systèmes moléculaires comportant deux électrons ou plus.

La vitesse de la lumière ayant une valeur finie, une approximation a été effectuée lors de l'établissement de l'équation de Schrödinger électronique. En effet, les interactions ne sont pas instantanées, mais se déroulent à une vitesse finie. Il est donc nécessaire de formaliser l'hamiltonien moléculaire sous une forme plus complexe, en incluant ces effets de retard. Ainsi, dans les systèmes moléculaires contenant des éléments très lourds, les électrons près du noyau vont avoir des vitesses suffisamment proches de la vitesse de la lumière pour que les effets de la relativité deviennent importants.

1.2 Hamiltonien moléculaire relativiste

1.2.1 Théorie de la relativité restreinte

L'hamiltonien moléculaire standard tel que proposé par E. Schrödinger n'inclut pas la relativité restreinte. Or, dans les éléments lourds, la vitesse des électrons près du noyau peut être suffisamment proche de la vitesse de la lumière pour entraîner une modification des propriétés moléculaires.

L'énergie d'une particule libre de quantité de mouvement p et de masse au repos m_e :

$$E = \frac{p^2}{2m_e} \quad (1.11)$$

Dans le formalisme de la relativité restreinte, la quantité de mouvement s'écrit :

$$p = \gamma m_e v = \frac{m_e v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad (1.12)$$

Pour des électrons 1s, la vitesse de ces électrons est liée à la charge nucléaire Z , tel que (en u.a.) :

$$\frac{v_{1s}}{c} = \frac{z}{137} \quad (1.13)$$

$$m = \gamma m_e = \frac{m_e}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m_e}{\sqrt{1 - \left(\frac{Z}{c}\right)^2}} \quad (1.14)$$

Ainsi pour l'atome d'hydrogène, $Z = 1$ la correction est très faible. Par contre, en considérant l'atome d'uranium, $Z = 92$, $\frac{m_e}{\sqrt{1 - \left(\frac{Z}{c}\right)^2}} \approx 0.74$, les effets relativistes deviennent importants. Ceci est valable pour les éléments dont la charge nucléaire est importante, entraînant une modification de l'énergie associée.

Aussi, en considérant la relation $E = mc^2$ on obtient :

$$\frac{E^2}{c^2} - p^2 = m_e^2 c^2 \quad (1.15)$$

Alors :

$$E = \pm c \sqrt{p^2 + m_e^2 c^2} \quad (1.16)$$

Il existe alors des solutions d'énergie positive et d'énergie négative. En théorie de la relativité restreinte classique les solutions d'énergie négative ne sont pas considérées. L'équation de Dirac résulte de l'unification des expressions de la relativité restreinte avec les expressions issues de la mécanique quantique et nécessite de considérer également les solutions d'énergie négative.

1.2.2 Équation de Dirac

L'équation de Dirac est obtenue en introduisant une quantité de mouvement et une énergie dont les expressions prennent en compte les effets de la modification de la masse. L'équation de Schrödinger pour une particule libre est :

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi \quad (1.17)$$

En introduisant l'expression de l'énergie proposée en eq. 1.15 et en remplaçant la quantité de mouvement par sa représentation différentielle, l'équation de Klein Gordon est obtenue :

$$\left(-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \nabla^2\right)\psi = \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi \quad (1.18)$$

Cette équation fait apparaître une densité totale $\int \psi^*\psi d\mathbf{r}$ dépendante du temps et donc non normalisée. Dans le cas relativiste, l'expression de la quantité de mouvement est donnée par :

$$\mathbf{p}^2 = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \quad (1.19)$$

Faisant alors apparaître les matrices de spin de Pauli $\boldsymbol{\sigma}$. Dirac [12, 13] eut alors pour idée de factoriser l'expression en dérivée seconde par rapport au temps en un système de deux équations couplées

$$\begin{aligned} \left[\frac{i}{c}\frac{\partial}{\partial t} - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\right] \phi_1 &= mc\phi_2 \\ [(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) - \frac{i}{c}\frac{\partial}{\partial t}] \phi_2 &= mc\phi_1 \end{aligned} \quad (1.20)$$

On introduit alors la grande composante de la fonction d'onde ψ^L tel que :

$$\psi^L = [\phi_1 + \phi_2] \quad (1.21)$$

et la petite composante ψ^S :

$$\psi^S = [\phi_1 - \phi_2] \quad (1.22)$$

L'équation de Dirac devient alors :

$$[\beta mc^2 + c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})]\psi = i\frac{\partial}{\partial t}\psi \quad (1.23)$$

avec

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & -I_2 \end{bmatrix} \quad (1.24)$$

Où I est une matrice identité. Une fonction d'onde dépendant de quatre composantes est obtenue. Celle-ci est divisée en une grande ψ^L et une petite composante ψ^S , qui sont elles même à deux composantes du fait du spin.

La modélisation des systèmes moléculaires fait appel à au moins deux particules interagissantes. En introduisant le potentiel électrostatique induit par le noyau, l'équation de Dirac de la particule libre (eq. 1.23) s'écrit :

$$[\beta' mc^2 + c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + V]\psi = E\psi \quad (1.25)$$

avec la fonction d'onde totale à quatre composante :

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{bmatrix} \quad (1.26)$$

et $\beta' = \beta - I_4$. Ainsi, les énergies relativistes sont déplacées par $\beta' mc^2$ pour pouvoir être comparées avec les énergies calculées dans un cadre non relativiste. Cette équation peut se réécrire comme :

$$\begin{bmatrix} V & c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \\ c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) & V - 2mc^2 \end{bmatrix} \psi = E\psi \quad (1.27)$$

1.2.3 Approximation à deux composantes

A partir de cette équation la transformation proposée par Lévy-Leblond [14] permet de retrouver l'équation de Schrödinger en faisant tendre la vitesse de la

lumière vers l'infini. La petite composante ψ^S est alors effacée et une équation de Schrödinger standard à une composante est alors établie. L'hamiltonien de Dyll [15] sans spin permet un calcul quatre composantes en "effaçant" les deux composantes induites par le spin. Il est alors possible de séparer les contributions induites par les deux degrés de liberté induits par le spin et les deux degrés de liberté induits par la grande et la petite composante de la fonction d'onde.

De plus les transformations de type Douglass Kroll Hess [16, 17] existent pour découpler ψ^L et ψ^S et sont exactes numériquement à des ordres élevés.

1.2.4 L'interaction bi-électronique

Le mouvement d'une charge influençant le mouvement de l'autre charge selon une composante électrique et magnétique, il n'existe pas de solution analytique pour décrire correctement l'interaction entre deux charges dans l'équation de Dirac. L'interaction bi-électronique est également affectée du même problème. On réalise une expansion en perturbation de ce terme : le terme du premier ordre est l'interaction de Coulomb, celui du deuxième ordre le terme de Gaunt [18] ainsi que le terme de Breit [19].

Néanmoins, le terme de Coulomb contient plus d'information que l'interaction de Coulomb non relativiste. En effet, dans ce terme, une partie du couplage spin orbite induit par l'autre électron de la même orbitale est inclus. Au deuxième ordre de perturbation, le couplage spin-orbite induit par les électrons des autres orbitales est décrit. Dans le cas d'un développement perturbatif infini, on retrouve l'interaction bi-électronique complètement relativiste.

1.3 Fonction d'onde à N particules

En mécanique quantique non relativiste un système à N électrons est représenté par une fonction d'onde électronique Ψ dépendante des coordonnées spatiales $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ et des spin σ_i de ces N particules :

$$\Psi = \Psi(1, 2, \dots, N). \quad (1.28)$$

où $1 \equiv (\mathbf{r}_1, \sigma_1), 2 \equiv (\mathbf{r}_2, \sigma_2), \dots, N \equiv (\mathbf{r}_N, \sigma_N)$

Lorsque le système se réduit à une particule, la fonction d'onde est une spin-orbitale. Une spin-orbitale $\phi_\sigma(1)$ est fonction des coordonnées spatiales et de spin.

$$\phi_\sigma(1) = \phi_\sigma(\mathbf{r}_1, \sigma_1) = \phi(\mathbf{r}_1)\sigma(\sigma_1) \quad (1.29)$$

où $\phi(\mathbf{r}_1)$ est une orbitale ne dépendant que des coordonnées spatiales. $\sigma(\sigma_1)$ est une fonction du spin tel que :

$$\sigma(\sigma_1) = \delta_{\sigma\sigma_1} \quad (1.30)$$

Dans le cas relativiste, un électron est représenté par un spineur à quatre composantes dépendant des coordonnées spatiales.

$$\Phi(\mathbf{r}_1) = \begin{pmatrix} \phi(\mathbf{r}_1, \alpha, L) \\ \phi(\mathbf{r}_1, \beta, L) \\ \phi(\mathbf{r}_1, \alpha, S) \\ \phi(\mathbf{r}_1, \beta, S) \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

De sorte que la fonction d'onde mono-électronique s'écrit :

$$\phi(1) = \phi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, C_1) \quad (1.32)$$

où C_1 indique le choix de la composante (grande ou petite).

La détermination d'une d'onde mono-électronique à une, deux ou quatre composantes est donc possible. L'équation de Schrödinger mono-électronique dépend des spin-orbitales. L'équation de Dirac incorporant les effets de la relativité restreinte à pour fonction propre une fonction d'onde dépendant de quatre composantes. Le problème de la chimie quantique dans un domaine relativiste est alors d'obtenir une représentation correcte en terme de fonctions de base pour les petites et grandes

composantes de la fonction d'onde totale. Une représentation séparée de chaque composante est alors nécessaire, souvent générée à partir de fonctions de bases déjà existantes. On génère alors la petite composante comme :

$$\psi^S = \chi\psi^L \quad (1.33)$$

tendant de reproduire correctement le couplage (eq. 1.27) entre les deux composantes, on obtient :

$$\chi = \frac{1}{2mc^2 - V + E} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = \frac{1}{2mc} \left[1 + \frac{2mc^2}{E - C} \right] (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \quad (1.34)$$

Or ce couplage dépend de l'énergie et donc ne possède pas de solution exacte. Malgré tout, dans la limite non relativiste le couplage devient indépendant de l'énergie[20] :

$$\lim_{c \rightarrow +\infty} c\psi^S = \frac{1}{2m} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\psi^L \quad (1.35)$$

On parle alors de balance cinétique, car l'opérateur d'énergie cinétique est correctement décrit dans la limite non-relativiste.

Une approximation du problème moléculaire à deux composantes dépendante du spin est également possible :

$$\Phi(\mathbf{r}_1) = \begin{pmatrix} \phi(\mathbf{r}_1, \alpha) \\ \phi(\mathbf{r}_1, \beta) \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

Une fonction d'onde à une deux ou quatre composante peut ainsi être une fonction propre du problème moléculaire. L'art de la chimie quantique est d'effectuer la bonne approximation pour décrire correctement la propriété recherchée. Malgré tout le problème majeur est une description correcte de l'interaction bi-électronique H_2 . La définition d'un hamiltonien approché permet le calcul de la fonction d'onde ainsi que les valeurs propres associées.

L'approche standard consiste à considérer chaque électron dans le champ moyen

des autres électrons décrit au moyen des équation de Hartree-Fock basé sur le principe variationnel.

Chapitre 2

Méthode Hartree-Fock

2.1 Approximation du champ moyen

Une fonction d'onde d'essai pour décrire un système comportant N particules pourrait être un produit de Hartree $\Phi_H(1, 2 \dots N)$:

$$\Phi_H(1, 2 \dots N) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(i) \quad (2.1)$$

où φ_i sont les fonctions d'onde mono-électroniques. Chaque fonction φ_i mono-électronique est nommée spin-orbitale et elles sont orthonormées. En chimie computationnelle les orbitales, partie spatiale des spin-orbitales, sont développées dans une base χ_α .

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(\mathbf{r}) C_{\alpha i} \quad (2.2)$$

On parle alors de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO).

Les électrons sont des particules fermioniques indiscernables. Ils doivent respecter le principe de Pauli. Aussi la permutation \hat{P}_{12} des deux électrons 1 et 2 doit aboutir à un changement de signe de la fonction d'onde, ou, en d'autres termes, cette dernière

doit être anti-symétrique

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2\dots N) = \Psi(2, 1\dots N) = -\Psi(1, 2, \dots, N) \quad (2.3)$$

Il existe $N!$ permutations pour les électrons. Cette condition d'anti symétrisation est satisfaite par le déterminant de Slater Φ_0 :

$$\Phi_0(1, 2, \dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

L'énergie peut-être calculée à partir de Φ_0 Il s'agit de la méthode Hartree-Fock (HF). Les orbitales optimales sont obtenues en appliquant le principe variationnel.

2.2 Principe variationnel

Pour toute fonction d'onde normée Ψ , la valeur moyenne de l'énergie est toujours supérieure ou égale à l'énergie fondamentale E_0 du système, tel que :

$$E_0 = \min_{\Psi} \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.5)$$

On peut réduire l'espace de minimisation à celui des déterminants de Slater. On obtient alors la méthode HF. L'énergie associée E_{HF} s'écrit donc :

$$E_{HF} = \min_{\Phi} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \quad (2.6)$$

ou Φ_0 est un déterminant de Slater. Le déterminant de Slater associé à l'énergie minimale est noté Φ . Dans le cas de l'approximation LCAO, les coefficients $C_{\alpha i}$ sont optimisés pour minimiser l'énergie (eq. 2.2). Dans le cas plus général des méthodes variationnelles, un paramètre λ est introduit décrivant l'espace de minimisation :

l'énergie associée au paramètre λ s'exprime :

$$E(\lambda) = \frac{\langle \Psi(\lambda) | \hat{H} | \Psi(\lambda) \rangle}{\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle} \quad (2.7)$$

associé à un point stationnaire, tel que :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = 0 \quad (2.8)$$

Ainsi, l'optimisation du paramètre λ permet d'obtenir l'état fondamental.

2.3 Équations Hartree-Fock

L'opérateur mono-électronique \hat{H}_1 est défini en 1.9. Appliqué à un déterminant de Slater Φ , le terme mono-électronique est obtenu, tel que :

$$E_1 = \langle \Phi | \hat{H}_1 | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle \quad (2.9)$$

Le terme bi-électronique \hat{H}_2 (eq.) s'écrit tel que :

$$E_2 = \langle \Phi | \hat{H}_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \quad (2.10)$$

où les intégrales $\langle ij | kl \rangle$ ont pour définition :

$$\langle ij | kl \rangle = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(1) \varphi_l(2) d1 d2. \quad (2.11)$$

Dans le cas non relativiste, l'intégrale s'écrit :

$$\int d1 = d\mathbf{r}_1 \int \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \quad (2.12)$$

En décomposant selon le terme de Coulomb \hat{J}_j et d'échange \hat{K}_j :

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \varphi_i | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \varphi_i \rangle. \quad (2.13)$$

L'opérateur de Coulomb \hat{J}_j , décrit la répulsion électronique classique en agissant sur une fonction $g(1)$ quelconque comme suit :

$$(\hat{J}_j g)(1) = g(1) \int |\varphi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d2 \quad (2.14)$$

L'opérateur d'échange \hat{K}_j est lié à l'anti-symétrisation de la fonction d'onde et est donc un effet purement quantique :

$$(\hat{K}_j g)(1) = \varphi_j(1) \int \frac{\varphi_j^*(2)g(2)}{r_{12}} d2 \quad (2.15)$$

On définit l'opérateur de Fock mono-électronique :

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (2.16)$$

L'opérateur de Fock est donc une approximation de l'hamiltonien du système, permettant de calculer les interactions bi-électroniques de manière effective (approximation du champ moyen). Pour N électrons, l'opérateur s'écrit alors :

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i) \quad (2.17)$$

Les spin-orbitales φ_i et leurs énergie ε_i sont calculées de manière auto-cohérente jusqu'à minimisation de l'énergie par application du principe variationnel. A chaque itération les spin-orbitales diagonalisent l'opérateur de Fock et permettent ainsi de déterminer les énergies orbitales ε_i :

$$(\hat{f}\varphi_i)(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1) \quad (2.18)$$

2.4 Limites de l'approche HF

La méthode HF est une approximation du champ moyen dans le sens où chaque électron "voit" les $N - 1$ autres électrons, comme un champ moyen. Or, les électrons sont soumis à une interaction instantanée entre eux appelé corrélation dynamique. Les effets de la corrélation dynamique sont compréhensibles comme une singularité. Cette singularité appelé trou de Coulombs décrit la répulsion de deux électrons lorsque ceux ci sont très proches. Il s'agit donc d'une interaction ne pouvant être décrite par un champ moyen. Ainsi, cette singularité n'est pas du tout représentée par la méthode HF [21], mais peut être correctement décrite par des méthodes de corrélation électronique. Cette interaction est alors associée à une énergie de corrélation. Elle est définie par rapport à un système où l'ensemble des interactions instantanées bi-électroniques sont prises exactement en compte dans le cadre de l'équation de Schrödinger par rapport à l'énergie HF :

$$E_c = E_{\text{exact}} - E_{HF} \quad (2.19)$$

Chapitre 3

Méthodes post-Hartree-Fock

La corrélation électronique comprend deux facettes en fonction de la nature du problème étudié ([22], p. 278). La corrélation dynamique implique un grand nombre de déterminants excités mais avec un poids relativement faible. La prise en compte de la corrélation dynamique améliore la description du système en incluant les fluctuations instantanées du nuage électronique. Ainsi, les méthodes perturbatives sont particulièrement bien adaptées à la description de la corrélation dynamique. Toutes les méthodes dites post-HF ont pour point de départ une fonction d'onde optimisée dans l'approximation de HF. Par suite, une combinaison linéaire de déterminants de Slater permettra de dépasser l'approximation du champ moyen.

De plus, une description robuste des états dégénérés n'est pas possible dans le cadre de la théorie HF. En effet, lors de la dissociation de H_2 , la probabilité de trouver un électron dans l'orbitale liante σ_g est identique à la probabilité de trouver un électron dans l'orbitale anti-liante σ_u . La méthode HF surestime l'énergie de dissociation forçant le canal de dissociation ionique vers $H^- + H^+$.

Un autre problème similaire survient dans les systèmes comportant une plus grande densité d'orbitales comme dans les métaux de transitions. On multiplie les possibilités d'états dégénérés ou proche dégénérés où un simple déterminant n'est plus suffisant pour décrire une situation multiconfigurationnelle. Dans ces deux cas, on parle alors de corrélation statique. Les méthodes variationnelles seront alors les

plus adaptées.

3.1 Méthodes variationnelles

3.1.1 Interaction de configurations

Une excitation simple résulte du saut d'un électron des spin-orbitales occupées vers les spin-orbitales vacantes. Une excitation double consiste à exciter deux électrons des spin orbitales occupées vers les vacantes...

Les déterminants de Slater ainsi formés définissent des configurations excitées possibles. Une excitation simple de la spin-orbitale i vers la spin-orbitale vacante a sera notée : Φ_i^a . Une excitation double d'électrons de spins orbitales i et j vers les vacantes a et b sera notée : Φ_{ij}^{ab} . Les déterminants correspondants à l'état fondamental, à une excitation simple et une excitation double seront notés respectivement :

$$\begin{aligned}\Phi_0 &= \det|\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_i\varphi_j\dots\varphi_N| \\ \Phi_i^a &= \det|\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_a\varphi_j\dots\varphi_N| \\ \Phi_{ij}^{ab} &= \det|\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_a\varphi_b\dots\varphi_N|\end{aligned}\tag{3.1}$$

Par suite, la contribution de chaque configuration électronique est donnée par les coefficients C_i . Il s'agit alors d'une interaction de configurations (CI) [23] :

$$\Psi^{CI} = C_0\Phi_0 + \sum_{i,a} C_i^a\Phi_i^a + \sum_{i<j,a<b} C_{ij}^{ab}\Phi_{ij}^{ab} + \dots\tag{3.2}$$

L'énergie est alors minimisée par variation des coefficients C_i , sur la base des orbitales le plus souvent obtenues par un calcul HF. Cependant, le coût de calcul devient rapidement important en augmentant le nombre de déterminants excités. La troncation engendre des problème de cohérence de taille (size-consistency). En effet, à la dissociation, l'énergie de la molécule AB ne sera plus systématiquement égale à la somme des énergies des fragments A et B . Enfin, du fait de la troncation, les orbi-

tales issues d'un calcul HF peuvent ne plus constituer une bonne base de départ pour un calcul CI, si de nombreuses configurations de natures différentes sont importantes pour décrire la fonction d'onde totale.

3.1.2 Méthode MCSCF

Dans le cas où plusieurs configurations sont dominantes dans la fonction d'onde, le déterminant de Slater n'est souvent pas une bonne référence pour effectuer un calcul CI. Une alternative existe et consiste à optimiser simultanément les coefficients CI, mais aussi les orbitales. Il s'agit de la méthode du champ auto-cohérent multiconfigurationnel ou MCSCF (Multi Configurational Self Consistent Field). Le formalisme de seconde quantification permet de décrire les déterminants excités, mais aussi, de décrire les optimisations des orbitales. C'est dans ce cadre que sera proposé le formalisme de la méthode MCSCF.

La méthode MCSCF [24] représente le cas général où à partir d'un espace actif décrit en terme d'orbitales et d'électrons, un schéma d'excitation est défini à partir d'un jeu d'orbitales dit "orbitales actives". Plus particulièrement, dans le cas CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) toutes les excitations possibles au sein de l'espace actif sont réalisées. Le principe consiste à optimiser simultanément les orbitales et les coefficients CI.

Une procédure variationnelle optimise les orbitales et les coefficients CI jusqu'à trouver la combinaison linéaire de déterminant de Slater associé à l'énergie minimum. La paramétrisation exponentielle permet de faire subir une rotation aux orbitales d'un déterminant par une transformation unitaire $e^{\hat{\kappa}}$ où $\hat{\kappa}$ est un opérateur mono-électronique qui est anti hermitien tel que :

$$\hat{\kappa}^\dagger = -\hat{\kappa} \tag{3.3}$$

La transformation unitaire appliquée aux orbitales s'écrit comme :

$$|\Phi(\boldsymbol{\kappa})\rangle = e^{-\hat{\kappa}}|\Phi_0\rangle \quad (3.4)$$

Les paramètres à optimiser deviennent alors les éléments de matrice $\boldsymbol{\kappa}_{pq}$ de la transformation unitaire, par application du principe variationnel.

Un minimum d'énergie correspondant à un point stationnaire associé au vecteur $\boldsymbol{\lambda}$, est alors recherché. La fonction d'onde MCSCF associée à un jeu de paramètre $\boldsymbol{\lambda}$ s'écrit :

$$|\Psi(\boldsymbol{\lambda})\rangle = e^{-\hat{\kappa}} \frac{|\Psi^{(0)}\rangle + \hat{Q}|\boldsymbol{\delta}\rangle}{\sqrt{1 + \langle \boldsymbol{\delta} | \hat{Q} | \boldsymbol{\delta} \rangle}} \quad (3.5)$$

où l'opérateur $\hat{Q} = 1 - |\Psi^{(0)}\rangle\langle\Psi^{(0)}|$ et $|\boldsymbol{\delta}\rangle = \sum_i \delta_i |\Phi_i\rangle$.

Un jeu d'orbitales normalisées de départ obtenues au niveau HF constitue souvent la fonction d'onde de départ, à partir de laquelle sont générées toutes les configurations excitées, avec C_i le coefficient CI de la configuration $|\Phi_i\rangle$

$$|\Psi^{(0)}\rangle = \sum_i C_i^{(0)} |\Phi_i\rangle \quad (3.6)$$

Ainsi, $\boldsymbol{\delta}$ paramétrise les coefficients CI de manière similaire aux coefficients C_i de l'eq. 3.2. Les paramètres variationnels sont alors écrits sous forme d'un vecteur où les coefficients CI sont paramétrés par $\boldsymbol{\delta}_i$:

$$\boldsymbol{\lambda} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \kappa_{pq} \\ \vdots \\ \delta_i \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

En application du principe variationnel, l'énergie devient fonctionnelle d'un vecteur $\boldsymbol{\lambda}$ comprenant le vecteur des rotations orbitales et les coefficients CI. La recherche du gradient de l'énergie par rapport aux paramètres variationnel permet

d'orienter l'optimisation vers un état stationnaire.

$$E_{\lambda}^{[1]} = \begin{bmatrix} E_{\lambda}^{\text{orb } [1]} \\ E_{\lambda}^{\text{conf } [1]} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.8)$$

où la dérivée de l'énergie par rapport au paramètre de rotation des orbitales κ et des coefficients δ est nulle :

$$E_{\lambda}^{\text{orb } [1]} = \left. \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \kappa} \right|_{\lambda} \quad (3.9)$$

$$E_{\lambda}^{\text{conf } [1]} = \left. \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \delta} \right|_{\lambda} \quad (3.10)$$

L'énergie associée à la fonction d'onde MCSCF :

$$E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \hat{H} | \Psi(\lambda) \rangle \quad (3.11)$$

La fonction d'onde est normalisée tel que :

$$\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = 1 \quad (3.12)$$

La méthode MCSCF apporte une solution robuste pour la recherche d'états où le poids de plus d'un coefficient CI est important, notamment dans le cas où la corrélation statique est forte. Néanmoins, le coût en terme de calcul croît exponentiellement avec la taille de l'espace actif. Alors, l'optimisation de la fonction d'onde devient coûteuse du fait du grand nombre de paramètres à optimiser simultanément.

Ainsi, si un grand nombre de déterminants avec un poids CI faible sont nécessaires un développement en perturbation ou de type Coupled-Cluster peut apporter une solution pour décrire la corrélation dynamique.

3.2 Méthodes non variationnelles

3.2.1 La méthode Coupled-Cluster

Une paramétrisation exponentielle permet de générer judicieusement les excitations tout en étant size-consistant quelque soit la troncation. La fonction d'onde utilisée en théorie Coupled-Cluster (CC) est basée sur un "ansatz" exponentiel [25]

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \quad (3.13)$$

avec \hat{T} l'opérateur Coupled-Cluster

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (3.14)$$

où \hat{T}_1 est l'opérateur réalisant des excitations simple, \hat{T}_2 les excitation double. L'opérateur $e^{\hat{T}}$ peut être réécrit au moyen d'une expansion en série de Taylor, tel que :

$$\begin{aligned} e^{(\hat{T}_1+\hat{T}_2)} &= 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^2 \\ &= 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \hat{T}_1\hat{T}_2 \end{aligned} \quad (3.15)$$

Ainsi, une troncation de l'opérateur au deuxième ordre par exemple (CCSD), permet d'accéder à des excitations d'ordre supérieur .

3.2.2 Théorie des perturbations indépendante du temps

L'hamiltonien exact d'un système \hat{H} peut être approché par un hamiltonien approximé d'ordre zéro \hat{H}_0 et un hamiltonien de correction $\hat{H}^{(1)}$, tel que :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}^{(1)} \quad (3.16)$$

L'énergie totale exacte d'un système est alors exprimé par un développement en série de Taylor à partir d'un hamiltonien approché corrigé par une perturbation et

un coefficient λ .

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}^{(1)} \quad (3.17)$$

Les expressions de la fonction d'onde et de l'énergie deviennent :

$$\begin{aligned} \Psi(\lambda) &= \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots \\ E(\lambda) &= E_0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (3.18)$$

L'équation de Schrödinger devient alors après regroupement des termes de même ordre et en tronquant au deuxième ordre :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0\Psi^{(0)} &= E_0\Psi^{(0)} \\ \hat{H}^{(1)}\Psi^{(0)} + \hat{H}^{(0)}\Psi^{(1)} &= E^{(1)}\Psi^{(0)} + E^{(0)}\Psi^{(1)} \\ \hat{H}^{(1)}\Psi^{(1)} + \hat{H}^{(0)}\Psi^{(2)} &= E^{(2)}\Psi^{(0)} + E^{(1)}\Psi^{(1)} \end{aligned} \quad (3.19)$$

En projetant sur la fonction d'onde non perturbée, on obtient :

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi^{(0)} \rangle \\ E^{(1)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle \\ E^{(2)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (3.20)$$

En exprimant $\Psi^{(1)}$ comme une combinaison linéaire de fonctions propres de \hat{H}_0 .

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{n \geq 1} C_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (3.21)$$

où :

$$\hat{H}_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad (3.22)$$

Les coefficients corrigés au premier ordre de perturbation :

$$C_n^{(1)} = \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (3.23)$$

A partir, de l'éq. (3.20), l'énergie au deuxième ordre de perturbation est obtenue :

$$E^{(2)} = \sum_{n \geq 1} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle|^2}{E^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (3.24)$$

3.2.2.1 Méthode Møller-Plesset

Le développement en perturbation à partir d'un déterminant HF à été proposé par Møller et Plesset [26]. Tronqué au deuxième ordre de perturbation la méthode est appelée MP2. Supposant que le déterminant HF Φ_0 est une bonne approximation d'ordre 0 cette approche permet de récupérer de l'énergie de corrélation. L'hamiltonien d'ordre zéro est l'opérateur de Fock qui est mono-électronique $\hat{f}(i)$:

$$\hat{H}_0 = \hat{F} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i) \quad (3.25)$$

La perturbation est donc égale à :

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \sum_{i=1}^N \hat{f}(i) \quad (3.26)$$

Appliqué sur une fonction d'ordre (0) prise comme déterminant de Slater optimisé au niveau HF, $\Psi^{(0)} = \Phi_0$ et générant des simple et double excitations depuis les spin-orbitales occupées i, j vers les spin-orbitales vacantes a, b , la contribution à l'énergie au second ordre des simple, double excitations devient :

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{H}^{(1)} | \Phi_i^a \rangle &= 0 \\ \langle \Phi | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle &\neq 0 \end{aligned} \quad (3.27)$$

La contribution des mono-excitations à la fonction d'onde est nulle (théorème de Brillouin). Sur la base des spin-orbitales l'énergie MP2 s'écrit alors :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,a,b} \frac{\langle ij|ab \rangle \langle ab|ij \rangle - \langle ij|ba \rangle \langle ab|ij \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (3.28)$$

où ε_i et ε_j sont les énergies orbitales des orbitales occupées. ε_a et ε_b les énergies orbitales des orbitales vacantes.

Si l'écart énergétique entre les orbitales occupées et orbitales virtuelles est trop faible alors la correction à l'énergie devient beaucoup trop importante. Il en résulte une correction à l'énergie trop grande et l'approche en perturbation n'est plus pertinente. Enfin, l'approche présentée ici ne peut être appliquée qu'à des états non dégénérés.

3.2.2.2 Méthode de perturbation multi-référence

L'application d'un développement perturbatif sur une référence multiconfigurationnelle engendre plusieurs problèmes. Tout d'abord le choix de l'hamiltonien d'ordre zéro n'est pas unique.

Les excitations des orbitales inactives vers les orbitales virtuelles sont modélisées avec une stratégie similaire à celle employée pour un calcul de type MP2. On considère donc trois catégories d'orbitales moléculaires, les inactives, les actives et les virtuelles. Ainsi, on définit huit types de perturbateurs pour la correction au premier ordre de la fonction d'onde, en fonction du nombre d'électrons et des orbitales considérées pour réaliser des excitations :

- $S_{ij,ab}^{(0)}$: ce perturbateur indique que deux électrons seront excités des orbitales inactive i, j vers les orbitales virtuelles a, b . Aucun électron n'entre ou ne sort de l'espace actif.
- $S_{i,ab}^{(-1)}$: un électron sera excité des orbitales inactives i vers les orbitales virtuelles a, b . Un électron sort de l'espace actif vers les orbitales virtuelles.
- $S_{ij,a}^{(+1)}$: un électron sera excité des orbitales inactives i, j vers les orbitales virtuelles a . Un électron sera excité des orbitales inactives vers l'espace actif.
- $S_{ab}^{(-2)}$ deux électrons seront excités des orbitales actives vers les orbitales virtuelles a, b .
- $S_{ij}^{(+2)}$: deux électrons seront excités des orbitales inactives i, j vers l'espace actif.

- $S_{i,a}^{(0)}$: un électron est excité des orbitales inactives i vers les orbitales virtuelles a .
- $S_a^{(-1)}$: un électron est excité de l'espace actif vers les orbitales virtuelles a .
- $S_i^{(+1)}$: un électron est excité des orbitales inactives i vers l'espace actif.

Avec $j \geq i$ et $b \geq a$ quand les indices concernés sont présents. Dans une formulation contractée de la théorie des perturbations on applique les excitations directement à la fonction d'onde CASSCF. Ainsi par exemple pour $S_{ab}^{(-2)}$, on a :

$$\hat{E}_{au}\hat{E}_{bv}|\Psi^{(0)}\rangle = \sum_i C_i^{(0)} \hat{E}_{au}\hat{E}_{bv}|i\rangle \quad (3.29)$$

où u et v représentent des orbitales quelconques (inactive, actives ou virtuelles) et C_i des coefficients CI obtenus au niveau CASSCF. Dans le formalisme de la théorie des perturbations contractées, les coefficients $C_i^{(0)}$ ne sont pas re-optimisés. La fonction d'onde décrivant une classe d'excitations est obtenue à partir des combinaisons linéaires de déterminants $|i\rangle$ obtenus au niveau CASSCF.

3.2.2.2.1 Méthode CASPT2

L'hamiltonien non perturbé en CASPT2 (Complete Active Space Perturbation Theory second order) est [27] :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = \underbrace{\langle \Psi^{(0)} | \hat{F} | \Psi^{(0)} \rangle}_{E^{(0)}} |\Psi^{(0)}\rangle \langle \Psi^{(0)}| + \left(\hat{P}^{\text{CAS}} - |\Psi^{(0)}\rangle \langle \Psi^{(0)}| \right) \hat{F} \left(\hat{P}^{\text{CAS}} - |\Psi^{(0)}\rangle \langle \Psi^{(0)}| \right) \\ + \left(\sum_{k,l} \hat{P}_{S_l^{(k)}} \right) \hat{F} \left(\sum_{k,l} \hat{P}_{S_l^{(k)}} \right) \end{aligned} \quad (3.30)$$

\hat{F} est l'opérateur de Fock MCSCF mono-électronique construit à partir des matrices densité avec des nombre d'occupation des orbitales fractionnaires (contrairement au cas HF où les orbitales sont doublement occupées ou vacantes). Ainsi, l'opérateur bi-électronique dans l'espace actif est représenté de manière effective. L'énergie d'ordre zéro est donc différente de l'énergie obtenue au niveau MCSCF. Les projecteurs sont définis par $\hat{P}_{S_l^{(k)}}$. Ainsi, l'hamiltonien d'ordre zéro est alors construit par projection de l'opérateur de Fock sur les sous espaces d'excitation $S_l^{(k)}$.

Lors du test de cette méthode un problème majeur identifié fût celui des états intrus. En effet, la construction de l'hamiltonien engendre des problème du fait de la description mono-électronique de l'interaction bi-électronique dans l'espace actif [28]. En effet, la fonction d'ordre au premier ordre est obtenue telle que :

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_P \frac{|\Psi_P^{(0)}\rangle \langle \Psi_P^{(0)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_P^{(0)}} \quad (3.31)$$

Si l'énergie $E_P^{(0)}$ associé au perturbateur est comparable à l'énergie de la fonction d'onde d'ordre 0, $E^{(0)}$, alors le dénominateur devient proche de zéro et l'énergie diverge. Une solution proposée consiste à appliquer un déplacement de l'énergie associée à cet état. L'énergie de cet état intrus est alors déplacée vers des énergies plus hautes par ajout d'un paramètre de déplacement (level shift). Néanmoins, une approche plus rigoureuse a été obtenue en décrivant intégralement l'interaction bi-électronique dans l'espace actif.

3.2.2.2 Méthode NEVPT2

Un opérateur de Fock contenant un terme bi-électronique a été proposé par Dyall [29] , tel que :

$$\hat{H}^D = \hat{H}_i + \hat{H}_v. \quad (3.32)$$

avec \hat{H}_i la partie mono-électronique, et \hat{H}_v l'hamiltonien mono et bi-électronique décrivant l'espace actif définie comme [30] :

$$\hat{H}_i = \sum_i \varepsilon_i \hat{E}_{ii} + \sum_a \varepsilon_a \hat{E}_{aa} \quad (3.33)$$

Cette opérateur \hat{H}_i est similaire à un opérateur de Fock obtenu au niveau HF déplacé de $\left(2 \sum_i h_{ii} + \sum_{i,j} (2 \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle)\right) - 2 \sum_i \varepsilon_i$. Ainsi, les excitations décrites impliquent uniquement les orbitales inactives i et virtuelles a .

Par contre \hat{H}_v , décrivant des excitations impliquant l'espace actif s'écrit :

$$\hat{H}_v = \sum_{u,v} \left(h_{uv} + \sum_i (2\langle ui|vi\rangle - \langle ui|iv\rangle) \right) \hat{E}_{uv} + \frac{1}{2} \sum_{uvw} \langle uw|vx\rangle \left(\hat{E}_{uv}\hat{E}_{wx} - \delta_{vw}\hat{E}_{ux} \right) \quad (3.34)$$

Les indices u, v, w, x désignent des orbitales de l'espace actif. Les opérateurs $\hat{E}_{uv}\hat{E}_{wx}$ décrivent la partie bi-électronique. L'énergie d'ordre zéro est l'énergie obtenue par la méthode MCSCF :

$$\hat{H}^D|\Psi^{(0)}\rangle = \hat{H}^{\text{CAS}}|\Psi^{(0)}\rangle = E_0|\Psi^{(0)}\rangle \quad (3.35)$$

L'appel au formalisme fortement contracté permet de ne définir qu'une seule fonction d'onde par perturbateurs $S_l^{(k)}$. L'énergie d'ordre zéro est alors définie par :

$$E_l^{(k)} = \frac{\langle \Psi_l^{(k)} | \hat{H}^D | \Psi_l^{(k)} \rangle}{\langle \Psi_l^{(k)} | \Psi_l^{(k)} \rangle} \quad (3.36)$$

où la fonction d'onde $|\Psi_l^{(k)}\rangle$ perturbée est obtenue par application de l'Hamiltonien total sur la fonction d'onde CASSCF, $|\Psi^{(0)}\rangle$, puis ensuite projetée sur le perturbateur tel que :

$$|\Psi_l^{(k)}\rangle = P_{S_l^{(k)}} \hat{H} |\Psi^{(0)}\rangle \quad (3.37)$$

L'Hamiltonien d'ordre zéro est alors déduit tel que :

$$H_0 = E_0 |\Psi^{(0)}\rangle \langle \Psi^{(0)}| + \sum_{l,k} E_l^{(k)} \frac{|\Psi_l^{(k)}\rangle \langle \Psi_l^{(k)}|}{\langle \Psi_l^{(k)} | \Psi_l^{(k)} \rangle} \quad (3.38)$$

Quand la fonction d'onde d'ordre zéro $|\Psi^{(0)}\rangle$ est le déterminant HF, Φ , alors ε_i et ε_a sont les énergies orbitales, obtenues via le théorème de Koopmans.

Le problème des états intrus disparaît en pratique notamment du fait de l'emploi d'un opérateur bi-électronique pour l'espace actif et le paramètre de déplacement (level shift) devient inutile [30].

Chapitre 4

Théorie de la fonctionnelle de la densité

4.1 Fonction d'onde et densité électronique

La variable centrale en DFT n'est plus la fonction d'onde mais la densité électronique définie par :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(1, 2 \dots N)|^2 d2d3 \dots dN \quad (4.1)$$

où N est le nombre d'électrons. Dans l'hamiltonien électronique donné par l'expression 1.3, l'attraction électron-noyau est reformulée en terme de potentiel externe \hat{v}_{ne} tel que,

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N \hat{v}_{ne}(\mathbf{r}_i) = \int v_{ne}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

L'expression de l'opérateur densité à un corps :

$$\langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \rho(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

En théorie non relativiste, $\rho(1)$ inclut la densité de spin. La densité spatiale s'écrit alors :

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \rho(\mathbf{r}_1, \alpha) + \rho(\mathbf{r}_1, \beta) \quad (4.4)$$

Dans la suite, on considère le cas particulier où il n'y a pas de polarisation de spin soit :

$$\rho(\mathbf{r}_1, \alpha) = \rho(\mathbf{r}_1, \beta) \quad (4.5)$$

de sorte que :

$$\rho(\mathbf{r}_1) = 2\rho(\mathbf{r}_1, \alpha) = 2\rho(\mathbf{r}_1, \beta) \quad (4.6)$$

4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Selon le premier théorème d'Hohenberg-Kohn [31], la densité électronique de l'état fondamental détermine le potentiel local à une constante près. Il y a donc une correspondance entre le potentiel local $v(\mathbf{r})$ et la densité $\rho(\mathbf{r})$ non dégénérée de l'état fondamental de l'hamiltonien électronique :

$$\hat{T} + \hat{W}_{ee} + \int v(\mathbf{r})\hat{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \leftrightarrow \rho(\mathbf{r}) \quad (4.7)$$

Donc :

$$v = v[\rho] \quad (4.8)$$

Le potentiel $v(\mathbf{r})$ est associé, à la densité ρ . Donc :

$$\rho \rightarrow v[\rho] \rightarrow \Psi[\rho] \rightarrow E[\rho] \quad (4.9)$$

Ce potentiel permet alors d'évaluer l'énergie $E[\rho]$.

Le deuxième théorème d'Hohenberg et Kohn énonce que la densité de l'état

fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H}[v_{ne}] = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \int v_{ne}(\mathbf{r})\hat{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (4.10)$$

minimise la fonctionnelle énergie :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{ne}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.11)$$

où $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle.

$$F[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + W_{ee} | \Psi[\rho] \rangle \quad (4.12)$$

Cette fonctionnelle ne peut être exprimée simplement en fonction de la densité.

L'énergie de l'état fondamental E_0 correspond au minimum :

$$\min_{\rho} E[\rho] = E[\rho_0] = E_0 \quad (4.13)$$

4.3 Approche Kohn-Sham

En considérant un système fictif d'électrons sans interaction, l'hamiltonien \hat{H}^{KS} devient alors :

$$\hat{H}^{\text{KS}} = \hat{T} + \int v_s(\mathbf{r})\hat{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.14)$$

où v_s est le potentiel associé. La fonctionnelle, $T_s[\rho]$ associée à l'hamiltonien fictif s'écrit :

$$T_s[\rho] = \langle \Phi^{\text{KS}}[\rho] | \hat{T} | \Phi^{\text{KS}}[\rho] \rangle \quad (4.15)$$

Le déterminant $\Phi^{\text{KS}}[\rho]$ représente l'état fondamental du système fictif d'électrons sans interaction dont la densité est égale à ρ [32].

La solution exacte $\Phi^{\text{KS}}[\rho]$ peut être exprimée en terme spin-orbitale de Kohn-Sham φ_i :

$$\frac{1}{2}\nabla^2\varphi_i + v_s(\mathbf{r}_i)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (4.16)$$

L'énergie cinétique est alors facile à évaluer (eq. 4.15) lorsque le potentiel v_s est connu.

La fonctionnelle universelle (eq. 4.12) s'écrit en fonction de la fonctionnelle d'énergie cinétique du système sans interactions (eq. 4.14) :

$$F[\rho] = T_S[\rho] + \underbrace{(F[\rho] - T_S)}_{E_{\text{Hxc}}[\rho]} \quad (4.17)$$

$E_{\text{Hxc}}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hartree, échange et corrélation définie par :

$$E_{\text{Hxc}}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (4.18)$$

avec la fonctionnelle de Hartree $J[\rho]$ correspondant au terme de Coulomb dans la théorie HF. La fonctionnelle d'échange et corrélation est alors notée $E_{\text{xc}}[\rho]$. L'énergie associée à l'état fondamental minimise la fonctionnelle énergie :

$$E_0 = \min_{\rho} \{ T_S[\rho] + E_{\text{Hxc}}[\rho] + \int v_{ne}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \} \quad (4.19)$$

Il est alors possible de réécrire la minimisation en terme de fonction d'onde tel que :

$$E_0 = \min_{\Psi} \{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle + E_{\text{Hxc}}[\rho_{\Psi}] \} \quad (4.20)$$

La fonction d'onde Ψ qui minimise l'énergie vérifie :

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_{ne} + \int \frac{\delta E_{\text{Hxc}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} [\rho_0] \hat{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) | \Phi^{\text{KS}} \rangle = \mathcal{E}^{\text{KS}} | \Phi^{\text{KS}} \rangle \quad (4.21)$$

et se réduit donc à un déterminant de Slater Φ^{KS} où $\rho_0(\mathbf{r}) = \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Phi^{\text{KS}} \rangle$ est la densité exacte de l'état fondamental.

Φ^{KS} exprimé en terme de spin-orbitales dans le cas de couche ouverte s'écrit :

$$\Phi^{\text{KS}} = \det | \varphi_{1,\alpha}^{\text{KS}} \varphi_{1,\beta}^{\text{KS}} \dots \varphi_{\frac{N}{2},\alpha}^{\text{KS}} \varphi_{\frac{N}{2},\beta}^{\text{KS}} | \quad (4.22)$$

de sorte que la densité s'écrit simplement :

$$\rho_0(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} |\varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2 \quad (4.23)$$

Les équations de Kohn Sham sont résolues de manière auto-cohérentes jusqu'à l'obtention d'un minimum d'énergie . La résolution fait alors appel à une procédure auto cohérente similaire à HF. En terme d'orbitales l'eq . 4.21 se réécrit tel que :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ne}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(\mathbf{r})}[\rho_0] \right) \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\text{KS}} \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (4.24)$$

L'énergie de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E_0 = \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{T} + \hat{V}_{ne} | \Phi^{\text{KS}} \rangle + E_{\text{Hxc}}[\rho_0] \quad (4.25)$$

La forme exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{\text{xc}}[\rho]$ n'est pas connue. Ainsi, même si dans sa formulation la DFT Kohn-Sham est une théorie exacte, dans la pratique des fonctionnelles approchées doivent être utilisées.

4.3.1 Fonctionnelle d'échange et corrélation

On décompose l'énergie d'échange-corrélation en un terme d'échange $E_{\text{x}}[\rho]$ et un terme de corrélation $E_{\text{c}}[\rho]$ tels que :

$$E_{\text{xc}}[\rho] = E_{\text{x}}[\rho] + E_{\text{c}}[\rho] \quad (4.26)$$

La fonctionnelle X_{α} proposée par Slater [33] ignore la corrélation à partir d'une fonctionnelle d'échange de Dirac [34].

$$E_{\text{x}}[\rho] = C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (4.27)$$

La corrélation est alors prise en compte par des modélisations Monte Carlo ou Coupled-Cluster de gaz uniforme d'électrons interagissants. Partant de l'expression pour l'énergie d'échange de Dirac, Vosko, Wilk et Nusair proposent la fonctionnelle VWN [35], permettant d'introduire une énergie de corrélation basée sur la densité. On parle de la fonctionnelle LDA (Local Density approximation), car la corrélation est décrite pour un gaz uniforme. En cas de variation importante de la densité, une correction par le gradient de la densité est introduite pour tenir compte des inhomogénéités. On parle alors de fonctionnelle de type GGA (Generalized Gradient approximation). Une fonctionnelle de type GGA a été proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof [36]. Une étape supplémentaire dans la correction par rapport au gaz uniforme d'électrons, consiste à inclure le laplacien de la densité. Il s'agit de fonctionnelle de type Meta-GGA. Il existe des approches hybrides consistant à combiner la DFT aux théories de la fonction d'onde (notées WFT) afin de bénéficier des avantages des deux méthodes en terme de précision et de coût de calcul.

4.3.2 DFT relativiste

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn repose sur la minimisation de l'énergie. Or, la présence de solutions d'énergie négative entraîne des problèmes. Il y a alors une infinité de déterminants de Slater associés à une même énergie donc dégénérés, mélangeant les orbitales d'énergies positive et négative. Les états liés ne peuvent pas être correctement représentés et sont mélangés dans un continuum de solutions. Il s'agit du problème de Brown-Ravenhall [37]. Une des solutions consiste à ne considérer que le déterminant de Slater ne contenant que des orbitales d'énergie positive. On parle alors d'hamiltonien "no-pair" (sans pair).

La DFT standard n'inclut pas d'après le théorème d'Hohenberg et Kohn d'interaction magnétique entre les électrons. Ainsi une description du terme de Gaunt qui dépend du courant ne devient plus possible dans le cadre de la DFT classique. En effet, la quantité centrale évaluée en DFT est la densité et non le courant. Le formalisme de la DFT standard est alors étendu à la cDFT (current Density Func-

tional Theory). Néanmoins, il a été prouvé que le terme de Coulomb de l'interaction bi-électronique relativiste peut être modélisé de manière correcte en DFT standard [38].

Chapitre 5

Méthodes hybrides post-HF/DFT

La corrélation dynamique de courte portée sera très bien décrite en DFT. En effet, lorsque deux électrons se rapprochent, une singularité apparaît. Cette singularité est très bien décrite par la DFT qui optimise des densités électroniques. En WFT, décrire cette corrélation de courte portée nécessite une expansion en terme du nombre de fonctions de base très importante ce qui en accroît le coût de calcul. A l'inverse, les méthodes WFT sont très adaptées pour décrire la corrélation statique ou encore la corrélation dynamique de longue portée. Ces types de corrélation constituent un problème pour la DFT, qui reste une approche mono-déterminante.

En effet, des problèmes importants ont été pointés lors de l'utilisation de fonctionnelles de type LDA ou GGA pour décrire des systèmes fortement mult-configurationnels comme les métaux de transition [11] où des systèmes où l'interaction est dominée par les forces de dispersion [7].

Ces dernières années ont vu le développement de méthodes hybrides qui permettent de combiner les avantages des deux approches en terme de précision pour la WFT et de coût pour la DFT.

5.1 Fonctionnelles hybrides standard

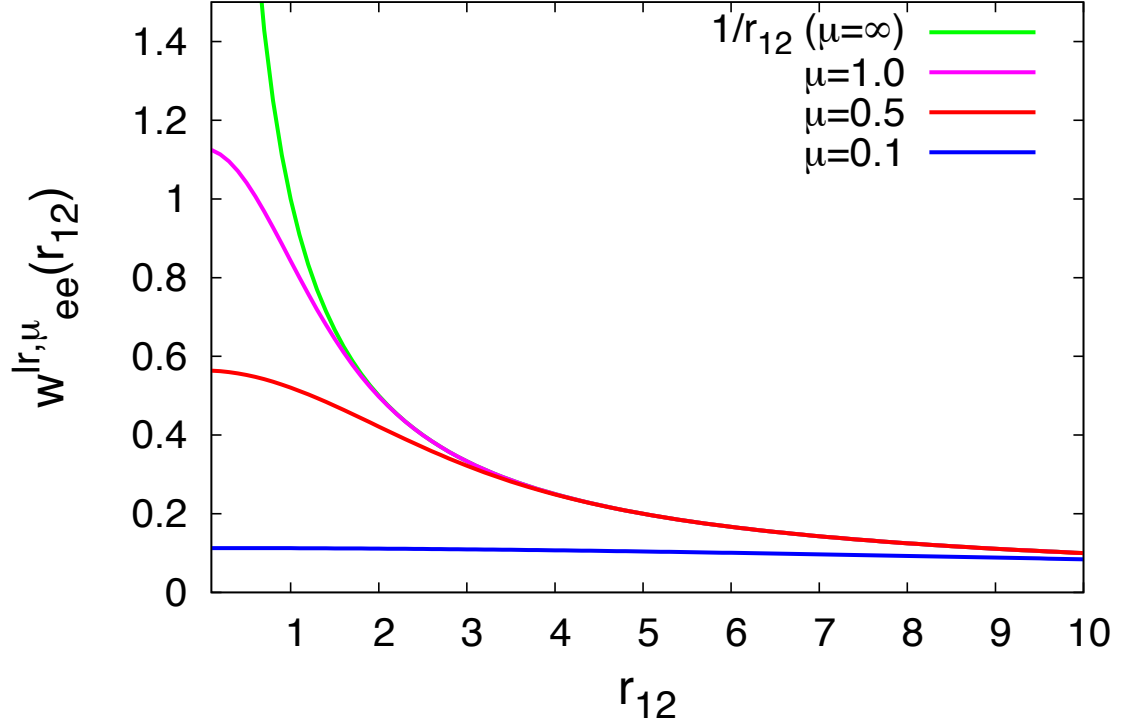
Le concept de connexion adiabatique permet de relier la densité d'un système fictif d'électrons à la densité du système interagissant par variation d'un paramètre qui contrôle le degré d'interaction électronique [39]. Les fonctionnelles hybrides introduisent une part d'échange de type Hartree-Fock [40] pour reproduire une densité plus physique. L'énergie d'échange est alors améliorée et toute la corrélation est décrite par une fonctionnelle de la densité $E_c[\rho]$. Ces approches se basent fréquemment sur un ajustement empirique de paramètres. Par exemple la fonctionnelle B3LYP combine un échange HF, à une fonctionnelle de corrélation développée par Lee, Yang et Parr [41]. La fonctionnelle est alors obtenue par adaptation de 3 paramètres.

La DFT par son approche en terme de densité permet une bonne description de la corrélation dynamique de courte portée (quand les électrons sont très proches), mais manque de termes physiques pour une description de la corrélation à longue portée). En partant de ce constat, A. Savin proposa de combiner la DFT avec la WFT par séparation de portée [10]. En effet, la corrélation dynamique de longue portée (ou dispersion) est décrite efficacement par les méthodes perturbatives, et la corrélation statique doit faire appel à des méthodes multiconfigurationnelles pour une description correcte. Ainsi, en combinant les deux méthodes, il est possible en principe d'améliorer la description des systèmes moléculaires.

5.2 Séparation de portée

Une approche rigoureuse existe pour tenter de combiner les deux méthodes. Ainsi, la méthode hybride WFT-srDFT propose de séparer l'interaction bi électronique \hat{W}_{ee} en deux parties : une partie longue portée, $\hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu}$ (lr pour long-range) et une partie courte portée $\hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu}$ (sr pour short-range), tel que :

$$\hat{W}_{ee} = \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} \quad (5.1)$$

FIGURE 5.1 – Interaction de longue portée : $w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$ 

avec μ un paramètre dans l'intervalle $[0, +\infty[$ qui contrôle la séparation longue portée tel que :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (5.2)$$

avec :

$$\begin{aligned} w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) &= \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \\ w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) &= \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \end{aligned} \quad (5.3)$$

avec la fonction erreur tracée en Fig. 5.1, tel que :

$$\text{erf}(\mu r_{12}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\mu r_{12}} e^{-t^2} dt \quad (5.4)$$

Ainsi, le paramètre $\frac{1}{\mu}$ contrôle si l'interaction est de longue ou de courte portée et est exprimé en bohr (u.a.).

5.3 Méthode srDFT exacte

La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn est décomposée en contributions de longue et courte portées comme suit :

$$F[\rho] = F^{\text{lr},\mu}[\rho] + J^{\text{sr},\mu}[\rho] + E_{\text{xc}}^{\text{sr},\mu}[\rho] \quad (5.5)$$

avec

$$F^{\text{lr},\mu}[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi \rangle \quad (5.6)$$

$$J^{\text{sr},\mu}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5.7)$$

Ainsi, pour $\mu = 0$ le calcul est équivalent à un calcul de DFT Kohn-Sham. L'énergie de l'état fondamental s'exprime en minimisant l'énergie par optimisation de la densité $[\rho]$ selon le principe variationnel (deuxième théorème d'Hohenberg et Kohn) :

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ F^{\text{lr},\mu}[\rho] + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[\rho] + \int v_{ne}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (5.8)$$

où

$$E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[\rho] = J^{\text{sr},\mu}[\rho] + E_{\text{xc}}^{\text{sr},\mu}[\rho] \quad (5.9)$$

L'énergie cinétique du système et l'interaction bi-électronique de longue portée sont évaluées en théorie de la fonction d'onde ($F^{\text{lr},\mu}[\rho]$). Les termes de Hartree (ou Coulomb), échange et corrélation de courte portée sont traités en DFT. La minimisation sur la densité (eq. 5.8) peut être remplacée par une minimisation sur la fonction d'onde tel que :

$$E_0 = \min_{\Psi} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu} \right\} \quad (5.10)$$

Cette équation est équivalente à l'équation auto-cohérente et est souvent exprimée au travers d'un potentiel local effectif : $\hat{V}_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[\rho_{\Psi^{\mu}}]$. La fonction d'onde Ψ^{μ}

qui minimise l'énergie vérifie :

$$(\hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu} [n_{\Psi^\mu}] |\Psi^\mu\rangle = \mathcal{E}^\mu |\Psi^\mu\rangle \quad (5.11)$$

Le potentiel local de courte portée est donné par :

$$\hat{V}_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu} [\rho] = \sum_{i=1}^N v_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu} [\rho](\mathbf{r}_i) \quad (5.12)$$

où :

$$v_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu} [\rho](\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') w_{ee}^{\text{sr},\mu} (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{sr},\mu}}{\delta \rho(\mathbf{r})} [\rho] \quad (5.13)$$

Le potentiel d'échange-corrélation de courte portée est défini par : $\frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{sr},\mu}}{\delta \rho}$.

5.4 Méthodes srDFT approchées

Des fonctionnelles de courte portée ont été développées. Elles sont de type LDA, GGA ou méta-GGA : srLDA [42] et srPBE. Une fonctionnelle de type srPBE a été développée à partir de la fonctionnelle d'échange HSE [43, 44] et de la fonctionnelle de corrélation RI [45, 46]. Une fonctionnelle d'échange corrélation GWS [47] de la fonctionnelle srPBE existe également. Une fonctionnelle méta-GGA de courte-portée à aussi été proposée [48].

La contribution de longue portée peut alors être décrite par une approche de type post-HF. Celle-ci peut être de type perturbative monoréférentielle dans le cas de la méthode MP2-srDFT [49]. Des impémentations de type CI-srDFT [50], MCSCF-srDFT [51, 52] avec une correction perturbative dans la méthode NEVPT2 [53] existent également. Enfin une méthode combinant DFT et Coupled Cluster a été développée [47]. Les systèmes avec une interaction dominée par la dispersion et/ou fortement multiconfigurationnels où la DFT échoue à donner une description fiable, sont des thématiques intéressantes à étudier dans le cadre de cette approche.

5.5 Séparation alternative des énergies d'échange et de corrélation de courte portée

L'implémentation de méthodes srDFT basées sur un échange de courte-portée multi-déterminantal [54] faisant appel à un échange uniquement issu de la théorie de la fonction est en cours de développement. Ainsi en traitant l'interaction de longue portée au niveau MP2, l'échange de courte portée est calculé de manière exacte (échange de type HF) et le couplage entre la corrélation de longue et de courte portée est décrit par la méthode MP2. L'énergie ainsi obtenue est appelée RSDHf pour Range Separated Double Hybrid involving full range integrals, tel que :

$$E_{\text{RSDHf}} = E_{\text{RSHf}} + E_{\text{MP}}^{(2),\text{lr},\mu} + E_{\text{MP}}^{(2),\text{lr-sr},\mu} \quad (5.14)$$

où, $E_{\text{MP}}^{(2),\text{lr}}$ est l'énergie de corrélation de longue portée MP2 . $E_{\text{MP}}^{(2),\text{lr-sr},\mu}$ est le terme de couplage entre la corrélation de longue et de courte portée et E_{RSHf} s'écrit tel que :

$$E_{\text{RSHf}} = \langle \Phi_0^\mu | \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{n\epsilon} | \Phi_0^\mu \rangle + E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[\rho_{\Phi_0^\mu}] \quad (5.15)$$

avec Φ_0^μ est le déterminant HF-srDFT et $E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[\rho]$ la fonctionnelle de corrélation de courte portée adaptée à l'échange multi-déterminantal de courte portée. Les différences avec la méthode MP2-srDFT [49, 55] sont (Tab. 5.1) ;

TABLE 5.1 – Différences entre la méthode MP2-srDFT et la méthode RSDHf.

	Energie d' échange		Energie de corrélation				
	$E_{\text{Hx}} =$	$E_{\text{Hx}}^{\text{lr},\mu} +$	$E_{\text{Hx}}^{\text{sr},\mu}$	$E_{\text{MP}}^{(2)} =$	$E_{\text{MP}}^{(2)\text{lr},\mu} +$	$E_{\text{MP}}^{(2)\text{sr},\mu} +$	$E_{\text{MP}}^{(2)\text{lr-sr},\mu}$
MP2-srDFT		HF	DFT		MP2	DFT	DFT
RSDHf		HF	HF		MP2	DFT	MP2

Le traitement explicite du terme de couplage $E_{\text{MP}}^{(2)\text{lr-sr},\mu}$ améliore la description des interactions faibles [56].

Chapitre 6

Propriétés électriques et magnétiques

Une formulation de la théorie de la réponse existe pour la plupart des méthodes standards en chimie quantique. Les méthodes MCSCF ou CI permettent un calcul explicite des états excités. Néanmoins, la DFT est une théorie de l'état fondamental, l'accès aux états excités n'est possible qu'à partir de la théorie de la réponse dans le cadre de la DFT dépendante du temps (TD-DFT).

6.1 DFT dépendante du temps

Il s'agit d'une extension du théorème d'Hohenberg et Kohn pour les états excités [57]. Il énonce que la densité dépendante du temps $\rho(r, t)$ détermine le potentiel dépendant du temps évoluant depuis un état initial. La forme des équations est très similaire pour les méthodes HF et DFT. La seule différence entre les deux méthodes consiste à négliger la dépendance en temps du potentiel d'échange corrélation. La densité dépendante du temps sera donc calculée avec un potentiel de type indépendant du temps. Les fonctionnelles utilisées sont du même type qu'en DFT indépendante du temps. Un développement en perturbation permet de modéliser la réponse d'une molécule soumise à une interaction. Dans le cas statique, la théorie des perturbations

permet d'évaluer l'énergie corrigée associée à une structure moléculaire. L'objet de ce chapitre est l'étude de la réponse d'une molécule à un champ extérieur dépendant du temps. Se situant dans le cadre de la théorie des perturbations ce champ extérieur doit être faible. Il est alors possible de déterminer les énergies d'excitation depuis l'état fondamental et les moment dipolaires de transition.

Un champ électrique est décrit dans l'approximation semi-classique comme un champ électrique oscillant dépendant du temps. Le champ électrique $V(t) = \mu \cos(\omega t)$ perturbe le système moléculaire dans un état stationnaire. Il faut donc faire appel à une équation de Schrodinger dépendante du temps pour modéliser l'interaction avec un champ électrique :

L'équation de Schrodinger dépendante du temps :

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi^0}{\partial t} = \hat{H}^{(0)} \Psi^0 \quad (6.1)$$

Ψ^0 est la fonction propre de l'équation de Schrodinger indépendante du temps. En présence d'une perturbation dépendante du temps au premier ordre, $\hat{V}^{(1)}$:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H} + \hat{V}(t)) \Psi \quad (6.2)$$

La relation entre la fonction d'onde stationnaire $\Psi^{(0)}$ notée $|0\rangle$ et la fonction d'onde dépendante du temps $|0(t)\rangle$ est donnée par :

$$|0(t)\rangle = e^{-iE_0 t/\hbar} |0\rangle \quad (6.3)$$

Ainsi, une modification de la densité sous l'influence d'un champ électrique dépendant du temps, est modélisée par la DFT. La troncation au premier ordre de réponse rentre dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire.

6.2 Théorie de la réponse linéaire

Le développement en perturbation de l'interaction entre une molécule et un champ électrique externe tronqué au premier ordre, se modélise par le calcul du tenseur de polarisabilité α . Pour des transitions entre l'état fondamental $|0\rangle$ et l'état $|n\rangle$, le tenseur a pour expression :

$$\alpha = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|\mu|n\rangle \langle n|\mu|0\rangle}{E_0 - E_n} \quad (6.4)$$

Plus généralement l'énergie et la fonction d'onde s'expriment en fonction d'un opérateur de perturbation, \hat{A} . Les valeurs propres associées à l'opérateur \hat{A} sous l'action d'une perturbation \hat{V} de fréquence ω tronquée au premier ordre s'écrivent comme :

$$\langle 0(t)|\hat{A}|0(t)\rangle = \langle 0|\hat{A}|0\rangle + \int_{-\infty}^{+\infty} \langle\langle \hat{A}; \hat{V} \rangle\rangle_{\omega} e^{-i\omega t} d\omega + \dots \quad (6.5)$$

La fonction de réponse ici $\langle\langle \hat{A}; \hat{V} \rangle\rangle_{\omega}$ nous renseigne sur le changement des valeurs propres sous l'influence de la perturbation [58]. Cette fonction de réponse a une forme similaire au cas statique :

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{V} \rangle\rangle_{\omega} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|\hat{A}|n\rangle \langle n|\hat{V}^{\omega}|0\rangle}{\omega - E_n - E_0} - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|\hat{A}|n\rangle \langle n|\hat{V}^{\omega}|0\rangle}{\omega + E_n - E_0} \quad (6.6)$$

ou $|n\rangle$ est une fonction propre de $\hat{H}^{(0)}$. Les énergies d'excitation de l'état a sont alors définies comme : $\omega_a = E_a - E_0$. Les moments dipolaires de transition sont donnés par : $\langle 0|\hat{A}|a\rangle \langle a|\hat{V}^{\omega}|0\rangle$. En pratique cette expression de réponse est transformée sous forme matricielle :

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{V} \rangle\rangle_{\omega} = -A^{[1]\dagger} \{E^{[2]} - \omega S^{[2]}\}^{-1} V^{[1]}. \quad (6.7)$$

Les terme $E^{[2]}$ représentent le hessien électronique, l'expression $S^{[2]}$ la métrique, $A^{[1]}$ et $V^{[1]}$ les gradients de propriétés moléculaires. Dans le cas où on considère des fréquences imaginaires, les fréquences réelles ω sont substituées par $i\omega$ [59].

Une application possible de la théorie de la réponse linéaire est l'étude des propriétés magnétiques.

6.3 Dépendance à l'origine de jauge

Le phénomène de l'induction magnétique reliant les champs électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{B} est décrit par (voir [60]) :

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (6.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (6.9)$$

Cette équation (eq. 6.9) est satisfaite en introduisant un potentiel vecteur \mathbf{A} tel que :

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (6.10)$$

l'eq. 6.8 se réécrit comme :

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial(\nabla \times \mathbf{A})}{\partial t} \quad (6.11)$$

or :

$$\nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0 \quad (6.12)$$

En introduisant un potentiel scalaire ϕ on obtient :

$$\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \phi \quad (6.13)$$

Les équations de Maxwell 6.8 et 6.9 se réécrivent alors :

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi \quad (6.14)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \phi \quad (6.15)$$

Ainsi, on remplace par les potentiels (ϕ, \mathbf{A}) , les expressions de (\mathbf{E}, \mathbf{B}) . Par suite, une densité de charge ρ ou de courant J peut être calculée depuis la paire d'équations de Maxwell inhomogènes à partir de \mathbf{E} et \mathbf{B} :

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho \quad (6.16)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (6.17)$$

On introduit alors la même équation dépendante du potentiel \mathbf{A} et de ϕ .

$$\nabla^2 \phi + \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{A}) = \frac{1}{\epsilon_0} \rho \quad (6.18)$$

et

$$\left(\nabla \mathbf{A} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} \right) - \nabla \left(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) = -\mu_0 \mathbf{J} \quad (6.19)$$

Les quatre équations en fonction de \mathbf{A} et ϕ contiennent les mêmes informations que les équations exprimées en fonction de \mathbf{B} et \mathbf{A} . De plus le problème est réduit de six degrés de liberté (\mathbf{E}, \mathbf{B}) à quatre (\mathbf{A}, ϕ) . Les potentiels n'étant pas uniques, il est nécessaire de considérer les transformations suivantes selon la fonction f dépendante des coordonnées de position et de temps :

- le potentiel scalaire $\phi' = \phi - \frac{\partial f}{\partial t}$.
- le potentiel vecteur $\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f$

En introduisant ces transformation dans l'équation 6.10 et 6.14, il est possible de démontrer que la transformation f dite de jauge n'affecte pas les champs E et B . Il est donc nécessaire de définir des conditions supplémentaires pour définir les potentiels. Par exemple, la jauge de Coulomb est définie tel que :

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (6.20)$$

Le potentiel scalaire devient alors :

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{r} dv' \quad (6.21)$$

Selon l'expression de la jauge de Coulomb, l'interaction ne comprend pas de dépendance en temps et ne permet pas de prendre en compte le fait que l'interaction électromagnétique s'effectue à une vitesse finie c . Il s'agit de la limite non relativiste de l'interaction entre deux charges électriques. L'interaction devient alors instantanée et la composante du champ magnétique n'est pas décrite. Les corrections consistent alors à inclure les effets de retard de l'interaction pour inclure les effets magnétiques. Une reformulation de l'équation de Schrödinger est alors nécessaire.

6.4 Expression de l'hamiltonien

L'expression avec l'hamiltonien en présence d'un champ extérieur :

$$\hat{H} = \frac{\pi^2}{2m} - e\phi \quad , \quad \pi = p + eA \quad (6.22)$$

La différence de l'hamiltonien sans champ extérieur est la forme de l'impulsion $p \rightarrow \pi$. Le spin est souvent compris en interprétant $p^2 = (\boldsymbol{\sigma} \cdot p)(\boldsymbol{\sigma} \cdot p)$ (eq. 1.19). La quantité de mouvement devient alors :

$$\pi^2 = p^2 + 2e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + e^2 A^2 \quad (6.23)$$

L'hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2m}A^2 - e\phi \quad (6.24)$$

En introduisant le spin comme $p^2 = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})$, et $\pi^2 = -ie(\mathbf{B})$, avec σ les matrices de spin de Pauli, l'hamiltonien d'un électron en présence d'un champ extérieur devient :

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2m}A^2 - e\phi + \frac{e}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \quad (6.25)$$

Cette équation à deux composantes de l'équation de Schrödinger est équivalente à l'équation de Dirac dans sa forme non relativiste. En faisant appel à une jauge de Coulomb on obtient alors à partir de l'hamiltonien moléculaire à une composante de Schrödinger \hat{H}_0 :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{m} \sum_i \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{p}_i + \frac{e}{m} \sum_i \mathbf{B}_i \cdot \mathbf{s}_i - e \sum_i \phi_i + \frac{e^2}{2m} \sum_i A_i^2 \quad (6.26)$$

Les différents termes correspondent :

- à la partie paramagnétique : $\frac{e}{m} \sum_i \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{p}_i$
- à la partie paramagnétique dépendante du spin : $\sum_i \mathbf{B}_i \cdot \mathbf{s}_i$
- à la partie diamagnétique : $\frac{e^2}{2m} \sum_i A_i^2$

L'énergie d'interaction s'obtient en projetant l'hamiltonien sur une fonction d'onde exprimée en terme de potentiels :

$$E_{int} = \langle \Psi | \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2m} A^2 - e\phi + \frac{e}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} | \Psi \rangle \quad (6.27)$$

Cette énergie d'interaction s'exprime également en terme de densité de courant $j(r)$

$$E_{int} = \int [\rho(r)\phi(r) - j(r) \cdot \mathbf{A}(r)] dv \quad (6.28)$$

En combinant ces deux dernières équations, on obtient l'expression de la densité de courant en fonction des orbitales dans un cadre non relativiste [61].

$$j(r) = -\frac{e}{2m} \{ \psi^\dagger p \psi - \psi^T p \psi^* \} - \frac{e^2}{m} \{ \psi^\dagger \mathbf{A} \psi \} - \frac{e}{2m} \nabla \times \{ \psi^\dagger \boldsymbol{\sigma} \psi \} \quad (6.29)$$

Avec, ψ^\dagger la matrice adjointe de ψ , ψ^* le conjugué complexe et ψ^t la transposée.

Cette expression permet d'établir la densité de courant induite par un champ magnétique extérieur.

En effet, on constate que l'expression du potentiel vecteur \mathbf{A} dépend de l'origine \mathbf{O} de jauge.

$$\mathbf{A}_O(r) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{O}) \quad (6.30)$$

Il est possible d'obtenir des résultats indépendants de l'origine de jauge pour une fonction d'onde $\Psi_{\mathbf{K}}$ décrite comme une combinaison linéaire dans une base tronquée :

$$\Psi_{\mathbf{K}} = e^{i\mathbf{A}_O(\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} \Psi_O \quad (6.31)$$

Les résultats ne dépendent alors plus de l'origine O choisie pour réaliser le calcul. Ce sont les orbitales de London [62, 63] ou encore les GIAO (orbitale atomique indépendante de l'origine de jauge). Il s'agit d'un facteur de phase où chaque orbitale atomique ressent l'origine de jauge comme étant à sa position et le calcul devient indépendant du choix de l'origine de jauge.

Comme évoqué dans le chapitre 1.2, le potentiel d'échange corrélation E_{xc} ne dépend plus de la densité $\rho(r)$ mais de la densité de courant $j(r)$ induite par le champ magnétique. Ainsi, l'introduction d'un champ magnétique extérieur, nécessite le développement de nouvelles fonctionnelles dépendant explicitement du courant j [64]. Cette difficulté est contournée en utilisant des fonctionnelles standards, en faisant dépendre de manière paramétrique la densité électronique $\rho(r)$ à la perturbation magnétique extérieure [65].

Le calcul de propriétés par la théorie de la réponse peut également être appliqué pour décrire les effets de la relativité mais également pour inclure la corrélation dynamique de longue portée. En effet, celle-ci est due à une fluctuation de la densité électronique et peut être modélisée comme une excitation.

6.5 Modélisation des forces de dispersion

Les forces de dispersion sont classées dans la catégorie des liaisons faibles où une modification du moment dipolaire d'une molécule ou d'un atome va polariser le nuage électronique d'un autre atome ou molécule.

6.5.1 Définitions

La dispersion est un phénomène d'origine quantique, du fait de la fluctuation du nuage électronique et a été introduit par London en 1930 [2], au travers d'une expansion multipolaire.

Chaque atome est un ressort où l'électron est lié au noyau par un potentiel harmonique à une dimension, ou modèle de Drude [66]. Il apparaît alors un moment dipolaire instantané lié à cet atome. Pour deux atomes proches, l'énergie d'interaction sera alors proportionnelle au produit des moments dipolaires. Il s'agit de corrélation électronique, car le mouvement sur les deux atomes est lié et cette interaction abaisse l'énergie.

Le problème survient lorsque l'on considère que les interactions électriques ne sont pas instantanées. Alors, une fluctuation sur un atome ne sera pas immédiatement ressentie par l'autre atome. Ainsi lorsque qu'une fluctuation centrée sur un atome atteint l'autre atome, il en résulte un déphasage. Le temps que le deuxième atome "réagisse" les deux atomes ne sont plus en phase. En effet, le moment dipolaire du premier atome est déjà modifié du fait du caractère oscillatoire des fluctuations. Les fluctuations ne sont alors plus en phase [67]. La distance entre les deux atomes ou molécules joue donc un rôle crucial et l'interaction de dispersion sera plus forte en augmentant la distance entre les atomes.

Le modèle quantique défini par London fait appel à la théorie de la perturbation dans le cadre de laquelle sont induits des dipôles du fait des atomes et molécules environnants. L'énergie due aux forces de dispersion s'écrit au moyen d'un coefficient

de dispersion C_m et d'une distance R :

$$U_{disp} = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (6.32)$$

Les coefficients de dispersion sont donnés par le terme principale C_6 . Casimir et Polder [67] proposèrent d'introduire des polarisabilités α à fréquence imaginaire pour représenter le déphasage entre l'atome A et B en proposant l'expression suivante pour des atomes sphériques :

$$C_6^{AB} = -\frac{3}{(\pi)} \int_0^{+\infty} \alpha^A(i\omega)\alpha^B(i\omega)d\omega \quad (6.33)$$

L'expression des polarisabilités à fréquence imaginaire est calculée à partir de l' eq. 6.6,

$$\alpha(i\omega) = \frac{2}{3\hbar} \sum_{x,y,z} \sum_{n>0} \frac{\omega_{n0} |\langle 0 | \hat{\mu}_i | n \rangle|^2}{\omega_{n0}^2 + \omega^2} \quad (6.34)$$

Celle-ci est obtenue en fixant \hat{A} et \hat{V} comme des opérateurs de moment dipolaire électrique et en ne considérant que des fréquences imaginaires $E = \hbar\omega^I$. Il s'agit de la méthode du propagateur à polarisation complexe. L'utilisation des fréquences imaginaires est difficile à appréhender mais peut être comprise comme un outil mathématique utilisé pour représenter le déphasage au niveau de l'interaction entre les deux atomes. Les valeurs de $\alpha(i\omega)$ sont obtenues à partir d'un calcul de chimie quantique et l'intégrale évaluée par quadrature numérique. Dans le cas de systèmes non sphériques, une formulation équivalente à une formulation tensorielle est nécessaire, similairement à un calcul de polarisabilité. Le calcul de ces coefficients C_6 permet de corriger des modèles de description de la structure électronique ne rendant pas compte correctement de la dispersion.

6.5.2 Les coefficients C_6 comme correction de la DFT

Le premier calcul HF corrigé des forces de dispersion fut proposé par Hepburn en 1975, où le calcul SCF est réalisé sur la supermolécule et le calcul du coefficients C_6

corrigé par une fonction d'amortissement $F(R)$ pour annuler la dispersion aux faibles distances où la répulsion joue un rôle important. La recherche s'est alors focalisée sur la fonction d'amortissement optimale. Historiquement, la correction de dispersion n'était pas très employée pour corriger des énergies post-HF, qui permettent de modéliser les forces de dispersion au sein même de leur modèle (notamment pour la méthode perturbative). En effet, la prise en compte des double excitations permet d'inclure de manière *ad-hoc* les interactions de dispersion. En effet, celles-ci peuvent être comprises comme une excitation simple centrée sur un atome induisant une excitation sur un autre atome. Ainsi, des méthodes perturbatives comme MP2 ou MBPT2 permettent une description correcte de la dispersion en prenant en compte la corrélation dynamique de longue portée. Des approches existent pour calculer des coefficients de dispersion au niveau MCSCF [68] ou Coupled-Cluster [69].

Le modèle en C_6 fut rendu populaire par la DFT dont les fonctionnelles les plus courantes ne corrigent pas la dispersion : fonctionnelles de type LDA, GGA ou hybride [6, 70]. Les doubles excitations de type dipôle induit/dipôle induit nécessaires pour décrire l'interaction de dispersion peuvent être modélisées en faisant appel à un calcul de réponse à fréquence imaginaire pour obtenir les coefficients de type C_6 [8]. Ainsi, le module de réponse TD-DFT est alors utilisé pour calculer des polarisabilités à fréquence imaginaire intégrées ensuite sur tout le domaine de fréquence pour déterminer la valeur du coefficient C_6 . Plusieurs types de fonctions d'amortissement [71, 72] ont été proposés mais aussi de nombreuses approches pour définir la supermolécule AB et les fragments A et B [59] ou des termes à trois corps [73]. La paramétrisation est alors effectuée au niveau de la fonction d'amortissement, de manière à annuler l'interaction à courte distance. L'analyse du problème de la description correcte de la dispersion en DFT motiva plusieurs analyses. Ainsi, un lien entre la fonction d'onde d'un système calculé au moyen d'une méthode hautement corrélée de type Coupled-Cluster et la densité obtenue par une fonctionnelle standard (LDA,PBE) est possible par la connexion adiabatique [74]. Cette étude met en évidence le caractère très local de la DFT et son incapacité à décrire les interactions de longue portée, en particulier la dispersion. La connexion adiabatique peut

également être employée pour établir rigoureusement la quantité d'échange HF et de corrélation MP2 [55] nécessaire pour obtenir une densité plus réaliste notamment à longue portée. Le domaine de la séparation de portée évoqué dans la partie 5 est également un domaine de recherche important pour tenter d'améliorer les performances de la DFT, en particulier des forces de dispersions. D'un point de vue des méthodes de chimie quantique, la modélisation des forces de dispersion connaît un intérêt récent notamment en DFT pour améliorer les fonctionnelles déjà existantes, sans accroître le coût de calcul de manière trop importante.

Références

- [1] R. EISENSCHITZ, F. LONDON, Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften, *Z. Phys.* **1930**, *60*, 491.
- [2] F. LONDON, The general theory of molecular forces, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 8.
- [3] D. J. GIESEN, C. J. CRAMER, D. G. TRUHLAR, A semiempirical quantum mechanical solvation model for solvation free energies in all alkane solvents, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7137–7146.
- [4] R. P. FEYNMAN, Forces in molecules, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 340.
- [5] K. L. C. HUNT, Dispersion dipoles and dispersion forces : Proof of Feynman’s “conjecture” and generalization to interacting molecules of arbitrary symmetry, *J. Phys. Chem.* **1990**, *92*, 1180.
- [6] S. KRISTYÁN, P. PULAY, Can (semi)local density functional theory account for the London dispersion forces?, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 175.
- [7] J. PÉREZ-JORDÀ, A. BECKE, A density-functional study of van der Waals forces : rare gas diatomics, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 134.
- [8] M. LEIN, J. F. DOBSON, E. K. U. GROSS, Toward the description of van der Waals interactions within density functional theory, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 12.
- [9] W. KOHN, Y. MEIR, D. E. MAKAROV, van der Waals energies in density functional theory, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 4153.
- [10] A. SAVIN, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, Elsevier, **1996**.
- [11] S. YANAGISAWA, T. TSUNEDA, K. HIRAO, An investigation of density functionals : The first-row transition metal dimer calculations, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 545.

- [12] P. A. M. DIRAC, The quantum theory of the electron, *Proc. R. Soc. A* **1928**, *117*, 610.
- [13] P. A. M. DIRAC, The quantum theory of the electron. Part II, *Proc. R. Soc. A* **1928**, *118*, 351.
- [14] J.-M. LÉVY-LEBLOND, Nonrelativistic particles and wave equations, *Communications in Mathematical Physics* **1967**, *6*, 286.
- [15] K. G. DYALL, An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac–Coulomb–Breit Hamiltonian, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2118.
- [16] M. DOUGLAS, N. M. KROLL, Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium, *Annals of Physics* **1974**, *82*, 89.
- [17] G. JANSEN, B. A. HESS, Revision of the Douglas-Kroll transformation, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 6016.
- [18] J. A. GAUNT, The triplets of helium, *Proc. R. Soc. A* **1929**, *122*, 513.
- [19] G. BREIT, The effect of retardation on the interaction of two electrons, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 553.
- [20] R. E. STANTON, S. HAVRILIAK, Kinetic balance : A partial solution to the problem of variational safety in Dirac calculations, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1910.
- [21] K. BAK, A HALKIER, P JØRGENSEN, J OLSEN, T HELGAKER, W KLOPPER, Chemical accuracy from ‘Coulomb hole’ extrapolated molecular quantum-mechanical calculations, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *567–568*, 375.
- [22] T. HELGAKER, P. JØRGENSEN, J. OLSEN, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, Chichester, **2004**, p. 598–647.
- [23] J. M. FOSTER, S. F. BOYS, Canonical configurational interaction procedure, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300.
- [24] B. O. ROOS, P. R. TAYLOR, P. E. M. SIEGBAHN, A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach, *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157.

- [25] J. CIZEK, On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256.
- [26] C. MØLLER, M. S. PLESSET, Note on an approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [27] K. ANDERSSON, P. A. MALMQVIST, B. O. ROOS, A. J. SADLEJ, K. WOLINSKI, Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.
- [28] B. O. ROOS, K. ANDERSSON, Multiconfigurational perturbation theory with level shift — the Cr2 potential revisited, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 215.
- [29] K. G. DYALL, The choice of a zeroth-order Hamiltonian for second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent-field reference function, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4909.
- [30] C. ANGELI, R. CIMIRAGLIA, J.-P. MALRIEU, n-electron valence state perturbation theory : A spinless formulation and an efficient implementation of the strongly contracted and of the partially contracted variants, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138.
- [31] P. HOHENBERG, W. KOHN, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [32] W. KOHN, L. J. SHAM, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [33] J. C. SLATER, A simplification of the Hartree-Fock method, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385.
- [34] P. A. M. DIRAC, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1930**, *26*, 376.
- [35] S. H. VOSKO, L. WILK, M. NUSAIR, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.

- [36] J. P. PERDEW, K. BURKE, M. ERNZERHOF, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [37] G. E. BROWN, D. G. RAVENHALL, On the interaction of two electrons, *Proc. R. Soc. A* **1951**, *208*, 552.
- [38] T. SAUE, T. HELGAKER, Four-component relativistic Kohn–Sham theory, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 814.
- [39] M. LEVY, Density-functional exchange correlation through coordinate scaling in adiabatic connection and correlation hole, *Phys. Rev. A* **1991**, *43*, 4637.
- [40] A. D. BECKE, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [41] C. LEE, W. YANG, R. G. PARR, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [42] J. TOULOUSE, A. SAVIN, H.-J. FLAD, Short-range exchange-correlation energy of a uniform electron gas with modified electron–electron interaction, *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, *100*, 1047.
- [43] J. HEYD, G. E. SCUSERIA, M. ERNZERHOF, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207.
- [44] J. HEYD, G. E. SCUSERIA, Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7274.
- [45] J. TOULOUSE, F. m. c. COLONNA, A. SAVIN, Long-range short-range separation of the electron-electron interaction in density-functional theory, *Phys. Rev. A* **2004**, *70*, 062505.
- [46] P. GORI-GIORGI, A. SAVIN, Properties of short-range and long-range correlation energy density functionals from electron-electron coalescence, *Phys. Rev. A* **2006**, *73*, 032506.

- [47] E. GOLL, H.-J. WERNER, H. STOLL, A short-range gradient-corrected density functional in long-range coupled-cluster calculations for rare gas dimers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3917.
- [48] E. GOLL, M. ERNST, F. MOEGLE-HOFACKER, H. STOLL, Development and assessment of a short-range meta-GGA functional, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 234112.
- [49] J. G. ÁNGYÁN, I. C. GERBER, A. SAVIN, J. TOULOUSE, van der Waals forces in density functional theory : Perturbational long-range electron-interaction corrections, *Phys. Rev. A* **2005**, *72*, 012510.
- [50] T. LEININGER, H. STOLL, H.-J. WERNER, A. SAVIN, Combining long-range configuration interaction with short-range density functionals, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 151.
- [51] J. PEDERSEN, thèse de doct., University of Southern Denmark, **2004**.
- [52] E. FROMAGER, J. TOULOUSE, H. J. A. JENSEN, On the universality of the long-/short-range separation in multiconfigurational density-functional theory, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 074111.
- [53] E. FROMAGER, R. CIMIRAGLIA, H. J. A. JENSEN, Merging multireference perturbation and density-functional theories by means of range separation : Potential curves for Be₂, Mg₂, and Ca₂, *Phys. Rev. A* **2010**, *81*, 024502.
- [54] A. STOYANOVA, A. M. TEALE, J. TOULOUSE, E. FROMAGER, T. HELGAKER, Alternative separations of exchange and correlation energies in multi-configurational range-separated density-functional theory. En preparation (2012).
- [55] E. FROMAGER, Rigorous formulation of two-parameter double-hybrid density-functionals, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 244106.
- [56] Y. CORNATON, D. SULZER, A. STOYANOVA, E. FROMAGER, H. J. A. JENSEN, A new class of range-separated double hybrid density-functionals : the RSDHf model. En preparation (2012).

- [57] E. RUNGE, E. K. U. GROSS, Density-functional theory for time-dependent systems, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
- [58] P. NORMAN, D. M. BISHOP, H. J. A. JENSEN, J. ODDERSHEDE, Near-resonant absorption in the time-dependent self-consistent field and multiconfigurational self-consistent field approximations, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10323–10334.
- [59] P. NORMAN, A. JIEMCHOOROJ, B. E. SERNELIUS, Polarization propagator calculations of the polarizability tensor at imaginary frequencies and long-range interactions for the noble gases and n-alkanes, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9167.
- [60] D. J. GRIFFITH, *Introduction to electrodynamics*, Prentice Hall, **1999**.
- [61] R. BAST, J. JUSÉLIUS, T. SAUE, 4-Component relativistic calculation of the magnetically induced current density in the group 15 heteroaromatic compounds, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 187.
- [62] LONDON, F., Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397.
- [63] P. LAZZERETTI, Ring currents, *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* **2000**, *36*, 1.
- [64] G. VIGNALE, M. RASOLT, Density-functional theory in strong magnetic fields, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 2360.
- [65] R. BAST, thèse de doct., Université Louis Pasteur, **2008**.
- [66] P. DRUDE, Zur Elektronentheorie der Metalle, *Annalen der Physik* **1900**, *306*, 566.
- [67] H. B. G. CASIMIR, D. POLDER, The influence of retardation on the London-van der Waals forces, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 360.
- [68] P. W. FOWLER, P. JORGENSEN, J. OLSEN, C_6 dispersion coefficients in multi-configuration self-consistent field linear response theory, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7256.
- [69] J. F. STANTON, Calculation of C_6 dispersion constants with coupled-cluster theory, *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 1698.

- [70] J. M. PÉREZ-JORDÁ, A. BECKE, A density-functional study of van der Waals forces : rare gas diatomics, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 134.
- [71] K. T. TANG, J. P. TOENNIES, An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3726.
- [72] S. GRIMME, Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463.
- [73] S. GRIMME, J. ANTONY, S. EHRLICH, H. KRIEG, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [74] M. D. STROMSHEIM, N. KUMAR, S. CORIANI, E. SAGVOLDEN, A. M. TEALE, T. HELGAKER, Dispersion interactions in density-functional theory : An adiabatic-connection analysis, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 194109.

Deuxième partie

Résultats et discussion

Ce chapitre est constitué des articles publiés dans des journaux et des résultats obtenus au cours de ma thèse. Tout d'abord, le premier chapitre concerne le calcul de densité de charge et de courant induit dans des systèmes aromatiques plans en utilisant des orbitales de London indépendantes de l'origine de jauge. Puis je présente, les résultats de test de la méthode hybride WFT-srDFT sur des dimères de métaux de transition. L'article présenté est encore dans une version très préliminaire. Ensuite, sont présentés les résultats du calcul de coefficient C_6 sur tous les atomes à couches fermées du tableau périodique en prenant en compte les effets relativiste. Des données supplémentaire sont publiées en annexe. Enfin, au cours de ma première année de thèse j'ai poursuivi des travaux initiés lors du stage de master 2 portants sur des calculs de structure électronique d'hydrures de métaux lourds. Les résultats obtenus sont également présentés.

Chapitre 7

Propriétés magnétiques dans un cadre relativiste : calcul de la densité de flux dans un système aromatique

L'aromaticité d'une molécule est évaluée à partir du principe de conjugaison, selon lequel la délocalisation des électrons stabilise la structure [1]. La première structure de ce type, proposée par Kékulé pour la molécule de benzène, fait écho de ce principe de délocalisation stabilisant fortement la structure moléculaire. La règle de Hückel [2], selon laquelle une structure aromatique doit comporter $4n+2$ électrons π , considère le système aromatique comme une particule dans un anneau et renforce l'image de la délocalisation.

Le développement de la technique de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), a permis d'observer des molécule avec un fort déblindage, soit un important déplacement chimique. Un champ magnétique induit ainsi une circulation des électrons. La première modélisation de l'effet induit par le courant magnétique sur le courant annulaire prédit une modification du déplacement chimique [3]. La théorie de la réponse permet le calcul de la modification des orbitales induite par un champ magnétique. Le

formalisme relativiste permet d'éviter l'emploi d'un hamiltonien effectif. En effet, l'interaction magnétique est incluse dans l'équation de Dirac exacte [4, 5].

Un travail précédent dans un cadre relativiste, faisant appel à une origine commune de jauge (CGO) a déjà été publié [6]. La comparaison entre les deux méthodes fait apparaître des "artefact" induits par l'utilisation d'une CGO par rapport à l'utilisation d'orbitale de London [7]. Dans le cadre de ce travail, un nouveau schéma de génération de la petite composante lors du calcul de réponse des orbitales sous l'effet d'un champ magnétique est proposé. La modification de densité est alors analysée en terme de champs vectoriels par une visualisation du courant induit par le champ magnétique extérieur. La densité intégrée selon un plan perpendiculaire au plan de la molécule est employée comme un indice de l'aromaticité. En effet, le sens de rotation des électrons par rapport au champ magnétique, indique le degré d'aromaticité de la molécule [8]. Les systèmes étudiés sont le benzène, la pyrdine et ses dérivée (C_5H_5X , $X=N, P, As, Sb, Bi$).

4-Component relativistic magnetically induced current density using London atomic orbitals

David Sulzer,^a Małgorzata Olejniczak,^b Radovan Bast^c and Trond Saue^{*d}

Received 29th July 2011, Accepted 7th October 2011

DOI: 10.1039/c1cp22457c

We present the implementation and application of 4-component relativistic magnetically induced current density using London atomic orbitals for self-consistent field models. We obtain a magnetically balanced basis by a simple scheme where orbitals obtained by imposing restricted kinetic balance are extended by their unrestricted kinetic balance complement. The presented methodology makes it possible to analyze the concept of aromaticity based on the ring current criterion for closed-shell molecules across the periodic table and is independent of the choice of gauge origin. As a first illustration of the methodology we study plots of the magnetically induced current density and its divergence in the series C_5H_5E ($E = CH, N, P, As, Sb, Bi$) at the Kohn–Sham level, as well as integrated ring current susceptibilities, which we compare to previous results (R. Bast *et al.*, *Chem. Phys.*, 2009, **356**, 187) obtained using a common gauge origin approach. We find that the current strength decreases monotonically along the series, but that all molecules qualify as aromatic according to the ring current criterion.

1 Introduction

Aromaticity is an elusive concept,^{1,2} but clearly related to energy stabilisation through electron delocalization.^{3,4} In 1961 J. A. Elvidge and L. M. Jackman proposed that an aromatic molecule should be defined “as a compound which will sustain an induced ring current”,⁵ and a connection between ring currents and the Dewar resonance energy was subsequently proposed by Haddon⁶ and Aihara.^{7,8} Previously, Pauling⁹ and Lonsdale¹⁰ had invoked ring currents to explain the diamagnetic anisotropy observed in aromatic molecules. Ring currents were later proposed by Pople¹¹ to explain the observed de-shielding of exocyclic protons in aromatic rings. Although not clearly stated, Elvidge and Jackman considered induced ring currents giving an overall diamagnetic response, whereas an overall paramagnetic response would be associated with anti-aromaticity.¹² Elvidge and Jackman further limited consideration to monocycles. In polycycles, however, different cycles may show different magnetic responses, and it may be difficult to associate a local quantity such as ring current with the global characteristic of aromaticity.¹³

In order to understand the concept of aromaticity, studies of the ring current susceptibilities are supported by the visualization of the current densities on a two-dimensional grid. This idea was introduced in 1981 by Lazzaretti and Zanasi, who used *ab initio* current density plots to study the simplest aromatic hydrocarbon $C_3H_3^+$ ¹⁴ and benzene.¹⁵ Since then, similar plots have been prepared for many closed-shell¹⁶ and open-shell systems.^{17–19} Current implementations, such as the gauge-including magnetically induced current (GIMIC) method^{20,21} or the continuous transformation of current-density (CTOCD) approach,²² allow the calculations of induced current densities for non-relativistic wave functions and for various *ab initio* methods.

A first implementation of the calculation and visualization of current density in a 4-component relativistic framework is reported in ref. 23. The method was used to calculate the current density induced by an external uniform magnetic field perpendicular to the molecular plane of the group 15 hetero-aromatic compounds C_5H_5E ($E = N, P, As, Sb, Bi$) at the 4-component Hartree–Fock (HF) and Kohn–Sham (KS) levels with the common gauge origin (CGO) approach. In this contribution we address three observations from ref. 23 which merit further investigation:

(1) Some of the current density plots of ref. 23 show source/sink-features which are incompatible with the requirement of zero divergence of the current density in all points in space, which follows from the continuity equation. Such features can be attributed to basis set incompleteness²⁴ which also leads to an unphysical gauge dependence of results. We have addressed these problems by implementing London atomic orbitals (LAOs),²⁵ also known as gauge-including atomic orbitals

^a Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie (UMR 7177), CNRS/Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

^b Department of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland

^c Centre for Theoretical and Computational Chemistry, Department of Chemistry, University of Tromsø, N-9037 Tromsø, Norway

^d Laboratoire de Chimie et Physique Quantique (UMR 5626), CNRS/Université de Toulouse 3 (Paul Sabatier), 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France. E-mail: trond.saue@irsamc.ups-tlse.fr

(GIAOs),^{26–29} which shift the gauge origin to atomic centers for individual basis functions and thus remove any reference to an arbitrary gauge origin.

(2) Relativistic effects on the ring current susceptibilities were found to be small, which can be understood from the fact that ring currents are by definition an inter-atomic phenomenon and therefore probe atomic core regions to very little degree. However, the relativistic effect appeared to be the most significant for the benzene and pyridine molecules, the lightest members of the series.

(3) By integrating the ring current in a plane perpendicular to the molecular plane we obtain the net ring current susceptibility which can be taken as an indication of aromaticity in the studied system. It was concluded that a net diatropic ring current on the order of magnitude of the benzene molecule is sustained for the entire series C₅H₅E (E = N, P, As, Sb, Bi). The calculated ring current strength decreases along the series, but picks up for bismine. An obvious explanation would be a spin-orbit effect, but our calculations do not support this. In this contribution we have investigated the effect of the position of the integration plane on the calculated ring current strengths.

Our paper is organized as follows: in Section 2 we provide the theory for the calculation of the magnetically induced current density using London atomic orbitals at the 4-component relativistic self-consistent field (SCF) level as well as some remarks on its actual implementation. We furthermore outline our simple scheme for obtaining magnetic balance starting from orbitals obtained from SCF calculations using restricted kinetic balance (RKB). We then revisit the series C₅H₅E (E = N, P, As, Sb, Bi). Computational details are furnished in Section 3, whereas results are reported and discussed in Section 4. We close the paper with a summary and perspectives in Section 5.

2 Theory

In this section we derive the necessary expressions for the calculation of the magnetically-induced current density at the 4-component relativistic self-consistent field (SCF)—HF or KS—level in a basis of LAOs. This work is an extension of previous work by two of the authors (R.B. and T.S.)²³ to which the reader is referred for further discussion.

We will use indices i, j, \dots to label occupied molecular orbitals, indices s, t, \dots for virtual orbitals and indices p, q, \dots for general orbitals. Greek letters are used for atomic orbitals (basis functions). The Einstein summation convention over repeated indices as well as SI-based atomic units are used unless otherwise noted.

2.1 Basic formulations

Our starting point is the expression for the current density at the 4-component relativistic SCF level

$$\vec{j} = -e \sum_i \psi_i^\dagger c \vec{\alpha} \psi_i, \quad (1)$$

where $-e$ is the charge of an electron, c is the speed of light, $\vec{\alpha}$ is a vector of 4×4 matrices which contain the Pauli spin matrices in off-diagonal positions, and the sum runs over all occupied molecular orbitals ψ_i . The operator $c \vec{\alpha}$ corresponds to the relativistic velocity operator and the above expression is

therefore straightforwardly interpreted as the electron charge times the velocity distribution.

The first-order derivative of the current density with respect to the perturbation created by the δ -component of an external uniform magnetic field in the zero-field limit is then given by:

$$\left. \frac{d\vec{j}^{B_\delta}}{dB_\delta} \right|_{B=0} = -e \sum_i [\tilde{\psi}_i^{B_\delta \dagger} c \vec{\alpha} \psi_i + \psi_i^\dagger c \vec{\alpha} \tilde{\psi}_i^{B_\delta}], \quad (2)$$

where $\tilde{\psi}_i^{B_\delta}$ are the corresponding first-order perturbed molecular orbitals.

The external magnetic field is introduced through the vector potential having the following form:

$$\vec{A}_G(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}_{iG}; \vec{r}_{iG} = \vec{r}_i - \vec{R}_G \quad (3)$$

where \vec{R}_G is the position of the gauge origin, which can be placed at an arbitrary position in space. To ensure that \vec{j}^{B_δ} is independent of the choice of the gauge origin \vec{R}_G , molecular orbitals are expanded in a perturbation-dependent basis set, that is, the set of LAOs:

$$\omega_\mu^A(\vec{r}) = \exp[-i \vec{A}_G(\vec{R}_A) \cdot \vec{r}] \chi_\mu^A(\vec{r}), \quad (4)$$

which are obtained by multiplying the set of perturbation-independent basis functions χ_μ^A , in the present work Gaussian-type orbitals, by a complex phase containing the value of the vector potential at the position \vec{R}_A of nucleus A on which the basis function is centered. In order to ensure that the molecular orbitals remain orthogonal orbital connection matrices \mathbf{T}^{B_δ} are introduced, leading to the *orthonormalized* molecular orbitals (OMOs). The construction of such orbitals and their employment in the linear response equations have been discussed in ref. 30. Here we just cite the expression for the first-order magnetically-perturbed OMOs:

$$\tilde{\psi}_i^{B_\delta} = \omega_\mu^{B_\delta} c_{\mu i} + \psi_p T_{pi}^{B_\delta} - \psi_s \kappa_{si}^{B_\delta}. \quad (5)$$

Three contributions to $\tilde{\psi}_i^{B_\delta}$ can be distinguished:

- a *direct* contribution from LAOs, that is, depending on $\omega_\mu^{B_\delta}$.
- a *reorthonormalization* contribution, depending on the connection matrix \mathbf{T}^{B_δ} . Two types of connection matrices have been discussed in the literature:^{30–33} the so-called *natural connection* (nc) and the *symmetric connection* (sc). In the present work we employ, in accordance with the recommendation of Olsen *et al.*,³¹ the natural connection which minimizes the difference between the field-dependent OMOs and the zeroth-order orbitals and for which the first-order connection takes the form

$$\mathbf{T}^{B_\delta} = -\mathbf{W}^{B_\delta}, \quad W_{pq}^{B_\delta} = \sum_\mu \langle \psi_p | \omega_\mu^{B_\delta} \rangle c_{\mu q}. \quad (6)$$

Inserting eqn (6) into eqn (5) shows that the direct and reorthonormalization contributions cancel in the limit of a complete basis set.³⁰

- a relaxation term, that is, depending on the orbital rotation amplitudes κ^{B_δ} (*response* part).

The first-order magnetically induced current density accordingly splits into three terms

$$\begin{aligned} \vec{j}^{B\delta} = & -\frac{i}{2}e(\vec{R}_{MN} \times \vec{r})_{\delta} D_{\nu\mu} \Omega_{\mu\nu}^{cz} \\ & - e(c_{\mu p}^* T_{pi}^{B\delta} c_{\nu i} + c_{\nu p} T_{pi}^{B\delta} c_{\mu i}^*) \Omega_{\mu\nu}^{cz} \\ & + e(c_{\mu s}^* \kappa_{si}^{B\delta} c_{\nu i} + c_{\nu s} \kappa_{si}^{B\delta} c_{\mu i}^*) \Omega_{\mu\nu}^{cz} \end{aligned} \quad (7)$$

where appears the unperturbed density matrix $D_{\nu\mu} = c_{\mu i}^* c_{\nu i}$ as well as the *velocity distribution* of atomic orbitals χ_{μ} and χ_{ν} :

$$\Omega_{\mu\nu}^{cz} = \chi_{\mu}^{\dagger} c \vec{\alpha} \chi_{\nu} \quad (8)$$

The first term, corresponding to the *direct* contribution, contains the distance vector $\vec{R}_{MN} = \vec{R}_M - \vec{R}_N$ between two centers of nuclei M and N, and therefore only contributes to *inter*-atomic currents. In this context it should be noted that LAOs were introduced by London in 1937 to study inter-atomic currents in aromatic compounds.²⁵

Following ref. 30, it is possible to rewrite eqn (7) in a form which is independent of the specific choice of orbital connection. We note that the summation in the reorthonormalization contribution in eqn (5) runs over all orbitals, whereas the summation over the response contribution is limited to virtual orbitals. We now use the relation

$$\mathbf{T}^{B\delta;\dagger} + \mathbf{T}^{B\delta} = -\mathbf{S}^{B\delta} = -(\mathbf{W}^{B\delta;\dagger} + \mathbf{W}^{B\delta}), \quad (9)$$

which is connection-independent and involves the first-order overlap matrix $\mathbf{S}^{B\delta}$ expressed in the *unmodified molecular orbitals* (UMOs), that is the field-dependent orbitals prior to reorthonormalization. We accordingly rewrite eqn (7) as

$$\begin{aligned} \vec{j}^{B\delta} = & -e\Omega_{\mu\nu}^{cz} \left[\frac{i}{2}(\vec{R}_{MN} \times \vec{r})_{\delta} D_{\nu\mu} \right. \\ & \left. + c_{\mu j}^* S_{ji}^{B\delta} c_{\nu i} + (c_{\mu s}^* A_{si}^{B\delta} c_{\nu i} + c_{\nu s} A_{si}^{B\delta} c_{\mu i}^*) \right], \end{aligned} \quad (10)$$

where appears

$$A_{si}^{B\delta} = T_{si}^{B\delta} - \kappa_{si}^{B\delta}. \quad (11)$$

The first and second terms are clearly independent of connection, which implies that this holds for the third term as well.

2.2 Magnetic balance

A specificity of four-component calculations originates from the necessity to maintain the correct coupling between the upper (*large*, ψ^L) and lower (*small*, ψ^S) components of the spinor ψ_i . In the absence of magnetic fields the exact coupling reduces in the non-relativistic limit to

$$\lim_{c \rightarrow \infty} c\psi^S = \frac{1}{2m}(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})\psi^L. \quad (12)$$

The direct implementation of this coupling at the basis-set level constitutes the restricted kinetic balance (RKB) scheme^{34,35} (see ref. 36 and 37 for recent discussions and extensions).

However, when an external magnetic field is introduced eqn (12) is modified according to the principle of minimal electromagnetic coupling^{38,39}: $\vec{p} \rightarrow \vec{\pi} = \vec{p} + e\vec{A}_G$, where $\vec{\pi}$ is the mechanical momentum and \vec{A}_G is the vector potential

defined in eqn (3). The resulting *magnetic balance*⁴⁰ is generally not fulfilled by RKB.⁴¹ A restricted magnetic balance (RMB) scheme has therefore been reported for the calculation of the nuclear magnetic resonance (NMR) shielding tensor by two groups.^{42,43} However, in a Gaussian-type basis set magnetic balance is provided by *unrestricted* kinetic balance (UKB) which is obtained in a scalar basis by acting with the momentum operator \vec{p} on the large component basis set. We have therefore developed an alternative approach which does not require programming of additional integrals, as opposed to the implementations proposed in ref. 42 and 43. In this scheme, which we call simple magnetic balance (sMB),⁴⁴ the orbitals obtained by an SCF calculation using RKB are extended by their UKB complement by simple projection prior to the subsequent response calculation.

2.3 Implementation details

The magnetically induced current density with LAOs is calculated in two steps. First, the linear response equations are solved in the perturbation-dependent basis, which can be compactly written as:

$$\mathbf{E}_0^{[2]} \mathbf{X}_{\vec{B}} = -\mathbf{E}_{\vec{B}}^{[1]}. \quad (13)$$

Here $\mathbf{E}_0^{[2]}$ is the electronic Hessian, $\mathbf{X}_{\vec{B}}$ is the solution vector and $\mathbf{E}_{\vec{B}}^{[1]}$ is the property gradient, which has been adapted for the use of LAOs as described in ref. 30. Having solved eqn (13), we keep the optimized orbital rotation amplitudes $\kappa^{\vec{B}}$ which are elements of solution vector $\mathbf{X}_{\vec{B}}$. We also keep the connection matrix $\mathbf{T}^{\vec{B}}$ as well as the unperturbed MO expansion coefficients $\{c_{\mu p}\}$.

From these quantities the required modified density matrices are created:

$$D_{\nu\mu}^{\mathbf{T}} = [c_{\nu p} T_{pi}^{\vec{B}} c_{\mu i}^* + \text{c.c.}] \quad (14)$$

$$D_{\nu\mu}^{\kappa} = [c_{\nu s} \kappa_{si}^{\vec{B}} c_{\mu i}^* + \text{c.c.}] \quad (15)$$

These modified density matrices are then combined with the velocity distribution $\Omega_{\mu\nu}^{cz} = \chi_{\mu}^{\dagger} c \vec{\alpha} \chi_{\nu}$ to form the point-wise current density which can be plotted and/or integrated using suitable grids. The *direct* contribution is obtained by contracting the unperturbed density matrix $D_{\nu\mu}$ with the LAO velocity distribution:

$$\Omega_{\mu\nu}^{cz;\text{LAO}} = -\frac{i}{2}(\vec{R}_{MN} \times \vec{r})_{\delta} \Omega_{\mu\nu}^{cz} \quad (16)$$

The current density is then calculated as:

$$\vec{j}^{B\delta} = e\Omega_{\mu\nu}^{cz;\text{LAO}} D_{\nu\mu} + e\Omega_{\mu\nu}^{cz}(D_{\nu\mu}^{\mathbf{T}} - D_{\nu\mu}^{\kappa}) \quad (17)$$

For the connection-independent approach the corresponding expression is:

$$\vec{j}^{B\delta} = e\Omega_{\mu\nu}^{cz;\text{LAO}} D_{\nu\mu} + e\Omega_{\mu\nu}^{cz}(D_{\nu\mu}^{\mathbf{S}} + D_{\nu\mu}^{\mathbf{A}}) \quad (18)$$

Our implementation has been performed within the quaternion symmetry scheme introduced in ref. 45 which combines time-reversal symmetry and point-group symmetry (D_{2h} and subgroups).

3 Computational details

The induced current densities have been obtained by using a development version of the DIRAC⁴⁶ program package. The molecular structures of the series C_5H_5E ($E = CH, N, P, As, Sb, Bi$) and the corresponding basis sets were taken from ref. 23. We have carried out relativistic density functional (DFT) calculations based on the 4-component Dirac–Coulomb Hamiltonian and using the B3LYP functional.^{47–49} For the SCF optimization of the unperturbed wave function, the small component basis was generated using RKB.

The calculation of the point-wise current density proceeds in two steps. First, we calculate the first-order orbital rotation amplitudes $\kappa^{\vec{B}}$ with respect to the external magnetic field. In a second calculation we use the response vector to construct the first-order perturbed density matrix and to obtain the first-order induced current density following the procedure outlined in Section 2, using either a CGO approach with the common gauge origin placed at the center of mass of the molecule, or using LAOs. The response calculations employ either RKB or simple magnetic balance (sMB), the latter obtained by extending the optimized RKB coefficients by the UKB complement, as described in the Theory section.

The external magnetic field was oriented perpendicular to the molecular plane. The integration of the induced current density was carried out using the two-dimensional Gauss–Lobatto quadrature detailed in ref. 20. The integration plane has been chosen perpendicular to the molecular plane, extending from the ring center $10 a_0$ above, below and outward, and perpendicular to the C_2 symmetry axis. For the Gauss–Lobatto quadrature we have divided the integration plane in 10×10 tiles and employed Legendre polynomials of the order 20.

The ring center has been defined in two ways: either as $\vec{R}_{\text{center}} = (\vec{R}_E + \vec{R}_C)/2$ where \vec{R}_E and \vec{R}_C are the position vectors of the heteroatom E and its opposing C atom, respectively, or as $\vec{R}_{\text{center}} = (\vec{R}_1 + \vec{R}_2 + \vec{R}_3 + \vec{R}_4)/4$ where \vec{R}_n are the four nearest neighbors of the heteroatom (for C_6H_6 the “heteroatom” is CH and the two schemes coincide). The streamline plots were generated with PyNGL.⁵⁰

4 Results and discussion

In the following discussion we will in particular address the points raised in the Introduction by studying plots of the magnetically-induced current density. For a quantitative analysis we will use the integrated net ring current susceptibilities.

The words dia- and paratropic were introduced^{51,52} to specify systems exhibiting diamagnetic and paramagnetic ring current shielding in NMR, respectively. These are portmanteau words obtained from contraction of the words dia/paramagnetic and anisotropy.⁵³ In the context of ring current plots the terms are employed to specify clockwise or anti-clockwise motion, respectively, of the current with respect to the magnetic field vector which in our plots points towards the reader. For the series C_5H_5E ($E = CH, N, P, As, Sb, Bi$) we generally find a diatropic ring current that flows outside the molecule and a paratropic current flowing inside the ring. This is what is expected for an aromatic system⁵⁴ and what would arise, by

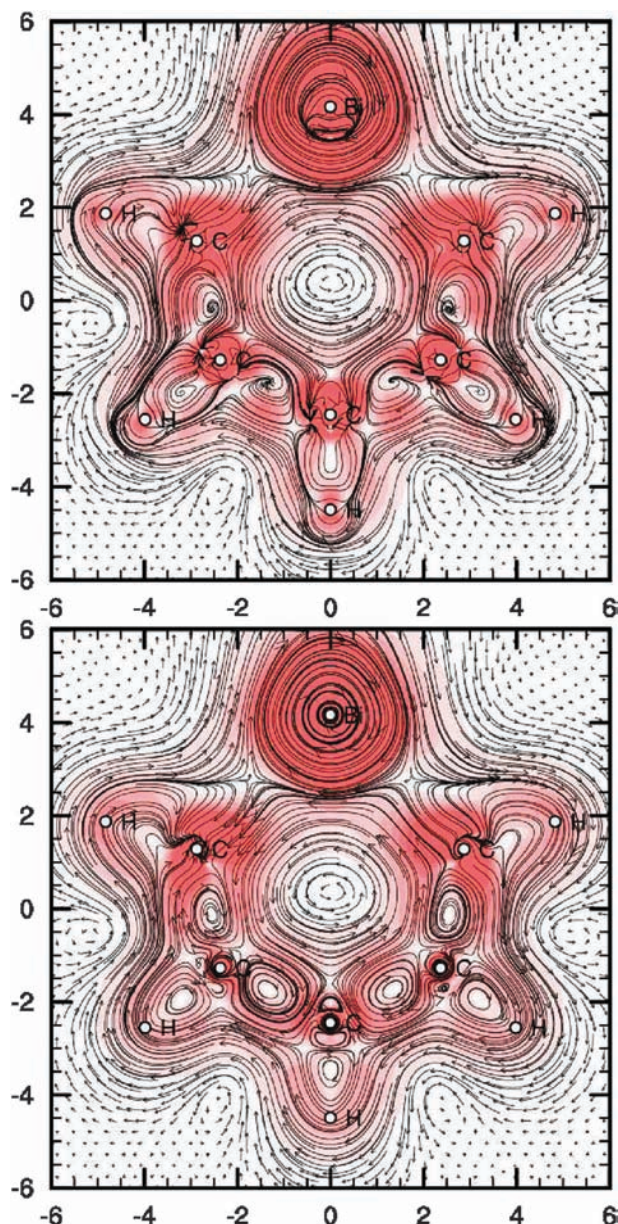


Fig. 1 Induced CGO (top panel) and LAO (bottom panel) B3LYP current density in C_5H_5Bi using the DC Hamiltonian and sMB, plotted in the molecular plane. The dimensions of the plot are $12 \times 12 a_0$. The magnetic field vector points towards the reader. The vector arrow lengths and the background color are proportional to the norm of the current density vector. Small circles represent the atomic centers.

naive hydrodynamical analogy⁵⁵ from superposition of diatropic currents of the atoms along the ring.

The first item that we wish to examine are the source/sink-features apparent in the current density plots of ref. 23, which are incompatible with the requirement of zero divergence of the current density in all points in space. Such features can be attributed to basis set incompleteness.²⁴ As an illustration consider Fig. 1, which contains plots of the induced B3LYP current density in C_5H_5Bi using the DC Hamiltonian and simple magnetic balance (sMB), plotted in the molecular plane. The sources and sinks are clearly visible between the

C atom centers in the top panel of Fig. 1 depicting the CGO result. These features are significantly reduced in the bottom panel of Fig. 1 depicting the LAO current density. Instead of singular vortices between the C atom centers the LAO plot rather features mid-bond swirls familiar in the benzene molecule.^{20,55} Nevertheless, also in the LAO case the current density field is not entirely source/sink-free, which can be seen from comparison of the CGO and LAO divergence of the current density in Fig. 2. However, the LAO divergence of the current density is significantly smaller compared to the CGO case, and can be related to gauge-invariance errors.²⁰ To quantify the difference we have carried out 3D integration of the divergence of the current density using the DFT grid. In the CGO case the value is 1200 times higher than in the LAO

case (33.67 a.u.(CGO) vs. 0.03 a.u.(LAO)). In both situations the sources and sinks are localized around the atom centers. Also the nodal structure of the divergence of the current density changes from a dipolar structure (CGO) to a trigonal antiprismatic structure (LAO). This illustrates the compactness of the basis set using LAO as compared to a conventional basis set which converges magnetic properties very slowly. The other appealing feature of LAO, which is not directly visible from Fig. 1, is the fact that the current density is independent of the gauge origin.

Moving the plotting plane 1 a_0 above the molecular plane (Fig. 3) the CGO and LAO plots become very similar and dominated by diatropic currents, but as stated above, only the latter is independent of the arbitrary gauge origin.

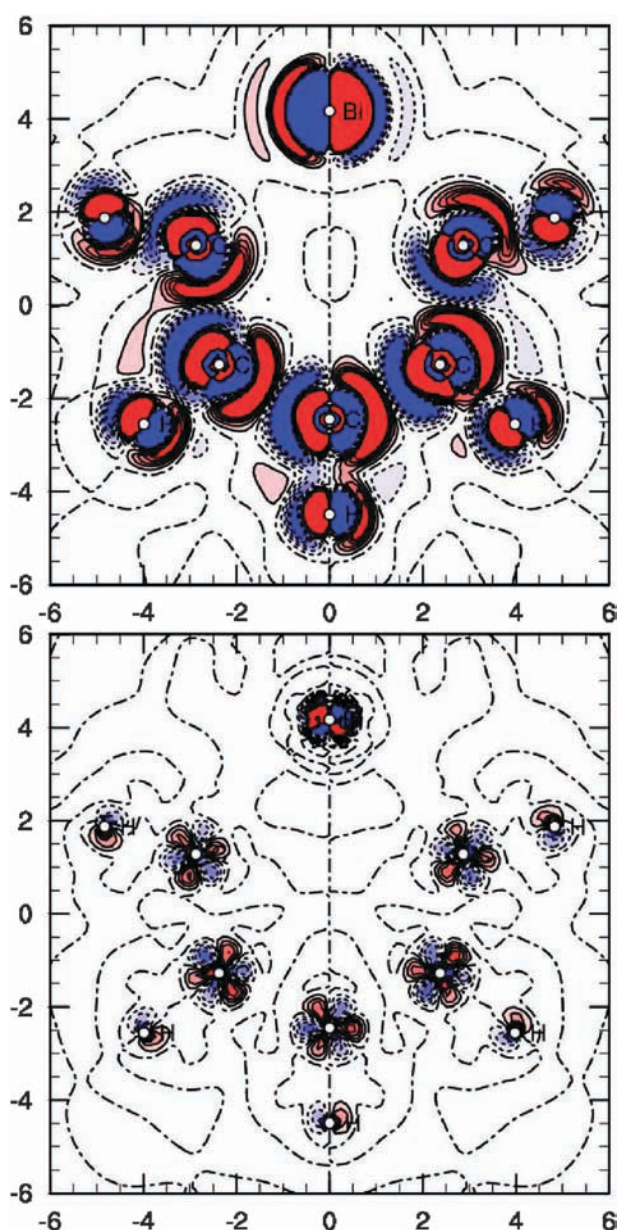


Fig. 2 Divergence of the induced CGO (top panel) and LAO (bottom panel) B3LYP current density in C_5H_5Bi using the DC Hamiltonian and sMB, plotted in the molecular plane using the same scaling.

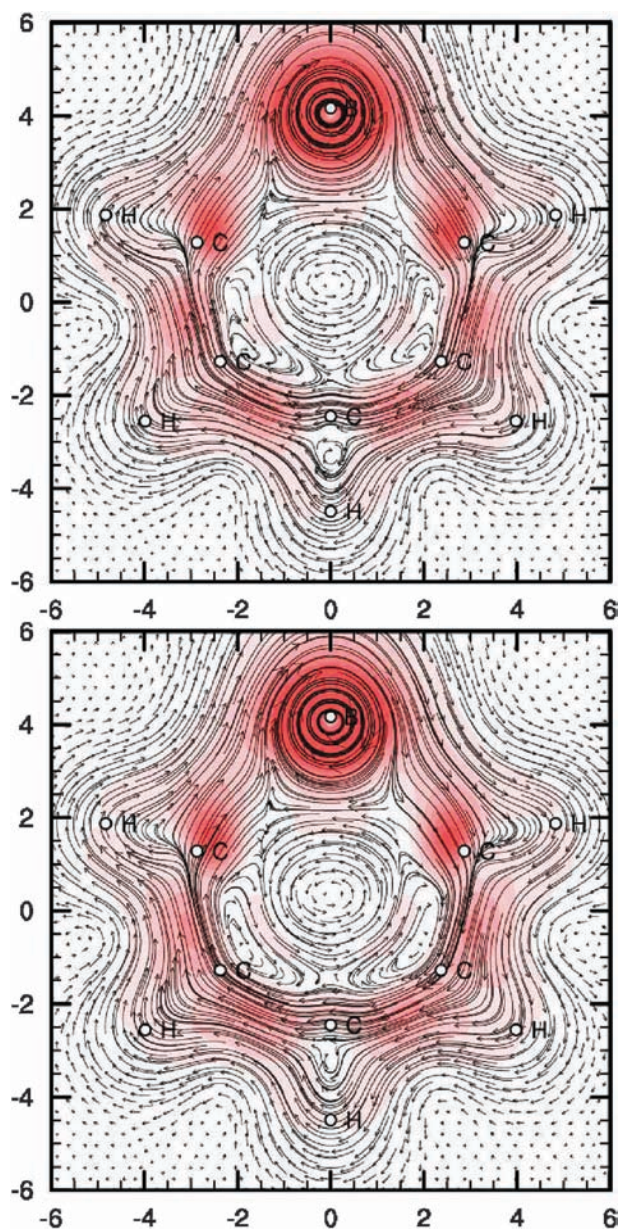


Fig. 3 Induced CGO (top panel) and LAO (bottom panel) B3LYP current density in C_5H_5Bi using the DC Hamiltonian and sMB, plotted 1 a_0 above the molecular plane. Same plot parameters used as in Fig. 1.

Table 1 Induced ring current susceptibility (in nA T⁻¹) in the series C₅H₅E (E = CH, N, P, As, Sb, Bi) using B3LYP and the Dirac–Coulomb Hamiltonian. The integration plane bisects a C–C bond adjacent to the C₂ axis (in parentheses the corresponding numbers when the integration plane is midway between the heteroatom and the carbon atom along the C₂ axis)

	RKB (CGO)	RKB (LAO)	sMB (CGO)	sMB (LAO)
C ₆ H ₆	12.4 (12.4)	12.0 (12.7)	12.8 (12.8)	12.0 (12.1)
C ₅ H ₅ N	11.9 (11.9)	11.3 (12.1)	12.3 (12.3)	11.4 (11.3)
C ₅ H ₅ P	11.9 (11.1)	11.4 (11.0)	12.5 (11.1)	11.5 (11.6)
C ₅ H ₅ As	11.9 (10.3)	11.3 (10.3)	12.4 (10.2)	11.4 (11.6)
C ₅ H ₅ Sb	11.5 (9.1)	10.9 (9.1)	12.0 (9.1)	11.0 (11.3)
C ₅ H ₅ Bi	10.9 (9.4)	10.4 (9.5)	11.4 (9.6)	10.5 (10.7)

By integrating the ring current in a plane perpendicular to the molecular plane we obtain the net ring current susceptibility, hereafter shortened to “current strength”, which can be taken as an indication of aromaticity in the studied system.²⁰ In ref. 23 it was found that the current strength generally decreased along the series C₅H₅E (E = N, P, As, Sb), but then increased again for C₅H₅Bi. In the present work we have investigated the effect of the position of the 2D integration plane on the calculated current strengths. For numerical reasons the integration plane is typically chosen not to contain atomic centers, but rather placed between atomic centers. In the present case there is a natural choice for such an integration plane only for benzene, bisecting the C–C bond adjacent to the center of inversion. For the less symmetric C₅H₅E (E = N, P, As, Sb, Bi) there is no unique choice for the ring center. It does not make sense to define the ring center as center of mass or center of nuclear charge as this would move the ring center very close to the heteroatom for the heavy homologues. In ref. 23 the ring center was taken to be mid-way between the heteroatom and its opposing carbon center. Table 1 then shows that, with the exception of the sMB (LAO) result, we reproduce the trend of ref. 23 (results using the original definition in parentheses).

However, this choice may be problematic since the integration plane gets increasingly closer to one of the carbon atoms adjacent to the heteroatom as one descends the series. We have therefore investigated an alternative definition of the ring center as geometric average of the positions of the four nearest neighbouring carbon centers with respect to the heteroatom (for C₆H₆ the two definitions coincide). The calculated current strengths obtained with the new definition are also listed in Table 1. One observes that all computational schemes give a monotonically decreasing current strength along the series. Since the same trend is observed with the most robust scheme, sMB (LAO), with the previous definition of the ring center, we prefer the new definition of the ring center and restrict attention to results obtained with it in the following discussion.

Before we discuss the results of Table 1 in detail, it will be useful to address the final point that we set out to clarify, namely the relativistic effect on the current strength. For the benzene and pyridine molecules the relativistic effect was found in ref. 23 to be the most significant among the studied set of molecules, which is curious since they are the lightest members of the series. To tackle this question we have performed a basis set study for the benzene molecule. For a series of uncontracted basis sets (STO-3G, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ) we have studied the

Table 2 Basis set study: induced ring current susceptibility (in nA T⁻¹) in C₆H₆ using B3LYP and comparing Dirac–Coulomb Hamiltonian (DC) results and non-relativistic (NR) results (para means paramagnetic, dia⁺⁻ means diamagnetic *via* positive–negative-energy response, dia^{NR} means diamagnetic using the NR expectation value expression)

	para	para	dia ⁺⁻	dia ^{NR}	dia ^{NR}
	DC	NR	DC	DC	NR
STO-3G	-42.8	-42.8	36.6	44.8	44.9
aug-cc-pVDZ	-34.6	-34.7	45.7	45.5	45.5
aug-cc-pVTZ	-32.9	-32.9	45.3	45.8	45.8
aug-cc-pVQZ	-33.9	-33.9	45.7	45.8	45.9

convergence of the paramagnetic and diamagnetic integrated current strengths comparing the relativistic Dirac–Coulomb Hamiltonian and the non-relativistic Lévy–Leblond Hamiltonian.⁵⁶ The results are shown in Table 2. It should be noted that the relativistic calculations have been carried out using RKB since this is built into the construction of the Lévy–Leblond Hamiltonian.⁵⁷ For the diamagnetic part we have considered the relativistic, as well as the non-relativistic (NR), expressions, that is, calculating the diamagnetic contribution as a linear response function or as an expectation value, respectively.⁴⁰ We observe that the relativistic effect on the paramagnetic part is essentially zero for all basis sets that we have employed. The same is true for the diamagnetic part when evaluated as an expectation value. The latter only depends on the unperturbed density which is not expected to undergo significant redistribution with changing basis for a molecule as light as benzene. The interesting comparison is between the relativistic diamagnetic contribution and the NR counterpart. As the basis set is increased the system has more flexibility to represent the diamagnetic response which converges nicely towards the NR result quenching the relativistic effect. In this context we note that a previous criticism¹³ of the use of current strength as an aromaticity index is that in a non-relativistic framework it is harder to converge the paramagnetic contribution than the diamagnetic one. Presently we have seen that in the relativistic case, using conventional linear response theory and RKB, the *diamagnetic* contribution is harder to converge. These difficulties are alleviated by extending the RKB with the UKB complement to obtain magnetic balance,⁴⁴ or by using more elaborate schemes.^{42,58}

We now return to a discussion of the results shown in Table 1. We first note that the current strength systematically increases when going from RKB to sMB. This is easily understood from the fact that the UKB complement contains negative-energy solutions only and thus only affects diamagnetic contributions. Turning next to the effect of introducing LAOs on the calculated magnetically induced current density it will be useful to consider separately the three contributions discussed in Section 2.1. Their contributions to the current strength are listed in Table 3. The direct and reorthonormalization contributions to C₅H₅Bi 1 *a*₀ above the molecular plane are plotted in Fig. 4. Both contributions are dominated by inter-atomic currents, as pointed out in Section 2.1. Visual inspection furthermore suggests that the contributions more or less cancel, as confirmed by the corresponding current strengths given in Table 3. Their sum, given in Fig. 5, are clearly more atomic in nature with banana-like currents associated with the carbon atoms and a diatropic contribution associated with the bismuth atom.

Table 3 Individual contributions to the induced ring current susceptibility (in nA T^{-1}) in the series $\text{C}_5\text{H}_5\text{E}$ ($\text{E} = \text{CH, N, P, As, Sb, Bi}$) using sMB (LAO) B3LYP and the Dirac–Coulomb Hamiltonian. The integration plane bisects a C–C bond adjacent to the C_2 axis

	Direct	Reorthogonalisation	Response	Sum
C_6H_6	27.8	−28.3	12.6	12.1
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	26.2	−26.8	11.9	11.4
$\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$	28.2	−28.8	12.2	11.5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{As}$	34.9	−35.6	12.1	11.4
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Sb}$	43.9	−44.6	10.7	11.7
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Bi}$	48.6	−49.3	11.2	10.5

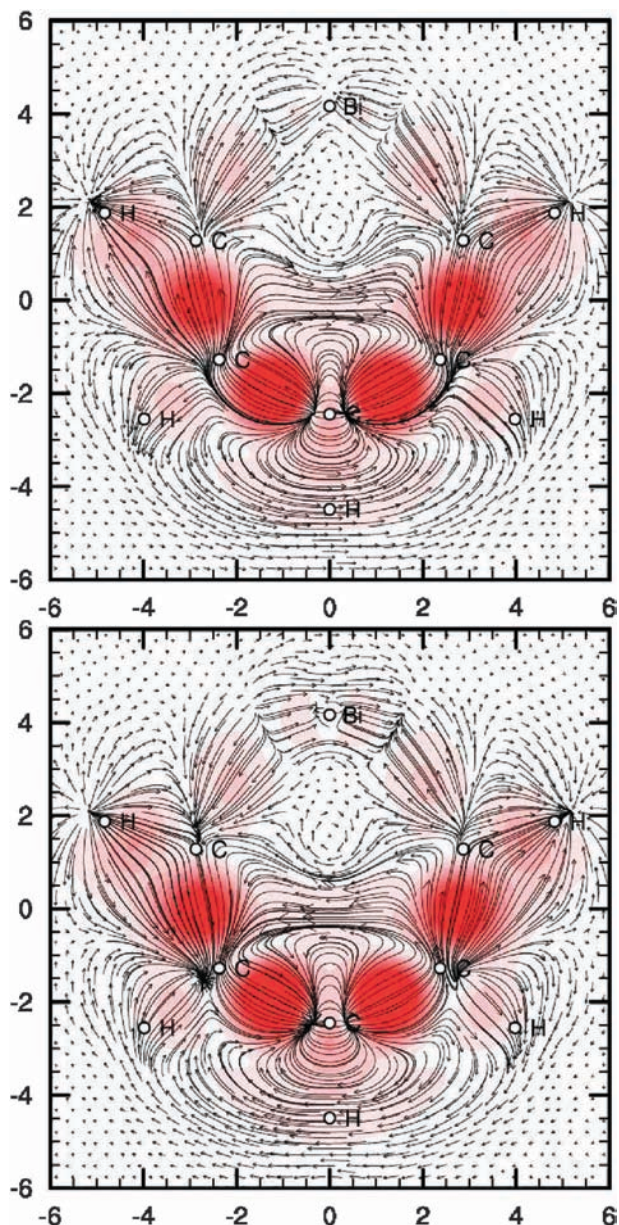


Fig. 4 Induced LAO direct (top panel) and reorthogonalization (bottom panel) contributions to B3LYP current density in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Bi}$ using the DC Hamiltonian and sMB, plotted $1 a_0$ above the molecular plane. Same plot parameters used as in Fig. 1.

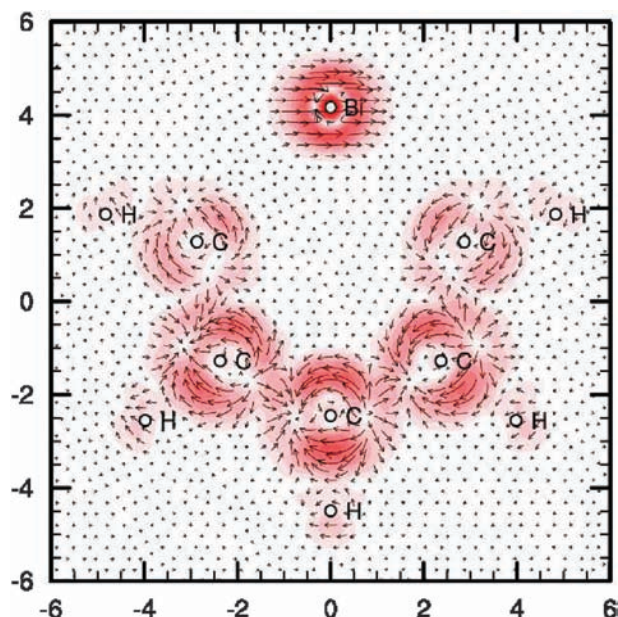


Fig. 5 Induced LAO B3LYP current density in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Bi}$ (sum of direct and reorthogonalization contributions) using the DC Hamiltonian and sMB, plotted $1 a_0$ above the molecular plane. Same plot parameters used as in Fig. 1 except that the background color has been scaled by factor 10.

Based on the differences sMB–RKB we can assume that the LAO results are closer to the basis set limit (differences are smaller than 0.1 nA T^{-1}) than the CGO results (differences are larger; *ca.* 0.5 nA T^{-1}). The LAO results are consistently smaller than the CGO results. Using sMB basis this difference is almost 1 nA T^{-1} . Interestingly, the RKB CGO results are closer to the best results (sMB LAO) than the corresponding RKB LAO, but this is most probably fortuitous given the differences mentioned above.

5 Summary

We have presented the implementation and application of the 4-component relativistic magnetically induced current density using London atomic orbitals for self-consistent field models. We obtain the required first-order perturbed orthonormalized molecular orbitals using the natural connection scheme. We also show how the expression for the magnetically induced current density can be re-organized to a form which is independent of the employed orbital connection. The calculation of the relativistic current density requires magnetically balanced basis sets, which we obtain by a simple scheme—sMB—where an orbital set obtained using RKB is extended by the UKB complement.

As an illustration of the methodology we have studied plots of the magnetically induced current density and its divergence in the series $\text{C}_5\text{H}_5\text{E}$ ($\text{E} = \text{CH, N, P, As, Sb, Bi}$) at the Kohn–Sham density functional level, as well as integrated ring current susceptibilities, which we have compared to previous results²³ obtained using a common gauge origin approach. With respect to the previous study²³ we have modified the position of the 2D integration plane, which leads to a more consistent picture. Our results yield a decreasing ring current strength along the series with largest current strengths for benzene followed by $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$. Our results thereby suggest

decreased aromaticity along the series, in accordance with a recent study by Omelchenko *et al.*⁵⁹ We have also found that the seemingly significant relativistic effect on the current strength for benzene observed in ref. 23 is an artifact due to the slow convergence of the diamagnetic contribution with respect to the basis set.

The presented methodology makes it possible to analyze the concept of aromaticity based on the ring current criterion for closed-shell molecules in principle across the entire periodic table and independent of the choice of gauge origin using relatively compact basis sets.

Acknowledgements

R.B. kindly acknowledges support from the Norwegian Research Council through a Centre of Excellence Grant (Grant No. 179568/V30). M.O. was supported by Foundation for Polish Science (Project operated within the Foundation for Polish Science MPD Programme co-financed by the EU European Regional Development Fund) and by PhD grant number N N204 116539. D.S. was supported by a PhD grant from the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (France). We thank Dr. Heike Fliegl (Helsinki) for valuable comments and suggestions.

References

- 1 T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, Z. Czarnocki, G. Hafelinger and A. R. Katritzky, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 1783–1796.
- 2 Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta and P. von Ragué Schleyer, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3842–3888.
- 3 W. Kutzelnigg, *J. Comput. Chem.*, 2007, **28**, 25–34.
- 4 M. K. Cyranski, P. von Ragué Schleyer, T. M. Krygowski, H. J. Jiao and G. Hohlneicher, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 1657–1665.
- 5 J. A. Elvidge and L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.*, 1961, 859–866.
- 6 R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1722–1728.
- 7 J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, **53**, 1163–1164.
- 8 J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **103**, 5704–5706.
- 9 L. Pauling, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673–677.
- 10 K. Lonsdale, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1937, **159**, 149–161.
- 11 J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1111.
- 12 R. Breslow, *Chem. Eng. News*, 1965, **43**, 90–100.
- 13 R. B. Mallion, *Pure Appl. Chem.*, 1980, **52**, 1541–1548.
- 14 P. Lazzarotti and R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **80**, 533–536.
- 15 P. Lazzarotti and R. Zanasi, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 5019–5027.
- 16 J. A. N. F. Gomes and R. B. Mallion, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1349–1384.
- 17 A. Soncini, *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, **3**, 2243–2257.
- 18 A. Soncini and P. Fowler, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **450**, 431–436.
- 19 S. Taubert, D. Sundholm and J. Jusélius, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 054123.
- 20 J. Jusélius, D. Sundholm and J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 3952–3963.
- 21 H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen and D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, DOI: 10.1039/C1CP21812C.
- 22 P. Lazzarotti, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2000, **36**, 1–88.
- 23 R. Bast, J. Jusélius and T. Saue, *Chem. Phys.*, 2009, **356**, 187–194.
- 24 T. A. Keith and R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **194**, 1–8.
- 25 F. London, *J. Phys. Radium*, 1937, **8**, 397–409.
- 26 R. Ditchfield, D. P. Miller and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 613–619.
- 27 R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, 1974, **27**, 789–807.
- 28 Å. E. Hansen and T. D. Bouman, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 5035–5047.
- 29 K. Wolinski, J. F. Hinton and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8251–8260.
- 30 M. Iliaš, T. Saue, T. Enevoldsen and H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 124119–124132.
- 31 J. Olsen, K. L. Bak, K. Ruud, T. Helgaker and P. Jørgensen, *Theor. Chem. Acc.*, 1995, **90**, 421–439.
- 32 K. Ruud, T. Helgaker, K. L. Bak, P. Jørgensen and J. Olsen, *Chem. Phys.*, 1995, **195**, 157–169.
- 33 K. Ruud, T. Helgaker, J. Olsen, P. Jørgensen and K. L. Bak, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **235**, 47–52.
- 34 A. D. McLean and Y. S. Lee, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 735.
- 35 R. E. Stanton and S. Havriliak, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 1910–1918.
- 36 Q. Sun, W. Liu and W. Kutzelnigg, *Theor. Chem. Acc.*, 2011, **129**, 423–436.
- 37 K. G. Dyall, *Chem. Phys.*, 2011, in press, accepted manuscript.
- 38 K. Schwarzschild, *Gött. Nach. Math.-Phys. Kl.*, 1903, **128**, 126–131.
- 39 M. Gell-Mann, *Nuovo Cimento*, 1956, **4**, 848.
- 40 G. A. Aucar, T. Saue, L. Visscher and H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6208–6218.
- 41 M. Pecul, T. Saue, K. Ruud and A. Rizzo, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 3051.
- 42 S. Komorovský, M. Repiský, O. L. Malkina and V. G. Malkin, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154101–154108.
- 43 Y. Xiao, W. Liu, L. Cheng and D. Peng, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 214101–214111.
- 44 M. Olejniczak, R. Bast, T. Saue and M. Pecul, submitted.
- 45 T. Saue and H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 6211–6222.
- 46 DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program, Release DIRAC10 (2010), written by T. Saue, L. Visscher and H. J. A. Jensen, with contributions from R. Bast, K. G. Dyall, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, A. S. P. Gomes, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, H. S. Nataraj, P. Norman, J. Olsen, M. Pernpointner, K. Ruud, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. Thorvaldsen, J. Thyssen, S. Villaume and S. Yamamoto (see <http://dirac.chem.vu.nl>).
- 47 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 48 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.
- 49 P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623–11627.
- 50 PyNGL, developed at the National Center for Atmospheric Research (see <http://www.pyngl.ucar.edu/>).
- 51 P. J. Garratt, *Aromaticity*, McGraw-Hill, London, 1971.
- 52 F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.*, 1972, **5**, 81–91.
- 53 P. J. Garratt, private communication.
- 54 H. Fliegl, D. Sundholm, S. Taubert, J. Jusélius and W. Klopper, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 8668–8676.
- 55 P. Lazzarotti, E. Rossi and R. Zanasi, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3129–3139.
- 56 J.-M. Lévy-Leblond, *Commun. Math. Phys.*, 1967, **6**, 286–311.
- 57 L. Visscher and T. Saue, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 3996–4002.
- 58 L. Cheng, Y. Xiao and W. Liu, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 144102–144119.
- 59 I. V. Omelchenko, O. V. Shishkin, L. Gorb, J. Leszczynski, S. Fias and P. Bultinck, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, DOI: 10.1039/C1CP20905A.

Chapitre 8

Description de la dispersion en DFT

8.1 Méthode NEVPT2-srDFT appliquée à des dimères de métaux de transition

La combinaison de la WFT multi-configurationnelle et de la DFT par séparation de portée (MCSCF-srDFT) a déjà été appliquée à H_2 , N_2 , et H_2O [9] et des composés f^0 d'actinides [10]. En outre, une formulation NEVPT2-srDFT a été implémentée et testée pour les premiers dimères alcalino-terreux du tableau périodique [11]. Ces études comportent une importante discussion sur la valeur de la séparation de portée. Les auteurs proposent $\mu = 0.4$ pour les éléments légers [9] et $\mu = 0.3$ pour les éléments à base d'actinide [10]. Néanmoins, aucune étude faisant appel à la srDFT multi-configurationnelle pour les dimères de métaux de transition n'est actuellement disponible. Le travail présenté ici, a été motivé par les nombreux problèmes de la DFT pour décrire la corrélation statique et la dispersion [12]. Ces deux types d'interactions sont très présents dans certaines structures moléculaires des éléments $3d$. Trois dimères de métaux de transition ont donc été choisis où ces interactions sont fortement représentées. Le dimère de manganèse pour son caractère fortement

multi-configurationnel à l'équilibre. L'interaction est de type dispersive et résulte du couplage magnétique de deux atomes couches ouvertes [13]. Le dimère de zinc où les deux atomes sont à couches fermées [14]. Enfin, le dimère de chrome, très fortement lié à l'équilibre [15] mais fortement multi-configurationnel à dissociation.

Le test de la méthode sur ces trois dimères est effectué au travers de l'étude des courbes d'énergies en fonction du paramètre de séparation de portée μ et des courbes d'énergie potentielle (PECs), calculées en fonction de la distance métal-métal. L'analyse porte sur la description correcte de la corrélation statique au niveau MCSCF, de la corrélation dynamique de courte portée au niveau DFT et de la corrélation dynamique de longue portée au niveau NEVPT2. La version de l'article présentée ici est encore préliminaire.

Multi-reference range-separated density-functional
perturbation theory applied to the manganese, chromium and
zinc dimers
(*preliminary draft*)

David Sulzer^a and Emmanuel Fromager^a

^a*Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie, CNRS / Université de Strasbourg,
4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France.*

Abstract

Multi-reference range-separated density-functional theory has been applied to M_2 ($M=Mn, Cr, Zn$) molecules. For a range-separation parameter μ of 0.4 *a.u.*, potential energy curves (PECs) are slightly more accurate than standard restricted DFT ones when LDA- or GGA-type short-range functionals are used. Range-separated methods systematically overbind. The less critical case is the zinc dimer where the short-range DFT contribution to the interaction energy needs improvement. On the other hand, for both manganese and chromium dimers, errors in the energy seem to be mainly due to a wrong description of the electronic structure, which is induced by the short-range DFT potential. As a result, for $\mu = 0.4$ a.u., the short-range DFT parts of both energy and potential are too dominant so that the long-range many-body perturbation theory (MBPT) treatment does not change PECs significantly. Large μ values are then necessary to obtain reasonable results, but then most of the electron correlation is treated within MBPT. However, in order to benefit from the advantages of DFT, in terms of computational cost and accuracy, using a relatively small μ value is preferable. Improvement of the range-separated methods could then come from an alternative separation of short-range exchange and correlation energies, as proposed by Toulouse *et al.* [Theor. Chem. Acc. 114 (2005) 305]. Work is currently in progress in this direction.

Keywords: Range separation, density-functional theory, multi-reference perturbation theory, metal-metal bond

1. Introduction

Many systematic study of transition metal dimer in density functional theory (DFT) have been published[1–4], but wave function based method are still needed to obtain accurate results on transition metal complexes. The zinc dimer [5] is like two closed shell atoms interacting mainly with a dispersive interaction. The manganese dimer[6], can be understood as two open shell atoms with a anti-ferromagnetic coupling and with a bond which is dispersive. In the chromium dimer [7], all the singly occupied orbitals electrons are mixed and gave a strong bond which is formally a sextuple bond[1]. In this context, DFT results on these particular dimer are improved using unrestricted DFT formalism[8] or with inclusion of Hartree Fock exchange [9]. Nevertheless, the bond length predicted in DFT using the LSDA functional is too short or unbound and the dissociation energy too large compared to highly correlated methods [2, 3, 10]. Predicted equilibrium distance is 2.84 Å for Zn₂ [2]. For Mn₂ the calculated distance is 1.66 Å for the ¹Σ_g⁺ state or unbound for the ¹¹Σ_u⁺ state [1]. The problem arise for defining the ground state. B3LYP in this context predicts 1.66 Å for the ¹Σ_g⁺ state and 3.5 Å for ¹¹Σ_u⁺. An equilibrium distance of 1.61 Å is found for Cr₂ [1]. Experimental bond lengths are 4.2 Å for Zn₂ [11], 3.8 Å for Mn₂[12], and 1.68 Å for Cr₂[13]. WFT correlated method should predict more accurate results: 3.8 Å for Zn₂[5] at the CASPT2 level[14], 3.7 Å at the NEVPT2 [15, 16] level for the manganese and 1.6 Å for the chromium dimer [17].

2. Methods and computational details

Second-order many-body perturbation theory (MBPT2) and DFT can be merged rigorously when splitting the regular two-electrons repulsion into long-range and short range parts as follows

$$\frac{1}{r_{12}} = w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) + w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}), \quad (1)$$

where μ is a parameter which controls the range separation. In this work the long-range interaction is based on the error function:

$$w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}. \quad (2)$$

The exact ground-state energy of an electronic system can thus be expressed as

$$E = \min_{\Psi} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}_{\text{ne}} | \Psi \rangle + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi}] \right\}, \quad (3)$$

where \hat{T} is the kinetic energy operator, $\hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu}$ is the long-range two-electrons interaction operator, \hat{V}_{ne} is the nuclear potential operator, and $E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n]$ denotes the μ -dependent short-range Hartree-exchange-correlation (srHxc) energy functional which describes the short-range interaction as well as the coupling between short-range and long-range correlation effects [18, 19]. This approach is simply referred to as srDFT in the following. Note that, in the $\mu = 0$ limit, standard Kohn-Sham DFT is recovered while, for $\mu \rightarrow +\infty$, srDFT reduces to pure wave function theory. When the minimization in Eq. (3) is performed over single-determinant wave functions, the Hartree-Fock-srDFT scheme (HF-srDFT) [20, 21] is obtained. In order to describe multi-configurational systems, a *Multi-Configurational Self-Consistent Field* (MCSCF) parametrization of the

srDFT wave function has also been formulated and implemented [22, 23]. This scheme will be referred to MCSCF-srDFT. Long-range dynamical correlation effects, which are not described at the HF- and MCSCF-srDFT levels, can then be recovered, for example, within MBPT2. The single-reference MP2-srDFT and the multi-reference strongly-contracted NEVPT2-srDFT schemes will be considered in this work (NEVPT2 stands for Second-order N-Electron Valence State Perturbation Theory). For practical calculations, approximate short-range functionals are used. The spin-independent short-range local-density (srLDA) [24, 25] and generalized gradient approximations have been considered. In the latter case, a Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) type [26] of functional as proposed by Goll, Werner and Stoll, simply denoted srPBE, was used [27]. The μ parameter was set to the prescribed 0.4 *a.u.* value [23, 28] unless specified differently. All calculation were performed with a development version of the DALTON program package [29], using the scalar relativistic Douglas-Kroll-Hess Hamiltonian and the D_{2h} point group. ANO-RCC [30] basis sets were used for the three dimers, contracting the (21s15p10d6f4g2h) primitives to [7s6p4d3f2g], which is of QZP quality. A larger basis set was also tested for the zinc dimer and basis set superposition errors (BSSE) were removed using the counterpoise method. For the three systems, the ground state was described as a $^1\Sigma_g^+$ state. For analysis purposes, standard restricted Kohn-Sham-DFT calculations have been performed within the spin-independent local density (LDA)[31] and generalized gradient approximations. In the latter case, the PBE [32] functional was used. Both MCSCF and MCSCF-srDFT active spaces are (i) 14 electrons distributed among 12 orbitals ($4s3d$), which is denoted 14e/12o, for Mn_2 [15] (ii) 12 electrons distributed among 12 orbitals ($4s3d$), which is denoted 12e/12o, for Cr_2 [7] (iii) 4 electrons distributed among 10 orbitals ($4s4p5s$), which is denoted 4e/10o, for Zn_2 [5]. The strongly contracted versions of both NEVPT2 and NEVPT2-srDFT methods were used.

3. Results and discussion

3.1. Manganese dimer

The atomic ground state configuration of manganese is $4s^23d^5$ and the first excited state is $4s^13d^6$. For the dimer, in the ground state, the $4s$ orbitals are doubly occupied whereas $3d$ orbitals are singly occupied because of the anti-ferromagnetic coupling of the $3d$ orbitals, resulting in a weak van der Waals bonding. [6]. Thus, the manganese dimer is highly multireference and many wave function studies [6] using multiconfigurational method have been published [15, 33–38]. The choice of a proper active space was extensively discussed and it was concluded that a valence active space (14e/12o) is a good starting for MRPT calculations. Smaller $3d$ active spaces like 10a/10e have been tested by excluding the doubly occupied $4s$ orbitals [38]. These results are summarized in Tab. 1 (see details in section 2).

The van der Waals character of the manganese dimer is shown by the non-bonding character of the (14e/12o) MCSCF PEC with occupation number (ON) of the natural orbitals close to two or one as detailed in Tab. 2. The leading Slater determinant, at the equilibrium distance, R_e has weight of only 0.07. Therefore, the HF method can not be used (Tab. 1).

Convergence problems occur at the MCSCF level leading to discontinuities in PESCs because of the interchange of $4s$ and $4p_z$ orbitals in the active space. This can also be

Table 1: Equilibrium bond distances and dissociation energies obtained for the $^1\Sigma_g^+$ state of Mn_2 with standard and srDFT methods. When different μ values are considered, results are given in the form .../...

Method		R_e (Å)	D_e (mE_h)
Exp.		3.4 ^a , 3.8 ^b	3.66 ^b
RHF		1.501	1170.4
MCSCF 10e/10o		*	*
MCSCF 14e/12o		*	*
NEVPT2 10e/10o		3.571	5.530
NEVPT2 14e/12o		4.059	3.444
RKS-LDA		1.611	384.92
RKS-PBE		1.642	345.68
HF-srLDA	$\mu=0.4/4.0$	1.547/1.491	1055.5/1176.3
HF-srPBE	$\mu=0.4/4.0$	1.560/1.492	1043.4/1176.7
MCSCF-srLDA	$\mu=0.4/1.0$	1.610/1.631	276.01/146.49
	$\mu=2.0$	1.646	60.64
MCSCF-srPBE	$\mu=0.4/1.0$	1.627/1.639	267.16/149.75
NEVPT2-srLDA	$\mu=0.4/1.0$	1.612/1.637	285.82/196.91
	$\mu=2.0/4.0$	1.654/4.180	142.74/12.50
NEVPT2-srPBE	$\mu=0.4/1.0$	1.630/1.633	275.77/200.19
	$\mu=4.0$	4.183	11.03

* No minimum

^aRef. [39]

^bRef. [12]

avoided by a state average MCSCF calculations [34] or with a larger active space [40] including the $4p_z$ orbital. In this study, a norm extended optimization [41] was used with a small step size (value of 0.01) starting from the orbitals and the configuration interaction (CI) coefficients. We could thus perform state-specific MCSCF calculations without too large active space. This prevents too drastic change in the wave function during the optimization process which can lead to the discontinuity. The correct anti ferromagnetic behavior of the wavefunction is satisfied using this methodology.

The van der Waals interaction is described at the MRPT level. Most MRPT failed as detailed in Ref. [35], because of the state intruder problems [35]. On the other hand NEVPT2 [16] was reported to give good results [15]. An equilibrium distance of 3.7 to 3.8 Å and an interaction energy of 0.07-0.08 eV was found. With the slightly smaller basis set we used (7s6p4d3f,2g instead of 10s,9p,8d,6f,4g,2h), we find a bond distance of 4.0 Å and an interaction energy of 0.09 eV. Plots are detailed in Fig. 1.

Previous DFT calculations[1–4, 42–45], use only unrestricted DFT, because of the magnetic coupling between the $3d$ orbitals. Nevertheless, the $^1\Sigma_g^+$ state equilibrium distance is between 1.6 and 1.7 Å for standard functionals [1]. Usually in unrestricted KS-DFT calculations, the ground state is determined as a $^{11}\Pi_u$ state. Then, the equilibrium distance is 2.6 Å[1, 2, 4]. The $^1\Sigma_u^+$ gives results closer to the experiment but it is ferromagnetic [1].

Figure 1: Interaction energy curves of Mn_2 calculated for the $^1\Sigma_g^+$ state with standard and MCSCF-/NEVPT2-srDFT methods. In the latter case, results are shown for $\mu = 0.4$ and 4.0 a.u.

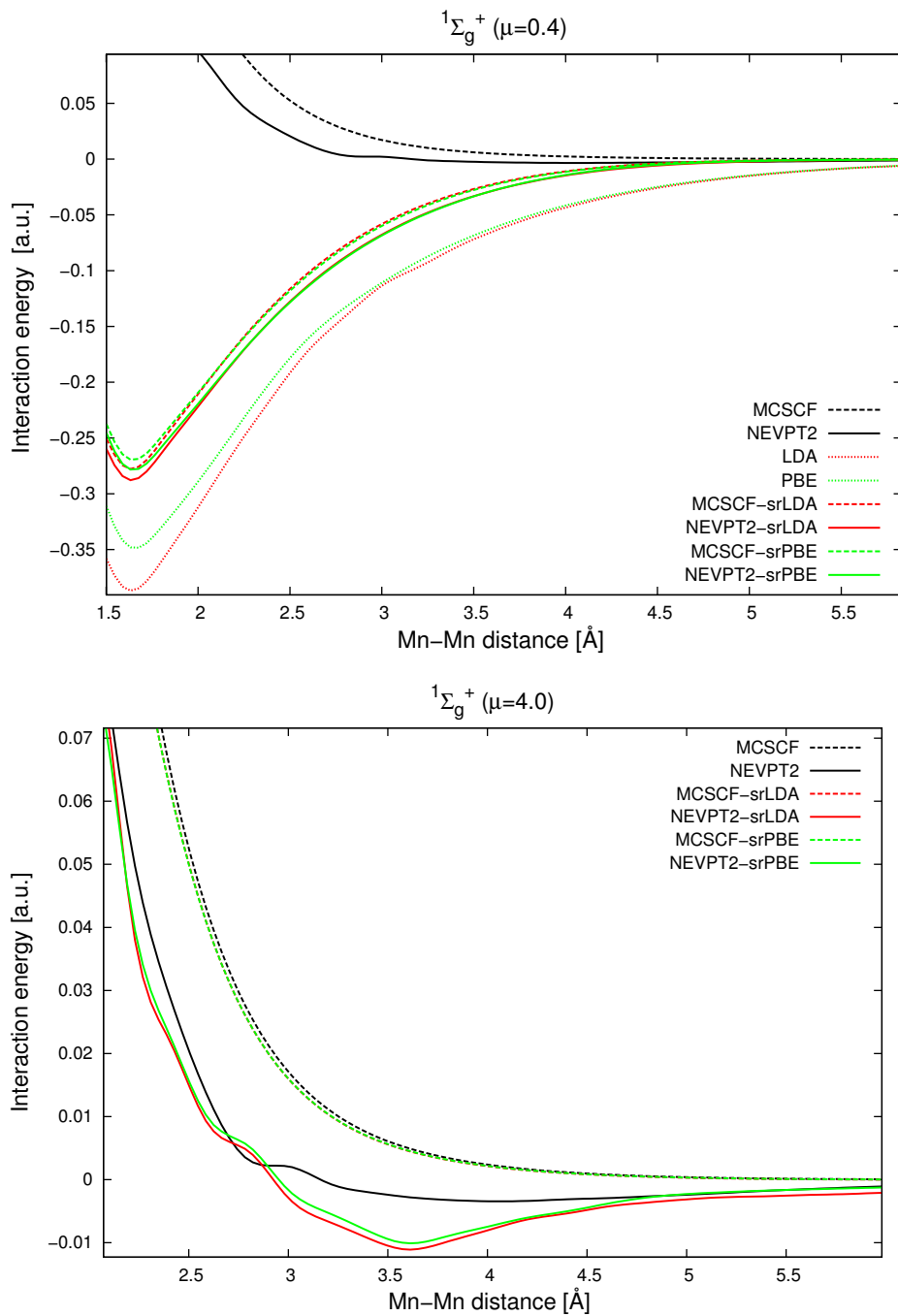


Table 2: MCSCF-srLDA natural orbital occupancies of Mn_2 computed for various μ values. Results obtained for a bond distance of 3.6 Å and in the dissociation limit are given in the form .../...; the "+" and "-" superscripts used for $\mu = 0$ and $\mu = 1.3$ a.u. refer to different starting wave functions (see Sec. 3.1).

μ	0^-	0^+	0.4	1.3^-	1.3^+	4.0	$+\infty$
$4s_\sigma$	2.00/2.00	2.00/2.00	1.80/1.00	1.57/1.00	2.00/2.00	2.00/2.00	2.00/2.00
$3d_{\sigma z^2}$	0.00/0.00	2.00/2.00	1.36/1.20	1.21/1.20	1.02/1.00	1.02/1.00	1.00/1.00
$3d_{\delta(x^2-y^2)}$	0.00/0.00	2.00/2.00	1.25/1.20	1.20/1.20	1.00/1.00	1.00/1.00	1.00/1.00
$3d_{\pi x}$	2.00/2.00	2.00/2.00	1.32/1.20	1.23/1.20	1.01/1.00	1.01/1.00	1.00/1.00
$3d_{\pi y}$	2.00/2.00	2.00/2.00	1.32/1.20	1.23/1.20	1.01/1.00	1.01/1.00	1.00/1.00
$3d_{\delta xy}$	2.00/2.00	2.00/2.00	1.25/1.20	1.20/1.20	1.00/1.00	1.00/1.00	1.00/1.00
$4s_\sigma^*$	0.00/0.00	0.00/0.71	0.21/1.00	0.43/1.00	2.00/2.00	2.00/2.00	2.00/2.00
$3d_{\sigma z^2}^*$	0.00/0.00	1.00/0.00	1.16/1.20	1.17/1.20	0.98/1.00	0.98/1.00	1.00/1.00
$3d_{\delta(x^2-y^2)}^*$	0.00/0.00	0.39/0.24	1.14/1.20	1.19/1.20	1.00/1.00	1.00/1.00	1.00/1.00
$3d_{\pi x}^*$	2.00/2.00	0.11/0.41	1.03/1.20	1.19/1.20	0.99/1.00	0.99/1.00	1.00/1.00
$3d_{\pi y}^*$	2.00/2.00	0.11/0.41	1.04/1.20	1.19/1.20	0.99/1.00	0.99/1.00	1.00/1.00
$3d_{\delta xy}^*$	2.00/2.00	0.39/0.24	1.14/1.20	1.19/1.20	1.00/1.00	1.00/1.00	1.00/1.00

Restricted KS-DFT completely over-binds in the Σ_g^+ state (results in Tab. 1). In a molecular orbitals picture, among the five d orbitals, at least three of them are bonding and two are anti-bonding. Moreover, we found the orbital occupation giving the lower energy to be 5 occupied and 1 unoccupied orbitals, leading to a too strong over-bonding (Fig. 1 and Tab. 1).

The conclusion of Furche and Perdew in [2] about DFT calculation on the manganese dimer is ; *DFT would not be a good choice for a thorough investigation of such a system, if our results are any indication.* The correct behavior of the NEVPT2 and the problem of the DFT, should make this system a good test case for a multiconfigurational srDFT method.

In previous work [46, 47], a prescription for the choice of the μ parameter that controls the range separation were given [46], based on two ideas: (i) μ should be small enough so that most of the short-range dynamical correlation is assigned to the short-range DFT part of the energy. (ii) μ should be large enough so that long-range (static and dynamical) correlation can be assigned, to the maximum possible extent, to the long-range interaction and thus treated at the WFT level. As a result, the optimal μ_{opt} parameter was defined in Ref. [46] as the largest μ value for which the srDFT wave function is well described by a single determinant in systems where long-range correlation effects are not significant. The numerical value 0.4 a.u. was thus obtained, based on the analysis of long-range correlation energies and natural orbital occupation numbers.

We perform in the following, a detailed analysis of the optimal range separation for Mn_2 , for describing the long-range interaction at the MCSCF level and the short-range interaction with srLDA and srPBE functionals. The long-range NEVPT2 treatment will be considered separately. In the $\mu \rightarrow \infty$ limit, the MCSCF-srDFT method reduces to the regular MCSCF model. When decreasing the μ parameter, the MCSCF-srDFT wave function and energy are obtained iteratively, using, as starting wave function, the

one converged for a larger μ value. The corresponding results are referred as MCSCF-srDFT(μ^+). Similarly, from $\mu = 0$, we computed the MCSCF-srDFT(μ^-) energy, where the MCSCF-srDFT wave function converged for a smaller μ value is used as starting wave function. As shown in Tab. 2, KS-DFT and MCSCF do not connect smoothly. Since the MCSCF-srDFT ($\mu = 0^+$) solution is multiconfigurational, meaning that the KS-DFT determinant is not recovered. Natural orbital occupancies are detailed in Tab. 2. Energy variation is detailed between $\mu = 4$ and 0 in Fig. 2 using srLDA and srPBE functionals.

In Tab. 2 in the $\mu = 0^-$ column, DFT orbital coefficient is the starting point when varying μ . Thus, it was impossible to connect smoothly DFT and WFT. During the optimization, the extra degree of freedom of MCSCF-srDFT compared with KS-DFT, namely the CI coefficients, give for $\mu = 0$ a multi configurational solution ($\mu = 0^+$) or a single determinant solution ($\mu = 0^-$) with an higher energy.

Studying curve of the natural orbital occupancies, as a function of μ allow us to investigate the problem.

In the exact theory, the fictitious long-range interacting and the real fully-interacting systems, have the same density. The former, is of course determined by the density matrix and therefore the occupancies of the natural orbitals. In this respect, we can consider the approximate MCSCF-srLDA and MCSCF-srPBE wave function to be incorrect. Let us now investigate the μ values for which the MCSCF-srDFT wave function would have occupancies similar to the regular MCSCF ones. Also, when we start from a MCSCF-srDFT wavefunction, around 0.8 the μ^+ curve drops, showing a change in the character of the wavefunction (Fig. 2). Looking at the occupation number of the natural orbitals, a depletion of the $4s$ shell is observed (Fig. 3).

The μ^- curve is slightly different as when starting from the MCSCF μ^+ . Around 3.6 there is a change in the character of the wave function. Between $\mu=0.8$ and 3.6, we converge to two different solutions with different occupation numbers if we either start from μ^- or μ^+ . The two curves are crossing at $\mu=1.3$. At this particular point, we obtain two degenerate MCSCF-srDFT wave functions. The characterization and analysis is shown in Tab. 2, $\mu=1.3$ column for the two different cases. The $1.3(\mu^+)$ point has a correct ground state atomic configuration $4s^23d^5$, whereas the other column, $1.3(\mu^-)$ corresponds to the first atomic excited state $4s^13d^6$. These configurations are obtained by calculation of the occupation numbers at dissociation for μ^+ and μ^- wave functions as detailed in Tab. 2. At $\mu = 0.4$ only one curve is obtained, but describing the wrong state.

When increasing μ for value higher than 3.6 (μ^+) and (μ^-) curves are identical. Analyzing the atomic configuration (Tab. 2), we see that at $\mu=4$, we find the same configuration as in MCSCF at the equilibrium and at the dissociation. To conclude this analysis, we can only describe correctly the system for very large values of μ . As discussed in the following, the error in the wavefunction observed for small μ values has a strong effect on PECs.

Plotting PECs show that for small value of μ , the short-range DFT potential dominates, driving the optimization to a minimum comparable with the DFT method (Fig. 1). For μ above 3.8, the behavior becomes more WFT like, because of the minor role of DFT (Fig. 1). Nevertheless, convergence problems occur because of the vicinity of the two states for this value of μ . Reliable PECs at $\mu = 4$ are hard to obtain as the two states are still very close in energy. For smaller values of μ we observe, the same overbinding

Figure 2: MCSCF-srLDA/srPBE total energies obtained for the $^1\Sigma_g^+$ state of Mn_2 , with a fixed bond distance of 3.6 Å, when varying the μ parameter. The "+" and "-" superscripts used for μ refer to different starting wave functions (see Sec. 3.1) [htbp]

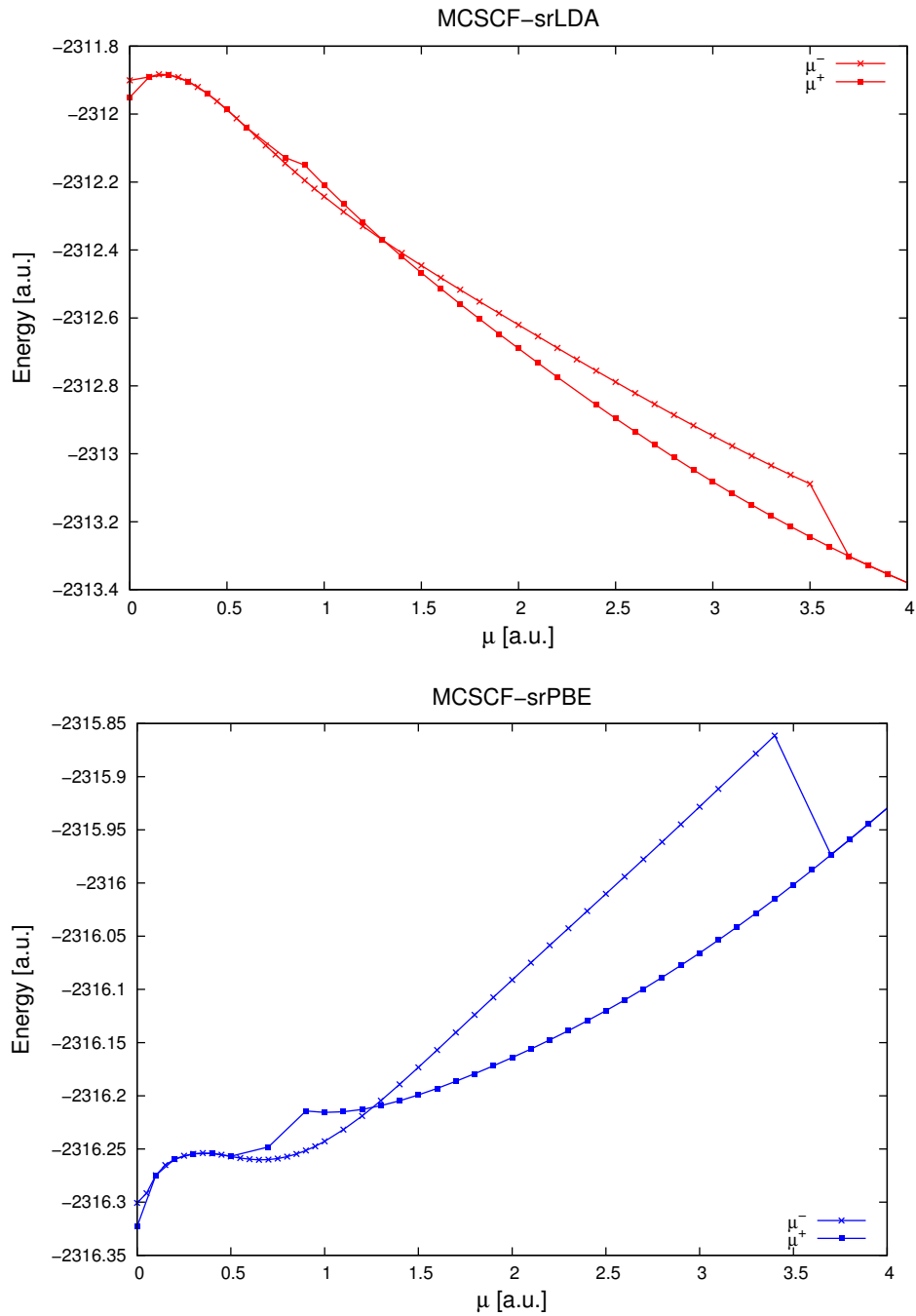
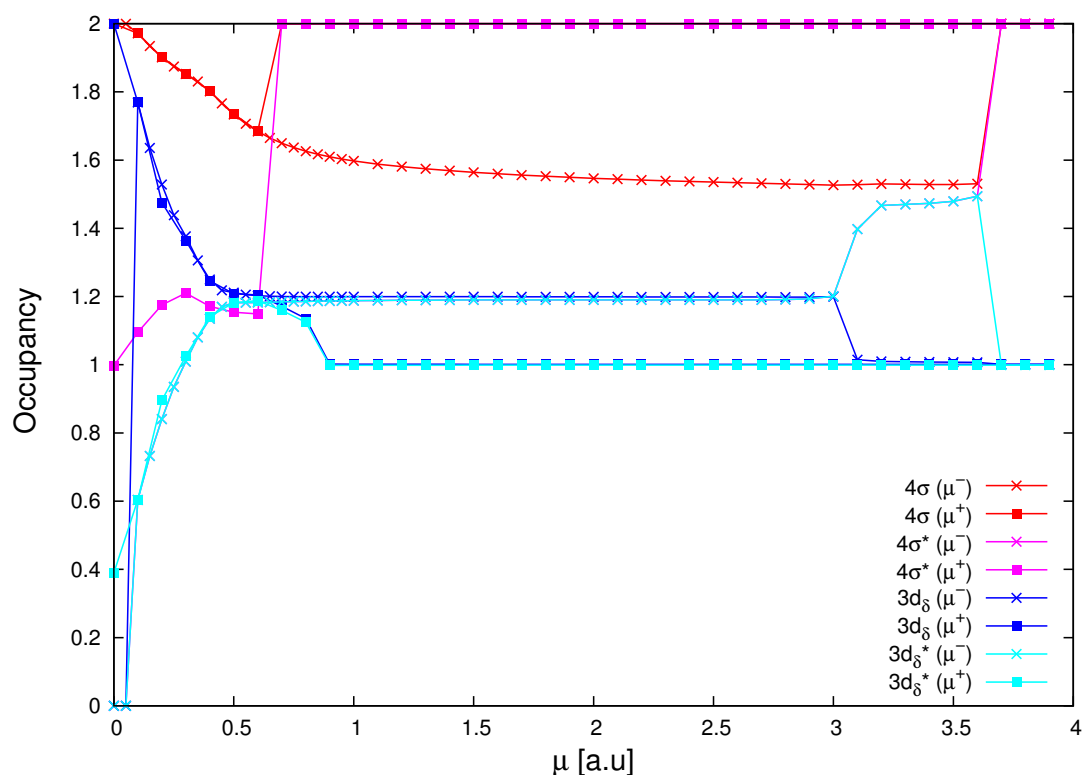


Figure 3: MCSCF-srLDA natural orbital occupancies obtained for the ${}^1\Sigma_g^+$ state of Mn_2 , with a fixed bond distance of 3.6 Å, when varying the μ parameter. The "+" and "-" superscripts used for μ refer to different starting wave functions (see Sec. 3.1).



than the one given by standard RKS-DFT calculations. HF-srDFT results are similar to those obtain at the HF level. The results obtained by the srDFT method are more on the side of the DFT results. The antiferromagnetic coupling is unsatisfactory described and the ground state is not correct. One interpretation is that the DFT ground state is wrong, thus exchange correlation potential is too much approximate. Thus, this potential is optimized at the same time than the wave-function, leading to the wrong solution (a pseudo excited state). Only for very large values of μ we obtain PECs with the correct atomic state.

3.2. Chromium dimer

Previous study include DFT [1–4, 45, 48] and WFT [7, 17, 49–52] study. The electronic structure for each atom at dissociation consists of 6 singly occupied orbitals (4s and 3d). These singly orbitals combine at the equilibrium distance to form a formally sextuple bound on the molecule.

Thus, monoreference method performed well for distance close to the equilibrium but over bind too strongly (Tab. 3). The equilibrium distance is qualitatively correctly described within the HF framework. The MP2 results are showing a minimum near the equilibrium but then is unreliable at medium to long distance (above 1.8 Å).

Table 3: Equilibrium bond distances and dissociation energies obtained for Cr₂ with standard and srDFT methods.

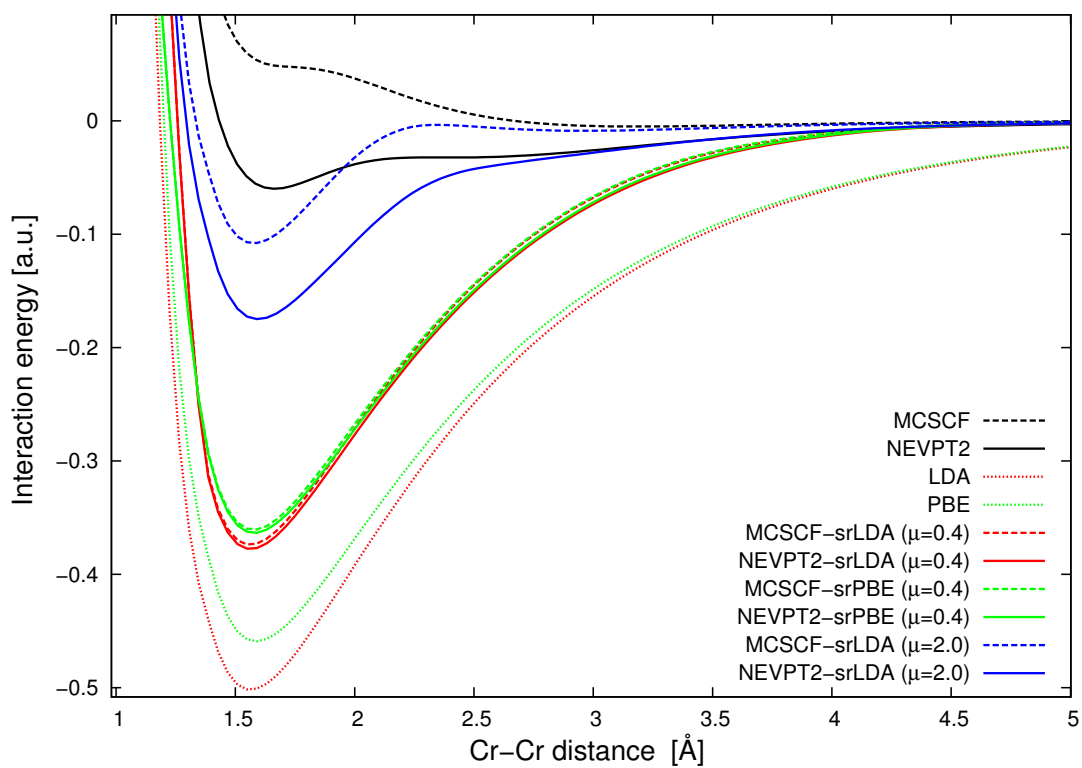
Method		R_e (Å)	D_e (mE _h)
Exp.		1.679 ^a	56.2±1.8 ^{b,c}
RHF		1.456	1424.8
MCSCF		3.19	4.9
NEVPT2		1.664	59.87
RKS-LDA		1.563	501.71
RKS-PBE		1.587	459.05
HF-srLDA/-srPBE	$\mu = 0.4$	1.502/1.513	1286.8/1272.36
MP2-srLDA/-srPBE	$\mu = 0.4$	1.670/1.641	-
MCSCF-srLDA/-srPBE	$\mu = 0.4$	1.561/1.576	363.88/360.61
	$\mu = 1.0$	1.572/1.574	230.21/232.57
MCSCF-srLDA	$\mu = 2.0$	1.576	107.89
NEVPT2-srLDA/-srPBE	$\mu = 0.4$	1.564/1.578	377.57/363.51
	$\mu = 1.0$	1.582/1.585	269.44/271.80
NEVPT2-srLDA	$\mu = 2.0$	1.595	174.87

^aRef. [13], ^bRef. [53], ^cRef. [54], Quantum MC.

In the MCSCF method, the dissociation is described qualitatively correctly but the bond equilibrium distance is too long with an equilibrium distance of 3.2 Å. Thus, the MSCSCF reflects this highly changing character wave function when dissociating the molecule, (Fig. 4). Better results have been obtained with MRPT[7, 51]. In NEVPT2, R_e equal 1.66 Å close to the experimental results.

Standard, RKS-DFT is also strongly over-bind as with Zn₂ and Mn₂ with bond lengths of 1.56 Å for LDA and 1.59 Å for PBE. In a unrestricted formalism the bond

Figure 4: Interaction energy curves of Cr_2 obtained with standard and MCSCF-/NEVPT2-srDFT methods. In the latter case, results are shown for $\mu = 0.4$ a.u. (with srLDA and srPBE functionals) and for $\mu = 4.0$ a.u. (with the srLDA functional).



length is between 1.5-1.7 Å and hybrid functional gave interaction energy closer to the experiment [1, 3, 4]. Unrestricted LDA still overbind [1] by a factor of two.

The chromium dimer is still a challenging problem for quantum chemistry because of the strength of the bound at the equilibrium and the open shell character of the atom at dissociation.

Range separated hybrid methods, give a good equilibrium distance but the interaction energy is five time to important for small value of μ (see Tab. 3), with a too short bond length (1.57 Å instead of 1.67 Å) . Increasing μ , gave more precise interaction energy , but tend too much towards WFT method for keeping the advantage of hybrid method. The functional dependency is low and results are the same for LDA and PBE. Problem of dropping wave function is observed for $\mu = 0.4$ at large interatomic distances (above 8.0 Å) because the chromium dimer becomes highly multiconfigurational at large distance. Increasing μ removes this singularity at long distances. This is shown by analyzing the natural orbitals occupation numbers (Tab. 4).

Table 4: MCSCF-srLDA ($\mu = 0.4$) natural orbital occupancies obtained for Cr₂ with bond distances equal to 1.68 and 3.0 Å, and in the dissociation limit. Comparison is made with MCSCF results ($\mu \rightarrow +\infty$ limit).

Cr-Cr (Å)	1.68		3.0		+∞	
μ	0.4	+∞	0.4	+∞	0.4	+∞
$4s_\sigma$	1.96	1.90	1.91	1.65	1.29	1.0
$3d_{\sigma z^2}$	1.94	1.78	1.62	1.07	0.94	1.0
$3d_{\delta(x^2-y^2)}$	1.91	1.60	1.51	1.01	0.94	1.0
$3d_{\pi_x}$	1.95	1.82	1.63	1.07	0.94	1.0
$3d_{\pi_y}$	1.95	1.82	1.63	1.07	0.94	1.0
$3d_{\delta_{xy}}$	1.91	1.60	1.51	1.02	0.94	1.0
$4s_\sigma^*$	0.041	0.10	0.098	0.35	1.29	1.0
$3d_{\sigma z^2}^*$	0.060	0.21	0.41	0.93	0.94	1.0
$3d_{\delta(x^2-y^2)}^*$	0.085	0.39	0.47	0.98	0.94	1.0
$3d_{\pi_x}^*$	0.046	0.18	0.37	0.93	0.94	1.0
$3d_{\pi_y}^*$	0.046	0.18	0.37	0.93	0.94	1.0
$3d_{\delta_{xy}}^*$	0.085	0.40	0.47	0.98	0.94	1.0

At the equilibrium distance, for $\mu = 0.4$ occupancies are different from 2 and reflect the same tendency as in standard MCSCF. Increasing the interatomic distance gives rise to another minimum where only the $4s$ orbitals are binding and the $3d$ are becoming singly occupied at the MCSCF level. For MCSCF-srDFT method, this depletion of the $3d$ shell is not large enough. At very large distances, close to the dissociation limit, the $4s$ orbitals are still not singly occupied for the MCSCF-srDFT method. Again, srDFT part seems to be the problem when the system becomes highly multiconfigurational, leading optimization to a wrong state. As in the manganese dimer case, the over-binding energy tends to diminish when increasing μ , (Fig. 4), and results are closer to the NEVPT2 reference curve. Finally, MCSCF-srDFT gave better results, with an interaction energy twice the experimental one but mainly due to error compensation.

3.3. Zinc dimer

Numerous articles have been published on the zinc dimer, involving DFT [4], WFT [5, 55–60] or Monte Carlo [61]. DFT is known to fail describing correctly dispersive interactions. In a molecular orbital view, there are as many bonding doubly occupied orbitals as non-bonding doubly occupied orbitals. The tight bound is known as a dispersive interaction. Thus, the HF PEC is non bonding (Tab. 5). When adding a second order perturbation (MP2) the PEC is characterized by a minimum at 3.71 Å. Increasing the basis set size to [9s8p7d5f1g] (mentioned as ANO-L) [5] contracted basis function reduce bond length to 3.61 Å. Nevertheless, increasing the basis set size to ANO-L does not change dramatically the results at the MP2 level. All tested post-HF methods are binding but the basis set superposition error (BSSE) is very strong for all these WFT based methods (MP2, NEVPT2, CCSD (Couple Cluster Single Double) and CCSD(T) (CCSD with perturbative triple).

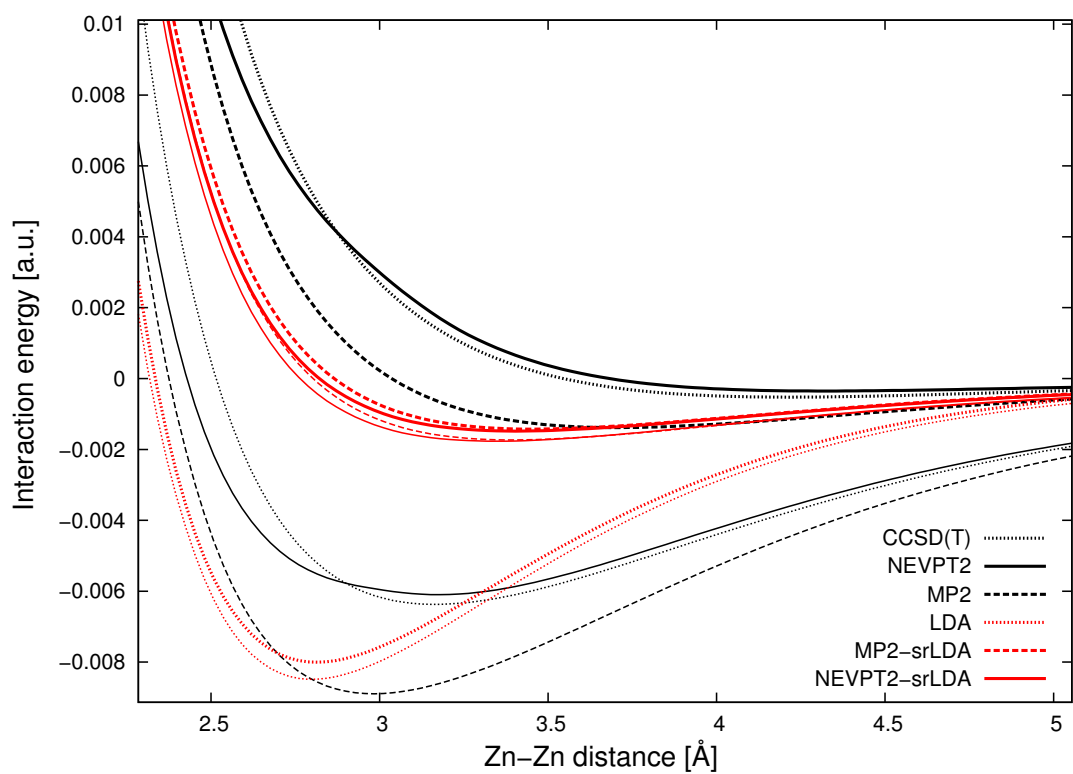
Table 5: BSSE-corrected equilibrium bond distances and dissociation energies obtained for Zn₂ with standard and srDFT ($\mu = 0.4$) methods, using the DKH Hamiltonian with the [7s6p4d3f2g] basis set (QZP quality). ANO-L results use a [9s8p7d5f1g] contraction when mention. Comparison is made with experimental and earlier theoretical results.

Method	R _e (Å)	D _e (mE _h)
Exp.	4.19 ^{a,b} , 4.62 ^c	1.10 ^a , 1.27 ^b
CBS/CCSD(T)+SO+ΔT [62]	3.826	1.03
CBS/CCSD(T)+SO+ΔCV [63]	3.847	1.03
NR-CCSD(T)/3d4s/ANO-S [5]	4.09	0.33
NR-CCSD(T)/3d4s/ANO-L [5]	3.96	1.10
DKH-CASPT2/3d4s/ANO-L [5]	3.77	1.25
CCSD(T) [56]	3.959	0.88
RHF	*	*
MP2	3.706	1.383
MP2/ANO-L	3.607	1.783
MCSCF	5.660	0.052
NEVPT2	4.325	0.352
NEVPT2 ^d	4.280	0.377
CCSD/CCSD(T)	4.540/4.220	0.306/0.525
CCSD(T) ^d	4.228	0.504
RKS-LDA/-PBE	2.813/3.173	8.005/2.434
HF-srLDA/-srPBE	*/*	*/*
MP2-srLDA/-srPBE	3.446/3.380	1.428/1.689
MP2-srLDA/-srPBE/ANO-L	3.425/3.350	1.609/1.887
MCSCF-srLDA/-srPBE	3.902/3.810	0.513/0.284
NEVPT2-srLDA/-srPBE	3.406/3.332	1.483/1.608
NEVPT2-srLDA/-srPBE ^d	3.412/3.338	1.462/1.602

* No minimum, ^aRef. [64], ^bRef. [65], ^cRef. [66], ^d 1s-3d orbitals were frozen.

Correcting for the BSSE in WFT based methods dramatically change the results by a factor of ten to one hundred in energy (Fig. 5), and result are then in the same order of the experimental data. Similarly, freezing the orbitals at the NEVPT2 or CCSD(T) level changes the results toward experimental data. Thus, with frozen orbitals the counterpoise correction becomes small. The MCSCF is very slightly binding (curve in Fig. 5).

Figure 5: Comparison of interaction energy curves obtained for Zn_2 with (thick lines) and without (thin lines) BSSE corrections using standard and MP2-/NEVPT2-srLDA ($\mu = 0.4$) methods.



The bond is very poorly described in the DFT framework, with a strong over binding (Fig. 5) as expected for LDA and GGA type functionals [8, 67]. Nevertheless, a small BSSE is observed. Unrestricted LDA performed better (2.8 Å [10]). Meta GGA and hybrid functional in a unrestricted formalism gave an equilibrium bond length of 3.2 Å [4, 10].

To conclude, monoreference perturbation theory performs very well as well as MRPT, but there is a strong BSSE for a reasonable basis-set (quadruple zeta).

Looking at srDFT results for the zinc dimer is more encouraging than for Mn₂ and Cr₂: the MCSCF-srDFT method, first gives an accurate curve at the level of the CCSD(T) one, but might not describe dispersion correctly. The BSSE for range separated method is very low for all functionals as in standard DFT, with small differences. Also, the dependency over the frozen orbitals is removed, as core orbitals are being handled by the DFT in the range-separated scheme. Both short range functionals gave similar results. Multiconfigurational perturbation theory does not improve significantly the results as compared to those obtained at the MP2 level. Range separated HF calculations give nearly a non bounding result, due to the non bounding character of the HF PEC. For range separated NEVPT2 and MP2, study of the curve in μ shows that around 0.4 there is a good separation between the part handled by DFT and the part which is handled in NEVPT2. PECs are good, with similar results, between, srLDA and srPBE short range functionals (Fig. 6).

Mono-reference and multireference perturbation theory are giving results that are very close but with rather too short bond lengths (3.3 Å). In both methods, the interaction energy is within the error bar. The BSSE is very small for all perturbative methods combined with srDFT compared with standard NEVPT2, CCSD(T) and MP2 methods. Increasing the basis set size, does not change dramatically the results (Fig. 7).

Frozen core orbitals dependency has nearly disappeared with the range separated methods, compared to standard methods. Occupation numbers of the atomic orbitals of the srDFT method follow the MCSCF one (Tab. 6).

Table 6: MCSCF-srLDA ($\mu = 0.4$) natural orbital occupancies obtained for Zn₂ with a bond distance of 4.0 Å, and in the dissociation limit. Comparison is made with MCSCF results ($\mu \rightarrow +\infty$ limit).

Zn-Zn (Å)	4.0		+∞	
μ	0.4	+∞	0.4	+∞
$4s_{\sigma}$	1.97	1.89	1.97	1.88
$4p_{\sigma_z}$	0.013	0.044	0.011	0.038
$4p_{\pi_x}$	0.011	0.039	0.011	0.038
$4p_{\pi_y}$	0.011	0.039	0.011	0.038
$4s_{\sigma}^*$	1.97	1.88	1.97	1.88
$4p_{\sigma_z}^*$	0.0084	0.029	0.011	0.038
$4p_{\pi_x}^*$	0.010	0.037	0.011	0.038
$4p_{\pi_y}^*$	0.010	0.037	0.011	0.038

Overall, basis set superposition error nearly disappears with a reasonable basis-set using range separated method.

Figure 6: Interaction energy curves of Zn_2 obtained with standard and MP2-/NEVPT2-srDFT methods using, in the latter case, $\mu = 0.4$ a.u.

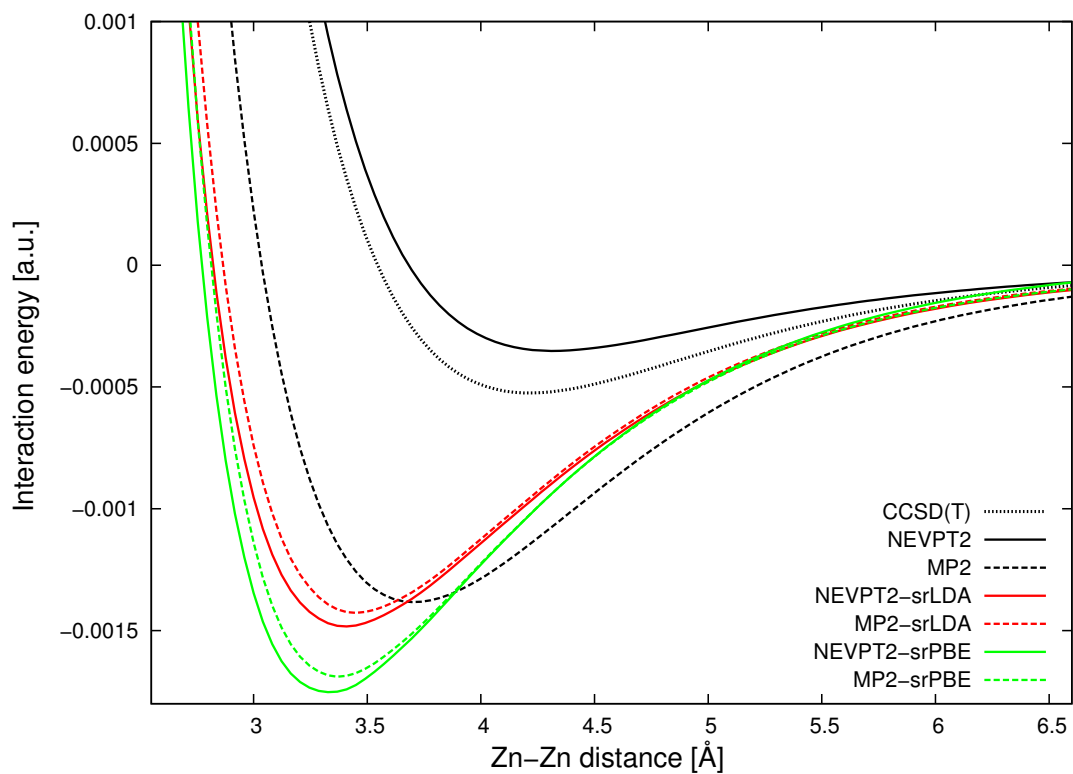
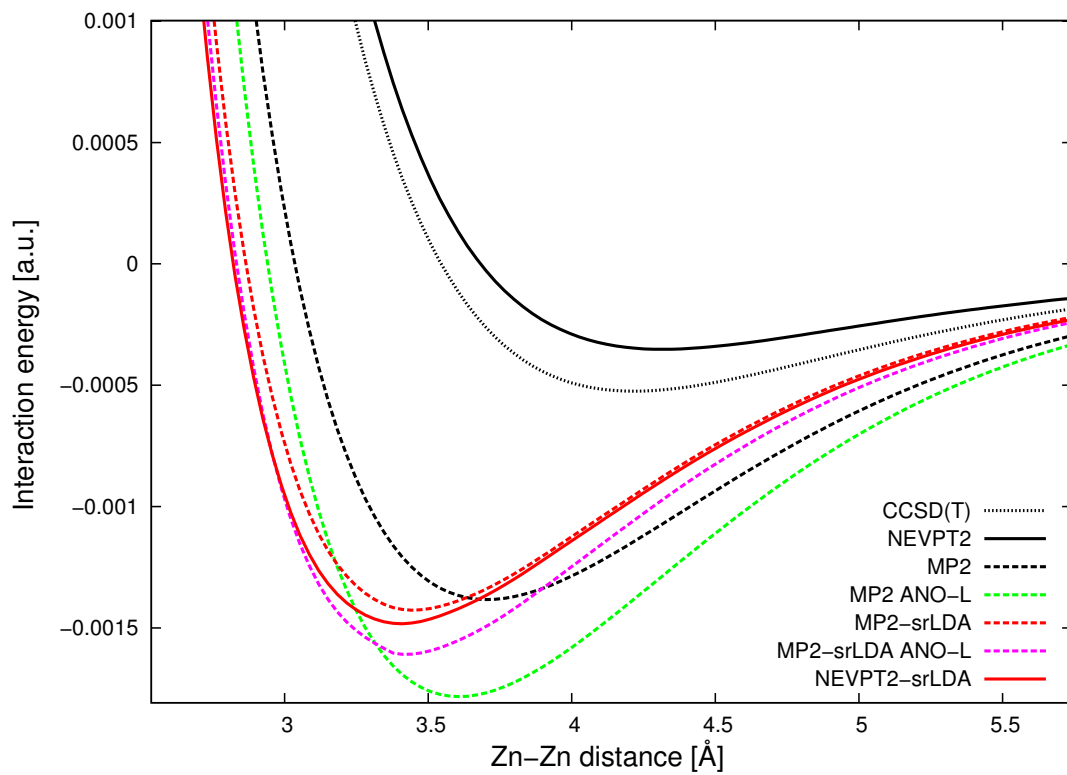


Figure 7: Comparison of basis set effect on the interaction energy curves for Zn_2 using standard and MP2-/NEVPT2-srLDA ($\mu = 0.4$) methods. Only MP2 and MP2-srDFT curves are calculated using a large ANO-L basis set.



4. Summary and Outlook

In the zinc dimer, with a dispersive interaction and no static correlation, the method performs very well and allows to increase the basis set convergence as in DFT. In the chromium case, the bond is qualitatively correctly described at the equilibrium distance but problems appear when dissociating. The short-range DFT part does not allow enough the wave function to become multiconfigurational. For the manganese dimer, the static correlation is too strong at the equilibrium and the approximate short range functional leads optimization toward the wrong electronic state.

When the wave function becomes strongly multiconfigurational it is clearly a problem for the MCSSCF/NEVPT2-srDFT methods. Static correlation is not correctly assigned to the MCSCF as expected. Development in the area of short range functional, especially with multiconfigurational exchange should give better results, especially on these problematic transition metal systems.

References

- [1] C. J. Barden, J. C. Rienstra-Kiracofe, H. F. S. III, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 690.
- [2] F. Furche, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 044103.
- [3] S. Yanagisawa, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 545.
- [4] G. L. Gutsev, C. W. Bauschlicher, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4755.
- [5] K. Ellingsen, T. Saue, C. Pouchan, O. Gropen, *Chem. Phys.* 311 (2005) 35.
- [6] R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* 135 (1964) A460.
- [7] K. Andersson, B. O. Roos, P. Å. Malmqvist, P. O. Widmark, *Chem. Phys. Lett.* 230 (1994) 391.
- [8] J. Pérez-Jordà, A. Becke, *Chem. Phys. Lett.* 233 (1995) 134.
- [9] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [10] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 5121.
- [11] C.-H. Su, P.-K. Liao, Y. Huang, S.-S. Liou, R. F. Brebrick, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 11.
- [12] A. Kant, S.-S. Lin, B. Strauss, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 1983.
- [13] V. Bondybey, J. English, *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 443.
- [14] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. Roos, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 1218.
- [15] C. Angeli, A. Cavallini, R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 244317.
- [16] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 10252.
- [17] B. Roos, K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.* 245 (1995) 215.
- [18] J. Toulouse, A. Savin, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 762 (2006) 147–150.
- [19] J. Toulouse, F. Colonna, A. Savin, *Phys. Rev. A* 70 (2004) 062505.
- [20] J. G. Ángyán, I. C. Gerber, A. Savin, J. Toulouse, *Phys. Rev. A* 72 (2005) 012510.
- [21] E. Fromager, H. J. Aa. Jensen, *Phys. Rev. A* 78 (2008) 022504.
- [22] J. K. Pedersen, Description of correlation and relativistic effects in calculations of molecular properties, Ph.D. thesis, University of Southern Denmark, 2004.
- [23] E. Fromager, J. Toulouse, H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 074111.
- [24] A. Savin, Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, Elsevier, Amsterdam, p. 327.
- [25] J. Toulouse, A. Savin, H. J. Flad, *Int. J. Quantum Chem.* 100 (2004) 1047.
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [27] E. Goll, H. J. Werner, H. Stoll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3917.
- [28] E. Fromager, F. Réal, P. Wählin, U. Wahlgren, H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 054107.
- [29] , Dalton2011, an *ab initio* electronic structure program. See <http://dirac.chem.sdu.dk/daltonprogram.org/>, 2011.
- [30] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 6575.
- [31] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [32] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207.
- [33] P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas, M. Horoi, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 014310.

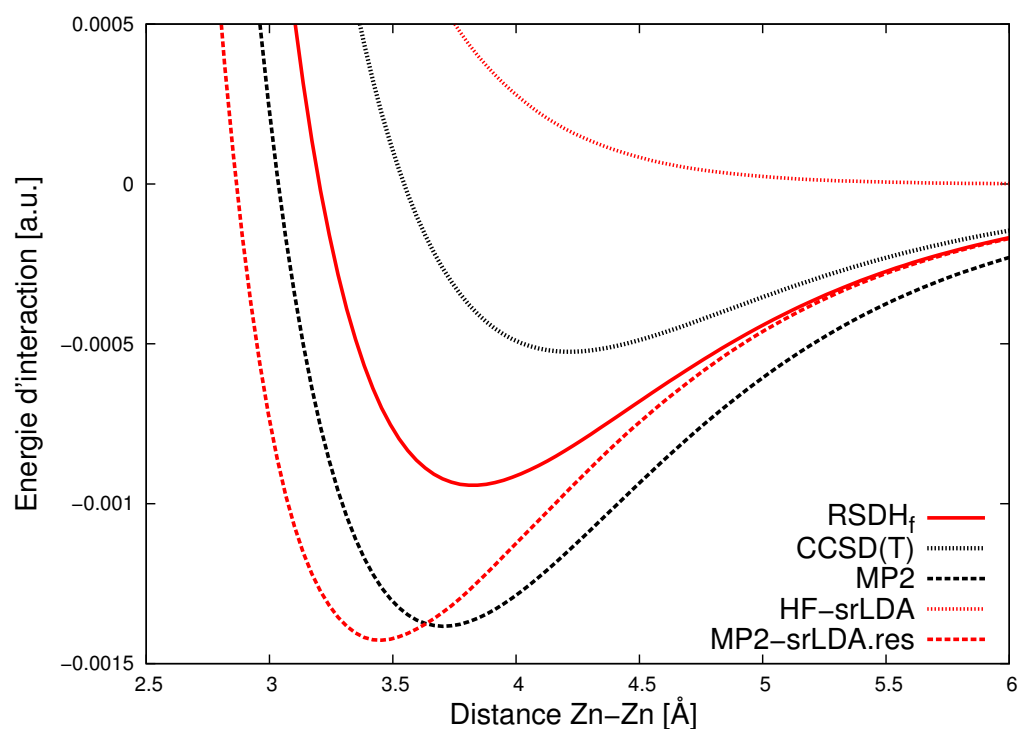
- [34] S. Yamamoto, H. Tatewaki, H. Moriyama, H. Nakano, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 124302.
- [35] C. Camacho, H. A. Witek, S. Yamamoto, *J. Comput. Chem.* 30 (2009) 468.
- [36] I. Negodaev, C. de Graaf, R. Caballol, *Chem. Phys. Lett.* 458 (2008) 290.
- [37] D. Tzeli, U. Miranda, I. G. Kaplan, A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 154310.
- [38] A. A. Buchachenko, G. Chalasinski, M. M. Szczesniak, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 024312.
- [39] A. D. Kirkwood, K. D. Bier, J. K. Thompson, T. L. Haslett, A. S. Huber, M. Moskovits, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2644.
- [40] C. Camacho, S. Yamamoto, H. A. Witek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 5128.
- [41] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, Chichester, p. 619.
- [42] D. Salahub, N. Baykara, *Surf. Sci.* 156, Part 2 (1985) 605.
- [43] S. Yamanaka, T. Ukai, K. Nakata, R. Takeda, M. Shoji, T. Kawakami, T. Takada, K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* 107 (2007) 3178.
- [44] J. Harris, R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 830.
- [45] N. Desmarais, F. A. Reuse, S. N. Khanna, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 5576.
- [46] E. Fromager, J. Toulouse, H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 074111.
- [47] E. Fromager, F. Real, P. Wahlin, U. Wahlgren, H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 054107.
- [48] N. Baykara, B. McMaster, D. Salahub, *Mol. Phys.* 52 (1984) 891.
- [49] H. Stoll, H.-J. Werner, *Mol. Phys.* 88 (1996) 793.
- [50] H. Dachsels, R. J. Harrison, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 152.
- [51] C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 9138.
- [52] B. Roos, A. Borin, L. Gagliardi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1469.
- [53] B. Simard, M.-A. Lebeault-Dorget, A. Marijnissen, J. J. ter Meulen, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 9668.
- [54] K. Hongo, R. Maezono, *Int. J. Quantum Chem.* 112 (2012) 1243.
- [55] C. F. Bender, T. N. Rescigno, H. F. Schaefer III, A. E. Orel, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 1122.
- [56] M. Yu, M. Dolg, *Chem. Phys. Lett.* 273 (1997) 329.
- [57] V. Lukeš, M. Ilčin, V. Laurinc, S. Biskupič, *Chem. Phys. Lett.* 424 (2006) 199.
- [58] K. Patkowski, R. Podeszwa, K. Szalewicz, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 12822.
- [59] N. Bera, A. Das, *Chem. Phys. Lett.* 437 (2007) 257.
- [60] L. Bučinský, S. Biskupič, M. Ilčin, V. Lukeš, V. Laurinc, *J. Comput. Chem.* 30 (2009) 65.
- [61] F. Schautz, H.-J. Flad, M. Dolg, *Theor. Chim. Acta* 99 (1998) 231.
- [62] E. Pahl, D. Figgen, A. Borschevsky, K. Peterson, P. Schwerdtfeger, *Theor. Chem. Acc.* 129 (2011) 651.
- [63] K. A. Peterson, C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* 114 (2005) 283.
- [64] M. Strojceki, M. Ruszczak, M. Krosnicki, M. Lukomski, J. Koperski, *Chem. Phys.* 327 (2006) 229.
- [65] M. Czajkowski, J. Koperski, *Spectrochim. Acta A* 55 (1999) 2221.
- [66] S. Ceccherini, M. Moraldi, *Chem. Phys. Lett.* 337 (2001) 386.
- [67] S. Kristyán, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* 229 (1994) 175.

8.2 La méthode RSDHf testée sur le dimère de zinc

L'étude sur les métaux de transition aboutit au constat de l'échec de la description pour le dimère de manganèse. En effet, la fonctionnelle d'échange corrélation de courte portée de type LDA ou GGA donne pour l'état fondamental une configuration électronique incorrecte. Une approche NEVPT2-srDFT faisant appel à un échange de courte portée multi-déterminantal [16] où seule la corrélation de courte portée (la répulsion bi-électronique) est décrite en DFT est proposée comme une voie d'amélioration. Cette méthode serait une extension multi-référence de la méthode RSDHf. A noter que l'énergie serait alors en principe, améliorée mais pas la fonction d'onde qui reste celle optimisée au niveau MCSCF-srDFT. Une fonction d'onde adaptée à l'échange exact de courte portée multi-déterminantal peut en revanche être obtenue par une méthode de type OEP (Optimized Effective Potential) [17].

Une approche intermédiaire RSDHf a été testée sur le zinc. Les détails du calcul sont similaires au travail précédent. La correction de l'erreur de superposition de base a été prise en compte. Lors de cette étude, la base employée dans le calcul sur le dimère de zinc (7s6p4d3f2g) s'est révélée trop concise pour décrire la dispersion dans ce dimère comme reporté par ([18]). Des fonctions de base ont été ajoutées pour atteindre la contraction 9s8p7d5f1g notée ANO-L. Ensuite, des tests corrigés de l'erreur de superposition de base ont été effectués au niveau MP2, MP2-srLDA et RSDHf. Les données obtenues sont présentées : Fig. 8.1 et Tab. 8.1. Les courbes d'énergie potentielle montrent une amélioration de l'énergie d'interaction ($D_e = 0.943 \text{ mE}_h$) et de la distance d'équilibre ($R_e = 3.825 \text{ \AA}$) par rapport à la méthode MP2-srDFT ($D_e = 1.428 \text{ mE}_h$, $R_e = 3.446 \text{ \AA}$). La courbe RSDHf se rapproche de la courbe de référence Coupled-Cluster ($D_e = 4.220 \text{ mE}_h$, $R_e = 0.525 \text{ \AA}$) et est très proche des valeurs expérimentales $D_e = 2.06 \text{ mE}_h$, $R_e = 4.0 \text{ \AA}$ [19]. Les résultats sont également comparés aux calculs de référence les plus récents [20] et montrent des résultats encourageants pour la méthode RSDHf. Les effets dus à l'augmentation de la base sont relativement faibles sur la distance d'équilibre mais plus

FIGURE 8.1 – La méthode RSDHf testée sur le dimère de zinc



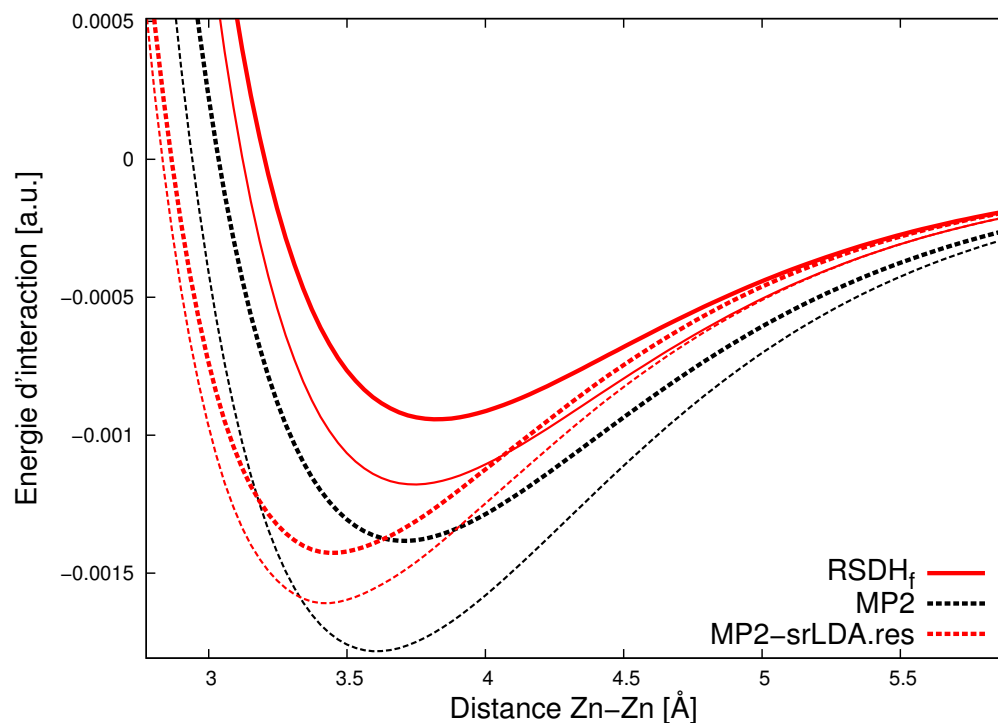
importants sur l'énergie d'interaction. Cette correction à l'énergie est possible car la fonction d'onde d'ordre zéro est correcte. Dans le cas des dimères de chrome ou de manganèse la fonction d'onde obtenue est incorrecte et corriger l'énergie n'est plus suffisant.

TABLE 8.1 – Constantes physiques calculées pour le dimère de zinc. La fonctionnelle employée est LDA, la valeur de séparation est de $\mu=0.4$. Dans les cas des méthodes RSDHf, MP2 et MP2-srDFT, une base de type ANO-L a été testée (valeurs entre [])

Méthode	R_e (Å)	D_e mE $_h$
Exp.	4.19[19],4.0[19],4.6[21]	1.28[22], 2.06[19]
DFT (LDA)	2.813	8.005
HF-srDFT	-	-
MP2	3.706[3.607]	1.383[1.783]
MP2-srDFT	3.446[3.425]	1.428[1.609]
RSDH $_f$	3.825[3.744]	0.943[1.179]
CCSD(T)	4.220	0.525
CCSCD(T) [20]	3.826	1.036

Un article est en cours de préparation sur cette nouvelle méthode [23].

FIGURE 8.2 – Comparaison entre la base employée initialement et une base de type ANO-L sur le dimère de zinc. Les courbes en trait fin ont été calculées avec la base ANO-L. Les courbes en trait épais ont été calculées avec la base standard.



8.3 Correction par des coefficients C_6

Une autre approche pour décrire correctement la dispersion en DFT fait appel à des coefficients de correction à l'énergie. Partant du constat que l'interaction dipôle-dipôle induit est totalement absente des fonctionnelles standards, il a été proposé d'introduire cette correction (voir eq. 6.32). Le but de cet article n'est pas de discuter de la fonction d'amortissement qui permet d'annuler l'interaction à courte distance. Il s'agit de montrer l'importance des effets relativistes scalaires et du couplage spin-orbite sur toutes les paires AB ou A et B représentent tous les atomes à couches fermées du tableau périodique. En effet, les corrections de dispersion notamment proposées par S. Grimme [24–26] sont rapidement devenues très populaires¹ pour introduire les effets de dispersion pour les fonctionnelles les plus courantes.

Dans la version la plus récente de DFT-D [26], les effets relativistes sont introduits au travers de pseudo-potentiels à partir du Rubidium ($Z > 37$). Notre étude permet de quantifier la modification du coefficient C_6 induite par la prise en compte des effets relativistes scalaire et spin-orbite et d'estimer la nécessité de les prendre en compte dans les systèmes comportant des atomes lourds. De plus, des estimations quant à la valeur du coefficient C_6 ont été effectuées pour des éléments hyper lourds comme l'élément Uuo ($Z=118$). Les données sur la valeur du coefficient C_6 de toutes les paires d'atomes couches fermées du tableau périodique, sont disponibles en annexe.

1. Le nombre de citation pour la dernière version paru en 2010 [25] est de 1592 au 31 Juillet 2012 selon Scopus

SPECIAL ISSUE IN HONOUR OF PETER TAYLOR

Atomic C_6 dispersion coefficients: a four-component relativistic Kohn–Sham study

David Sulzer^a, Patrick Norman^b and Trond Saue^{c*}

^aLaboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie (UMR 7177), CNRS/Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France; ^bDepartment of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, Linköping SE-581 83, Sweden; ^cLaboratoire de Chimie et Physique Quantique (UMR 5626), CNRS/Université de Toulouse 3 (Paul Sabatier), 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

(Received 10 April 2012; final version received 30 June 2012)

We present C_6 homo- and heteroatomic dispersion coefficients for all closed-shell atoms of the periodic table based on dipole–dipole polarizabilities at imaginary frequencies calculated using our recent extension of the complex polarization propagator approach to the four-component relativistic Kohn–Sham approach. Lack of proper reference data bars definite conclusions as to which density functional shows the overall best performance, and we therefore call for state-of-the-art wave function-based correlated calculations of dispersion coefficients. Scalar relativistic effects are significant already for elements as light as zinc, whereas spin–orbit effects must be taken into account only for very heavy elements.

Keywords: van der Waals interaction; C_6 dispersion coefficient; relativistic effects; density functional theory

1. Introduction

Ever since the early work of van der Waals (vdW) in the 1870s, it has been recognized that long-range attractive forces exist between atoms and molecules, and, within the framework of quantum mechanics, London provided an explanation for these dispersion interactions as due to the correlated motions of electrons [1]. There exist a sizeable number of books, old as well as recent, and obviously a great many papers on the topic of non-covalent interactions that illustrate various aspects of their significance in nature [2–7]. In molecular physics, the important role of vdW interactions makes it imperative to account for them in studies of e.g. surface adsorption, molecular dynamics, and π -stacking – the latter topic being recently addressed in a special issue edited by Hobza [8].

The vast majority of theoretical work that from first principles addresses applications in any of the mentioned research fields is based on the use of Kohn–Sham Density Functional Theory (DFT). However, any approximate exchange–correlation functional based on a local *ansatz* can not correctly account for dispersion interactions between non-overlapping densities [9–11]. Interestingly, though, we recently demonstrated a sensitivity of K-edge X-ray absorption spectroscopy, simulated by time-dependent DFT, to π -stacking, even at distances for which the overlap between monomer densities was essentially zero [12].

We attribute this to a weak exciton coupling mediated by overlapping virtual orbitals. If, on the other hand, the geometry of a noncovalently bonded molecular complex is to be determined, then an adequate description of the dispersion interaction energy is required, which enforces a pragmatic re-parameterization of the standard approximate functionals. There exist different strategies for this work. With the addition of a nonlocal, two-particle, correlation kernel to the exchange–correlation kernel the dispersion energy can be defined and retrieved [13,14], but the contribution is typically added in a non-self-consistent manner which hampers the evaluation of gradients. Highly parameterized functionals have been proposed [15–17] but, although improved for medium-range interactions, the long-range interaction energy vanishes also for these functionals. Based on the locality of the polarizability, the dispersion energy can be treated as an atom pairwise additive term in the functional [18–23]. The successful and widespread dispersion corrections by Grimme and co-workers (DFT-D) does not inflict any changes in the electron density since it is an attractive potential parametrized solely by atomic positions, atomic dispersion coefficients, and cutoff radii [24].

The dispersion coefficients of predominant importance are the electric-dipole–electric-dipole C_6 coefficients and, in Grimme’s work, these are obtained by

*Corresponding author. Email: trond.sau@irsamc.ups-tlse.fr

means of first-principles calculations of the polarizability entering the Casimir–Polder expression [25]

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \bar{\alpha}^A(i\omega) \bar{\alpha}^B(i\omega) d\omega. \quad (1)$$

Here and in the following we employ SI-based atomic units. In the above expression $\bar{\alpha}^A(i\omega)$ is the isotropic polarizability of system A evaluated for an imaginary angular frequency $i\omega$. At this point it is worthwhile to quote A.J. Stone [2]: ‘The concept of ‘polarizability at imaginary frequency’ is physically very bizarre. It can be thought of as describing the response to an exponentially increasing electric field, but this is stretching physical interpretation to perhaps unreasonable limits, and it is better to view it merely as a mathematical construct’.

In a series of papers [26–29], it has been demonstrated how the dipole–dipole polarizability at imaginary frequencies can be effectively determined for atomic up to large molecular systems by means of the complex polarization propagator (CPP) approach [30,31]. What we will contribute in the present work is an extension of our approach as to include an electronic structure theory that makes proper account of relativistic effects. Our contribution will be based on complex linear response theory in the four-component non-collinear DFT approximation [32]. Specifically, we determine polarizabilities and C_6 dispersion coefficients for elements with a closed-shell ground state electronic configuration.

2. Computational details

All calculations reported in this work have been carried out with a development version of the DIRAC program [33] using Kohn–Sham DFT with the GGA functional PBE [34], the long-range corrected hybrid functional CAMB3LYP [35], as well as the hybrid functionals B3LYP [36,37], PBE0 [38] and PBE38 [22]. The latter functional is a modification of the PBE0 functional, obtained by increasing the amount of exact exchange from 1/4 to 3/8 and employed by Grimme *et al.* [22] for the calculation of dispersion coefficients. Unless otherwise stated the calculations are based on the four-component Dirac–Coulomb (DC) Hamiltonian using a Gaussian model for the nuclear charge distribution [39], but we have also investigated scalar relativistic and spin–orbit effects by calculations based on the non-relativistic Lévy–Leblond Hamiltonian and the DC Hamiltonian in spin–orbit free form (sfDC), as described in [40]. In the four-component relativistic property calculations the rotations between occupied positive-energy and virtual negative-energy orbitals

were suppressed since their effect has been found to be negligible for polarizabilities [41]. We have employed the special-purpose uncontracted Gaussian basis sets of augmented triple zeta quality employed by Bast *et al.* [42] for the calculation of atomic dipole polarizabilities at real frequencies, adding new bases for the superheavy elements 112 (Copernicium) and 118 (Ununoctium) to the set. The C_6 dispersion coefficients were calculated according to Equation (1) using the 12-point Gauss–Legendre quadrature scheme detailed in [32].

3. Results and discussion

Homoatomic C_6 dispersion coefficients calculated at the four-component relativistic DFT level are given in Table 1. Heteroatomic C_6 dispersion coefficients are provided as supplementary material. In Table 1 we have also compiled a selection of literature values. We have only been able to find a very limited set of C_6 values derived from experiment [47–49,55,65]. Most literature values listed have therefore been calculated by a variety of methods, including DFT [45,67], many-body perturbation theory [44,52,58,61,62], Coupled Cluster(CC) [46,51,56,59,63,64,66] and Configuration Interaction (CI) [43]. A consistent set of reference values is sorely missing, and it is therefore difficult to provide an overall assessment of the performance of the various DFT functionals employed in this study.

Starting from the GGA functional PBE we see that introducing 25% exact exchange to give the hybrid PBE0 functional leads to an increase of about 4% for the C_6^{AA} coefficients for the group 2 elements, whereas a decrease, with much larger spread, is observed for the group 18 elements. The deviation between PBE and PBE0 is particularly large for the neon atom; the CCSD value of $6.37 E_h a_0^6$ reported by Jaszunski *et al.* [59] indicates a severe overestimation by the former functional. The relative performance of PBE0 and PBE38, the latter with exact exchange augmented to 0.375, is not uniform, but stays within an interval of 3%, with the exception of the palladium atom. The listed experimental data suggest that PBE38 overestimates the C_6^{AA} coefficient for calcium and strontium, whereas the homoatomic C_6 coefficients for rare gases derived by Kumar and Meath [60] from dipole oscillator strength distributions clearly favours PBE38 over PBE0. This clearly demonstrates that one should be careful about drawing conclusions about the performance of DFT functionals based on results obtained for a single group of the periodic table, as already pointed out in a previous study on dipole polarizabilities at real frequencies [42]. There is a rather significant difference in performance for the group 2

Table 1. Calculated homoatomic dispersion coefficients C_6^{AA} (in $E_h a_0^6$) for various density functionals compared to a selection of literature values.

	PBE	PBE38	PBE0	B3LYP	CAMB3LYP	Literature values
Be	252.94	251.75	251.19	252.1	250.32	212.5 [43], 214(3) [44], 227 [45], 207.4 [46]
Mg	648.55	684.78	675.29	631.51	626.13	627(12) [44], 626 [45], 683(35) ^a [47], 647.8 [46]
Ca	2166.58	2344.53	2284.86	2053.48	2085.69	2081(68) ^a [48], 2179 ^a [49], 2141(41)[50],2121(35) [44], 2151.4 [51], 2163 [45], 2042.0 [46], 2279.0[52], 2325[53],2189[54]
Sr	3187.37	3414.37	3318.37	2960.1	3024.13	3103(7) [44], 3164.3 ^a [55], 3175 [45], 3212.3[46], 3142[56]
Ba	5300.01	5693.24	5505.76	4843.31	5017.38	5160 [44]
Ra	4908.43	5272.25	5107.9	4513.41	4589.2	
Zn	287.39	313.06	300.25	279.15	282.72	284 [45]
Cd	440.63	477.27	459.29	430.7	441.63	417.4 [51]
Hg	351.18	363.48	355.81	347.56	355.26	392(4) [57], 293 [58]
Cn	338.57	332.67	334.19	336.48	338.46	
Pd	194.07	180.37	193.46	201.26	190.04	
He	1.64	1.56	1.61	1.62	1.65	1.21 [51], 1.42 [45], 1.43 [62], 1.46 [59]
Ne	7.45	6.43	6.73	6.92	6.91	6.383 ^a [60], 6.20 [45], 6.55 [61], 6.54 [62], 6.37 [59]
Ar	67.22	64.94	66.46	68.18	67.35	64.30 ^a [60], 64.2 [45], 64.54 [61], 64.80 [62], 64.87 [59]
Kr	135.18	130.64	133.76	137.08	134.47	129.6 ^a [60], 130 [45], 135.08 [61], 130.1 [62], 131.79 [59]
Xe	295.8	287.36	293.54	300.09	292.64	285.9 ^a [60], 288.5 [63], 302.29 [61], 288.4 [62]
Rn	448.99	436.63	446.97	456.22	443.19	420.6 [63], 406.1 [62]
Uuo	893.62	852.48	865.66	867.99	849.01	
Yb	1910.66	2213.78	2109.00	1846.26	— ^b	2085[64],2300(250) ^a [65],2568[66],2292[67],1932(30) ^a [68]

Notes: ^aFrom spectroscopic observations.^bNot reported; triplet-like instability observed during calculation.

elements between PBE0 and B3LYP. Unfortunately the reference data does not allow us to resolve which of these functionals have the overall best performance. We also note that introducing long-range corrections through the CAMB3LYP functional modifies the B3LYP results to within about 3%, again with an exception for the palladium atom. Finally, we note that our calculated C_6^{AA} coefficient for the mercury atom supports the recent value of 392(4) $E_h a_0^6$ estimated by Tang and Toennies [57] from spectroscopic data over the older MP2 value of 293 $E_h a_0^6$ reported by Kunz *et al.* [58].

In Table 2 we present homoatomic C_6 coefficients obtained with the PBE38 functional and different Hamiltonians along with corresponding values reported by Grimme and co-workers [22]. Starting from our non-relativistic values, we observe that neither scalar relativistic nor spin-orbit effects are monotonically increasing as a function of nuclear charge, but do become more important as one descends a given column of the periodic table. In group 2, scalar relativistic effects scale approximately as $Z^{3.2}$ and become significant from strontium (7%) and onwards. We observe approximately the same scaling in group 18, but with a smaller prefactor, such that the scalar relativistic effect for xenon is reasonably small (1%) and increases to only 4% for radon. In group 12,

Table 2. Homoatomic dispersion coefficients C_6^{AA} (in $E_h a_0^6$) calculated using the PBE38 functional and various Hamiltonians: Dirac-Coulomb (DC), spin-orbit free DC (sfDC) as well as non-relativistic Lévy-Leblond (NR), with comparison to values given by Grimme and co-workers [69]. Note that there are slight deviations of the latter values to those appearing in table II of Ref. [22] due to the use of different basis sets.

PBE38	DC	sfDC	NR	Ref. [69]
Be	251.75	251.75	251.98	257.49
Mg	684.78	684.78	690.33	683.38
Ca	2344.53	2344.58	2391.93	2352.69
Sr	3414.37	3415.53	3674.32	3381.37
Ba	5693.24	5704.45	6711.67	5726.99
Ra	5272.25	5369.85	8862.44	5305.44
Zn	313.06	313.10	341.18	340.52
Cd	477.27	477.56	596.01	468.19
Hg	363.48	364.50	679.38	362.08
Cn	332.67	332.00	1050.96	
Pd	180.37	179.97	165.51	608.50
He	1.56	1.56	1.56	1.56
Ne	6.43	6.43	6.42	6.29
Ar	64.94	64.93	64.79	64.65
Kr	130.64	130.42	130.61	130.4
Xe	287.36	285.23	288.25	290.22
Rn	436.63	411.84	429.11	412.83
Uuo	852.48	638.69	680.18	
Yb	2213.78	2228.66	3243.92	2390.12

Table 3. Polarizabilities (in $e^2 a_0^2/E_h$) at imaginary frequencies (in E_h/\hbar) for the radon atom using the PBE38 functional and various Hamiltonians: Dirac-Coulomb (DC), spin-orbit free DC (sfDC) as well as non-relativistic Lévy-Leblond (NR). Also indicated are the contributions for each angular frequency to the C_6^{AA} coefficient calculated by numerical integration.

Frequency ω	Polarizability			C_6^{AA} contributions		
	DC	sfDC	NR	DC	sfDC	NR
0.0000	35.8721	33.6164	34.4543	0.00	0.00	0.00
0.0028	35.8701	33.6149	34.4529	8.86	7.78	8.17
0.0151	35.8148	33.5727	34.4113	21.68	19.05	20.01
0.0390	35.4955	33.3283	34.1701	36.89	32.52	34.19
0.0780	34.4328	32.5032	33.3523	54.78	48.81	51.39
0.1387	31.8232	30.4054	31.2503	72.41	66.10	69.83
0.2332	26.8870	26.1872	26.9423	81.50	77.32	81.84
0.3859	19.7971	19.6652	20.1463	73.11	72.14	75.72
0.6491	12.1734	12.2272	12.3506	49.61	50.05	51.06
1.1539	6.0895	6.1206	6.0542	25.35	25.61	25.05
2.3076	2.4161	2.4195	2.3585	10.11	10.14	9.64
5.9576	0.5826	0.5819	0.5675	2.26	2.26	2.15
32.2391	0.0294	0.0293	0.0294	0.07	0.07	0.07

on the other hand, scalar relativistic effects are important already for zinc (8%) and increases dramatically to copernicium (68%) with a scaling of approximately $Z^{2.4}$. Spin-orbit effects have a steeper scaling of about $Z^{3.2}$ within groups 2 and 18, but with a significantly lower prefactor than for scalar relativistic effects, and are accordingly significant only for radon (6%) and eka-radon (33%).

The scalar relativistic effect globally leads to smaller dispersion coefficients, which can be understood from the connection between polarizabilities and atomic volume combined with the scalar-relativistic contraction of s and p orbitals. An exception is the C_6 coefficient for palladium which increases due to scalar relativity, but this can be understood from the relativistic expansion of the valence $5d$ orbitals. Spin-orbit effects on the dispersion coefficients are smaller, which can be attributed to the observation that significant modification of atomic orbitals due to spin-orbit interaction essentially occurs only for the elements of the $6p$ and $7p$ block [70]. In radon, the $6p_{1/2}$ -orbital contracts and the $6p_{3/2}$ -orbital decontracts with respect to the scalar-relativistic $6p$ -orbital. The decontraction of the $6p_{3/2}$ -orbital is so large that it even becomes larger than the nonrelativistic $6p$ -orbital. These simple observations of orbital radii are reflected in the PBE38 results for the C_6 coefficient which amount to 429.1, 411.1, and 436.6 $e^2 a_0^2/E_h$ at the nonrelativistic, spin-orbit free, and four-component levels of theory, respectively; i.e. the larger the atomic size, the larger the coefficient. From the data given in Table 3 one further notes the absence of poles along the imaginary frequency axis. Along the real axis the poles are determined by excitation energies of the unperturbed

system and lack of inclusion of spin-orbit interaction in the reference wave function may therefore lead to wrong dispersion of the polarizability of heavy elements [71].

To further elucidate the difference between polarizabilities at real and imaginary frequencies we plot in Figure 1 the first-order induced charge density of the radon atom at different frequencies. In the static case ($\omega=0.0 E_h/\hbar$) one clearly sees an induced dipole in the direction of the field. Integrating the charge density with the coordinate along the field axis gives a polarizability of 35.87 $e^2 a_0^2/E_h$, which is also the static value given in Table 2. Interestingly, though, there is considerable structure, also in the core region, keeping in mind that the mean radius $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ of the radon $6p_{1/2}$ and $6p_{3/2}$ orbitals are 3.37 a_0 and 3.90 a_0 , respectively, at the given level of theory. The dipole polarizability (at both real and imaginary frequencies) is still very much a valence property and may therefore be well described by the use of relativistic pseudopotentials [72]. This can be seen by repeating the above calculation, but allowing only the $6s$ and $6p$ orbitals to respond. This gives a polarizability of 35.80 $e^2 a_0^2/E_h$, hardly different from the result obtained when all occupied orbitals respond. Considering next the induced charge density at real frequency $\omega=0.6491 E_h/\hbar$, one observes that the dipole has flipped orientation and corresponds to a polarizability of $-31.25 e^2 a_0^2/E_h$. The sign reversal is a consequence of choosing a frequency after resonance. The induced dipole at the corresponding imaginary frequency $i\omega=0.6491 E_h/\hbar$ conserves on the other hand the orientation of the dipole at zero frequency, but is considerably damped and corresponds to a polarizability of 12.17 $e^2 a_0^2/E_h$.

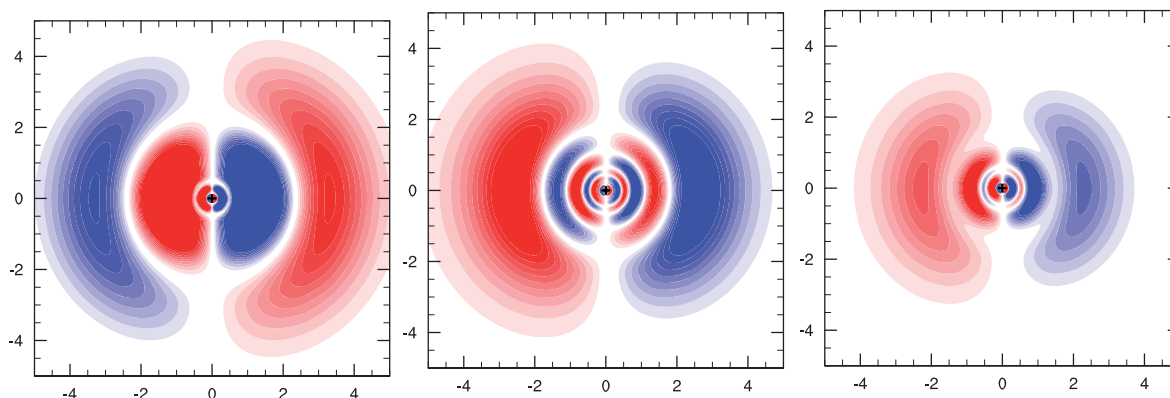


Figure 1. First-order induced charge density of the radon atom by an electric field along the horizontal axis, from four-component relativistic density functional calculations using the PBE38 functional. Red(blue) colour corresponds to regions of negative(positive) charge. (a) $\omega = 0.6491$, (b) $\omega = 0.0$ and (c) $i\omega = 0.6491$.

Returning now to Table 2 and comparing to the results obtained by Grimme and co-workers [22] we observe overall good agreement, with the exception of zinc and palladium. The C_6^{AA} coefficient reported for zinc by Grimme *et al.* is closer to our non-relativistic value, and indeed relativistic effects were taken into account by these authors through small-core pseudopotentials only from element 36 and onwards. For palladium, Grimme and co-workers employed the excited ($T_e \sim 27,200 \text{ cm}^{-1}$) state configuration $[\text{Kr}]4d^8 5s^2$ rather than the ground state $[\text{Kr}]4d^{10}$ configuration since with the latter configuration the C_6 coefficient was found to increase with increasing coordination number in contrast to what was observed for all other elements [22,73].

4. Conclusions

Based on four-component relativistic calculations of dipole-dipole polarizabilities at imaginary frequencies, we have presented C_6 dispersion coefficients for all closed-shell atoms of the entire periodic table. As such, this work follows up our previous study of polarizabilities at real frequencies [42]. However, in contrast to the previous benchmark study, we find that the wide spread in available reference data prohibits the provision of a recommendation as to which exchange-correlation functional to use for the calculation of dispersion coefficients. Data based on experimental results exist for calcium and strontium as well as for noble gases, but whereas the PBE38 functional appears the best choice for these group 18 elements, this is not the case for the group 2 elements. In other words, the performance of a given functional varies from one group of the periodic table to another. The overall

spread of results between the five functionals included in our study, is on the order of 5%, which may be taken as an estimate of the accuracy to expect from DFT for the calculation of C_6 coefficients.

We find that C_6 dispersion coefficients are sensitive to scalar relativistic effects which are on the order of 8% for an element as light as zinc. With respect to Z (nuclear charge), we find that spin-orbit effects have a steeper scaling than scalar relativistic effects but that the small prefactor causes these effects to come into play only for very heavy or superheavy elements. In view of the polarizability we understand this as due to the absence of poles along the imaginary frequency axes, whereas strong spin-orbit effects are to be expected for the dispersion on the real frequency axis. Spin-orbit interactions should clearly also be included when probing the chemistry of superheavy elements by investigating their adsorption on surfaces [74].

To go beyond the estimated 5% accuracy in C_6 dispersion coefficients that we have achieved by means of four-component DFT in conjunction with state-of-the-art hybrid and long-range corrected functionals, we thus recommend turning to wave function theory studies with inclusion of scalar relativistic effects. The recent development of complex polarization propagator theory for coupled cluster wave functions serves as a good alternative in this respect [75].

Acknowledgements

D.S. was supported by a PhD grant from the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (France). P.N. acknowledges financial support from the Swedish Research Council (Grant No. 621-2010-5014). T.S. acknowledges valuable discussions with Stephan Ehrlich and Stefan

Grimme. We dedicate this paper to our mate Peter Taylor for whom no number is too small.

References

- [1] F. London, *Z. Phys.* **63**, 245 (1930).
- [2] A.J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces* (Clarendon Press, Oxford, 1997).
- [3] I.G. Kaplan, *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials* (Wiley, Chichester, 2006).
- [4] A. Karshikoff, *Non-covalent Interactions in Proteins* (World Scientific, Singapore, 2006).
- [5] P. Hobza and K. Müller-Dethlefs, *Non-Covalent Interactions: Theory and Experiment* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010).
- [6] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, Amsterdam, 2010).
- [7] H.J. Butt and M. Kappl, *Surface and Interfacial Forces* (Wiley, Weinheim, 2010).
- [8] P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2581 (2008).
- [9] S. Kristyán and P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 175 (1994).
- [10] T.A. Wesolowski, P.Y. Morgantini and J. Weber, *J. Chem. Phys.* **116**, 6411 (2002).
- [11] A. Heßelmann, Ph. D. thesis, Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [12] M. Linares, S. Stafström and P. Norman, *J. Chem. Phys.* **130**, 104305 (2009).
- [13] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 22 (2004).
- [14] K. Lee, E. Murray, L. Kong, B. Lundqvist and D. Langreth, *Phys. Rev. B* **82**, 3 (2010).
- [15] X. Xu and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2305 (2004).
- [16] Y. Zhao, N.E. Schultz and D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 364 (2006).
- [17] Y. Zhao and D.G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **41**, 157 (2008).
- [18] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **25**, 1463 (2004).
- [19] A.D. Becke and E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **122**, 154104 (2005).
- [20] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [21] A.D. Becke and E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **127**, 154108 (2007).
- [22] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [23] S. Steinmann and C. Corminboeuf, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3567 (2011).
- [24] S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **1**, 211 (2011).
- [25] H.B.G. Casimir and D. Polder, *Phys. Rev.* **73**, 360 (1948).
- [26] P. Norman, A. Jiemchoorj and B.E. Sernelius, *J. Chem. Phys.* **118**, 9167 (2003).
- [27] A. Jiemchoorj, B.E. Sernelius and P. Norman, *Phys. Rev. A* **69**, 44701 (2004).
- [28] A. Jiemchoorj, P. Norman and B.E. Sernelius, *J. Chem. Phys.* **123**, 124312 (2005).
- [29] A. Jiemchoorj, P. Norman and B.E. Sernelius, *J. Chem. Phys.* **125**, 124306 (2006).
- [30] P. Norman, D.M. Bishop, H.J.Aa. Jensen and J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* **115**, 10323 (2001).
- [31] P. Norman, D.M. Bishop, H.J.Aa. Jensen and J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* **123**, 194103 (2005).
- [32] S. Villaume, T. Saue and P. Norman, *J. Chem. Phys.* **133** (6), 064105 (2010).
- [33] DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program, Release DIRAC11 (2011), written by R. Bast, H.J.Aa. Jensen, T. Saue, and L. Visscher, with contributions from V. Bakken, K.G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, O. Fossgaard, A.S.P. Gomes, T. Helgaker, J.K. Lardahl, J. Henriksson, M. Iliáš, Ch.R. Jacob, S. Knecht, C.V. Larsen, H.S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, J.K. Pedersen, M. Pernpointner, K. Ruud, P. Salek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A.J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (see <http://dirac.chem.vu.nl>).
- [34] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [35] T. Yanai, D.P. Tew and N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51 (2004).
- [36] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (7), 5648 (1993).
- [37] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski and M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98** (45), 11623 (1994).
- [38] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110** (13), 6158 (1999).
- [39] L. Visscher and K. Dyall, *At. Data Nucl. Data Tables* **67** (2), 207 (1997).
- [40] L. Visscher and T. Saue, *J. Chem. Phys.* **113**, 3996 (2000).
- [41] T. Saue and H.J.Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **118** (2), 522 (2003).
- [42] R. Bast, T. Helgaker, A. Heßelmann, P. Salek and T. Saue, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 445 (2008).
- [43] H. Koch and R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **95** (10), 7479 (1991).
- [44] S. Porsev and A. Derevianko, *J. Exp. Theor. Phys.* **102**, 195 (2006).
- [45] X. Chu and A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **121** (9), 4083 (2004).
- [46] J.F. Stanton, *Phys. Rev. A* **49**, 1698 (1994).
- [47] W.C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **54** (10), 4517 (1971).
- [48] O. Allard, C. Samuelis, A. Pashov, H. Knöckel and E. Tiemann, *Eur. Phys. J. D* **26**, 155 (2003).
- [49] C.R. Vidal, *J. Chem. Phys.* **72** (3), 1864 (1980).
- [50] R.J.L. Roy and R.D.E. Henderson, *Mol. Phys.* **105** (5), 663 (2007).
- [51] R. Moszynski, G. Łach, M. Jaszuński and B. Bussery-Honvault, *Phys. Rev. A* **68**, 052706 (2003).
- [52] B. Bussery-Honvault, J.M. Launay and R. Moszynski, *Phys. Rev. A* **68**, 032718 (2003).

- [53] M. Mérawa, C. Tendero and M. Rérat, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 397 (2001).
- [54] J. Mitroy and J.Y. Zhang, *Phys. Rev. A* **76**, 032706 (2007).
- [55] A. Stein, H. Knöckel and E. Tiemann, *Eur. Phys. J. D* **57**, 171 (2010).
- [56] W. Skomorowski, F. Pawłowski, C.P. Koch, and R. Moszynski, *J. Chem. Phys.* **136**, 194306 (2012).
- [57] K. Tang and J. Toennies, *Mol. Phys.* **106** (12–13), 1645 (2008).
- [58] C. Kunz, C. Hättig and B. Hess, *Mol. Phys.* **89**, 119 (1996).
- [59] M. Jaszuński, A. Rizzo and P. Jørgensen, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **106**, 251 (2001).
- [60] A. Kumar and W.J. Meath, *Mol. Phys.* **54** (4), 823 (1985).
- [61] A.J. Thakkar, H. Hetteima and P.E.S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **97** (5), 3252 (1992).
- [62] C. Hättig and B.A. Hess, *J. Chem. Phys.* **100** (15), 6243 (1996).
- [63] N. Runeberg and P. Pyykkö, *Int. J. Quantum Chem.* **66**, 131 (1998).
- [64] P. Zhang and A. Dalgarno, *Mol. Phys.* **106** (12–13), 1525 (2008).
- [65] K. Enomoto, M. Kitagawa, K. Kasa, S. Tojo and Y. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 203201 (2007).
- [66] A.A. Buchachenko, G. Chałasiński and M.M. Szcześniak, *Eur. Phys. J. D* **45**, 147 (2007).
- [67] X. Chu, A. Dalgarno and G.C. Groenenboom, *Phys. Rev. A* **75**, 032723 (2007).
- [68] M. Kitagawa, K. Enomoto, K. Kasa, Y. Takahashi, R. Ciuryło, P. Naidon and P.S. Julienne, *Phys. Rev. A* **77**, 012719 (2008).
- [69] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, see <http://toc.uni-muenster.de/DFTD3/index.html>.
- [70] S. Dubillard, J.B. Rota, T. Saue and K. Fægri, *J. Chem. Phys.* **124**, 154307 (2007).
- [71] L. Visscher, T. Saue and J. Oddershede, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 181 (1997).
- [72] P. Norman, B. Schimmelpfennig, K. Ruud, H.J.Aa. Jensen and H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **116**, 6914 (2002).
- [73] S. Ehrlich (private communication).
- [74] V. Pershina, A. Borschevsky and J. Anton, *Chem. Phys.* **395**, 87 (2012).
- [75] S. Coriani, T. Fransson, O. Christiansen and P. Norman, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 1616 (2012).

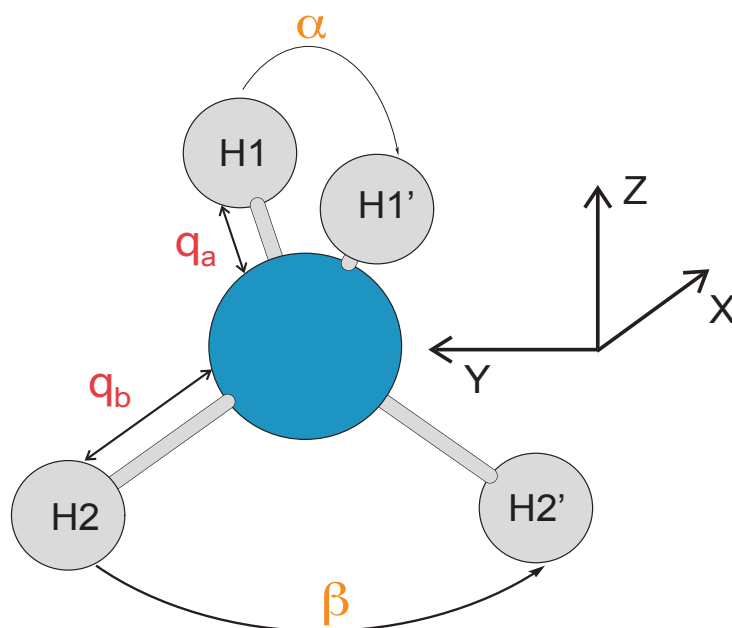
Chapitre 9

Pseudo-rotation des noyaux induite par lumière polarisée circulairement

Des calculs initiés lors du stage de Master 2 ont été poursuivis lors de ma thèse. Des travaux récents [27, 28] ont montré qu'il est possible de générer des champs magnétiques intenses par excitation de modes vibrationnels dégénérés par une lumière polarisée circulairement. Dans le cadre de ce projet, il est intéressant de tester des systèmes moléculaires permettant la génération de champs magnétiques les plus intenses possibles. Le choix de la molécule est motivée par plusieurs critères : tout d'abord, plus la différence de masse entre l'atome central et les atomes périphériques est importante plus le champ généré sera intense. De plus, le mode vibrationnel engendrant la pseudo rotation doit être au moins doublement dégénéré et associé à une fréquence élevée.

Sur la base de calculs électroniques MP2, Barth et coll. [28] proposent d'exciter un des deux modes vibrationnels triplement dégénérés t_2^1 et t_2^2 correspondant respectivement aux mouvements de pliage et d'étirement asymétrique de la liaison M-H ([29], p. 100 pour les mouvements associés). Cette excitation d'un des modes vibrationnels peut être décomposée en une composante participant au mouvement

FIGURE 9.1 – Paramètres pour décrire les structures moléculaires.



de l'atome central et une composante non active pour générer un champ magnétique. Il est alors possible de déterminer quel mode doit être excité préférentiellement pour maximiser le champs magnétique généré.

La molécule choisie est un hydruure de Rhénium, ReH_4^- , observé expérimentalement en phase matricielle [30]. A titre de comparaison, des calculs similaires ont été réalisés sur le tétra hydruure de manganèse. Le système choisi est de géométrie tétraédrique. Les calculs ont été réalisés au niveau MCSCF puis CASPT2 dans le groupe ponctuel de symétrie abélien C_{2v} . Les paramètres employés pour la description de la structure moléculaire sont les distances q_a et q_b et les angles $\alpha = \text{H}_1\text{MH}_{1'}$, $\beta = \text{H}_2\text{MH}_{2'}$ comme décrits Fig. 9.1.

L'espace actif MCSCF est constitué des orbitales $6s_{\text{Re}}/1s_{\text{H}}, 7s_{\text{Re}}$, ainsi que de l'ensemble des orbitales d du métal pour ReH_4^- . De manière similaire, l'espace actif de

la molécule MnH_4^- est constitué des orbitales $3s_{\text{Mn}}/1s_{\text{H}}, 4s_{\text{Mn}}$, ainsi que de l'ensemble des orbitales d du métal . Dans les deux cas, 12 électrons sont corrélés dans 12 orbitales actives. Une étude de l'ionisation est également présentée. L'espace actif consiste alors en 11 électrons corrélés dans 12 orbitales actives.

La géométrie a été optimisée au niveau MCSCF [31] par la méthode du gradient analytique, puis ré-optimisée au niveau CASPT2 [32] par une méthode de gradient numérique. Les fréquences harmoniques sont calculées de manière similaire au niveau CASPT2. Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel MOLCAS 7.0. La base employée est de type ANO-RCC [33, 34] où [21s, 15p, 10d, 6f] sont contractées en (5s, 4p, 2d, 1f) pour l'atome de manganèse. Pour le rhénium , [24s, 21p, 15d, 11f] primitives sont contractées en (6s, 5p, 3d). Enfin pour les hydrogènes [8s, 4p, 3d, 1f] primitives sont contractées en (3s, 2p, 1d). Les effets relativistes scalaires sont décrits par un Hamilton de type Douglass-Kroll-Hess. Les résultats sont résumés dans la table 9.1.

TABLE 9.1 – Longueurs de liaison en Å et angles en degré, optimisés au niveau CASPT2 pour l'état fondamental de MH_4^- . Les valeurs CASSCF sont données entre parenthèses.

M=	q_a	q_b	α	β
Mn	1.58 (1.64)	1.580 (1.64)	109.5 (109.5)	109.5 (109.5)
Re	1.62 (1.73)	1.622 (1.73)	109.5 (109.5)	109.5 (109.5)

Plusieurs point de départ appartenant à des groupes ponctuels de symétrie différents (C_{2v} et D_{2d}) ont été optimisés par un calcul effectué dans le groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . Toutes les structures MH_4^- convergent vers une structure tétraédrique. La configuration électronique est de type 1A_1 . Ces structures sont alors un point de départ pour une ionisation et l'optimisation des structures neutres associées. Les résultats sont résumés en Tab. 9.2 et sont comparés à des calculs réalisés en DFT (B3LYP) [30] .

TABLE 9.2 – Longueurs de liaison en Å et angles en degré, optimisés au niveau CASPT2 pour l'état fondamental de la structure neutre, MH_4 . Les valeurs CASSCF sont données entre parenthèses.

M=	q_a	q_b	α	β	Litt.[30]
Mn	1.53 (1.58)	1.53 (1.58)	109.6 (106.3)	109.2 (111.2)	$\alpha=156.2, q_b=1.67$
Re	1.59 (1.68)	1.59 (1.68)	104.1 (107.8)	112.2 (110.3)	$\alpha=108.2, q_b=1.65$

On constate une déformation de la structure de symétrie tétraédrique (Td) vers une structure de symétrie D_{2d} observée expérimentalement. L'état fondamental est alors de type 2E doublement dégénéré. Du fait de la déformation de la structure Td vers D_{2d} , les fréquences infrarouge ne sont plus triplement dégénérées. La géométrie tétraédrique est préférable dans le cas de notre étude, car la molécule ne doit pas être pré-alignée avant l'excitation par le laser.

Les fréquences calculées au niveau CASPT2 sont présentées Tab. 9.3.

TABLE 9.3 – Fréquences de résonance infra-rouge en cm^{-1} pour MH_4^- calculées au niveau CASPT2.

Molécule	Mode	e	t_2^1	t_2^2	a_1
M=Mn		478	800	1680	1724
M=Re		250	820	2008	2109

A partir des déplacements cartésiens pondérés par la masse et la fréquence des surfaces d'énergie potentielle ont été générées. L'approche employée pour calculer le champ magnétique est décrite en [28] et les calculs sont en cours. Les résultats obtenus au niveau CASPT2 ont été très lourds à mettre en œuvre. Du fait du poids important de la configuration principale une méthode mono-configurationnel de type CCSD(T) peut être envisagé.

Aussi, grâce à ces travaux, une étude plus systématique a été initiée par Christophe Gourlaouen et Etienne Gindensperger (LCQS). Le niveau de calcul est CCSD(T) (Coupled Cluster avec excitation Simple Double et Triple perturbativement), au

moyen du logiciel MOLPRO 2009.1[35]. Les bases employées sont de type aug-VTZ pour les atomes d'hydrogène [36] et aug-ccpVTZ avec des pseudo potentiel pour les métaux lourds (M=Re, Os, Hf, W) [37]. La géométrie optimisée est strictement tétraédrique donc $\alpha = \beta = 109.47^\circ$ et $q_a=q_b$. Pour cette raison seul la distance q_a est reportée. Les fréquence des modes t_2^1 et t_2^2 sont également reportées dans le Tab. 9.4.

TABLE 9.4 – Longueurs de liaison en Å optimisées au niveau CCSD(T). Les structures obtenues sont de type tétraédrique. Les fréquences vibrationnelles sont en cm^{-1}

	q_a	t_2^1	t_2^2
ReH ₄ ⁻	1.681	690	1898
OsH ₄	1.586	790	2244
HfH ₄	1.858	547	1703
WH ₄	1.710	574	1955

Conclusion

Les travaux de chimie théorique réalisés dans le cadre de ma thèse m'ont permis d'appréhender la plupart des méthodes de calcul de structure électronique, allant de la méthode Hartree-Fock aux approches relativistes en passant par la théorie de la fonctionnelle de la densité ou les méthodes hybrides fonction d'onde / fonctionnelle de la densité à séparation de portée.

Dans la continuité du projet de master 2 nous avons étudié la structure moléculaire au niveau post-Hartree-Fock de complexes tétrahydrures de métaux de transition afin de sélectionner des molécules intéressantes pour la génération de champs magnétique intenses par interaction avec un laser dans le domaine infrarouge. Cette étude a ouvert la voie à une ligne de recherche qui se poursuit au laboratoire sur une série de molécules de cette classe.

Les deux autres projets de recherche, en lien avec les développements méthodologiques réalisés au laboratoire sur les méthodes relativistes (T. Saue) et hybrides (E. Fromager), ont porté sur le calcul de propriétés moléculaires d'une part et sur la description correcte des forces de dispersion, d'autre part. Pour cela plusieurs systèmes ont été étudiés allant de composés organiques aromatiques aux dimères de métaux de transition en passant par les atomes lourds.

Dans le cadre de l'étude des molécules aromatiques soumises à un champ magnétique, il a été montré que le recours à un formalisme quatre composantes entraîne des problèmes similaires pour le calcul des propriétés à celui observé pour décrire la structure électronique. En effet, il est nécessaire de considérer une description correcte de la petite composante. Une nouvelle stratégie est alors proposée en terme

de balance cinétique permettant une meilleure description de cette composante. De plus, il a été prouvé que le formalisme des orbitales de London permet une meilleure convergence de la composante diamagnétique en fonction du nombre de fonctions de base comparé au formalisme en terme d' orbitales avec origine commune de jauge. L'étude de la position du plan d'intégration conduit à la détermination des valeurs de la densité de courant qui permettent d'estimer quantitativement l'aromaticité d'une molécule. L'appel au formalisme relativiste permet l'étude des éléments lourds du tableau périodique et ouvre des perspectives pour l'étude des propriétés liées à l'aromaticité pour ces éléments.

Concernant le travail principal sur la dispersion, l'étude en terme de coefficients C_6 montre un grand écart des résultats en fonction de la fonctionnelle employée. Ainsi, en fonction du groupe du tableau périodique considéré, la fonctionnelle donnant les meilleures résultats sera différente. La prise en compte des effets relativistes scalaires est nécessaire à partir des métaux de transition, mais le couplage spin-orbite ne devrait être pris en compte que pour les éléments très lourds comportant des électrons des couches électroniques f . Ces résultats montrent dans quel cas les effets relativiste deviennent importants pour les corrections de type C_6 . Ceci ouvre des perspectives pour une description plus précise de la dispersion dans les éléments lourds mais également pour la paramétrisation de ces éléments en modélisation moléculaire. Néanmoins, les énergies obtenues et corrigées par des coefficients C_6 dépendent également de la fonction d'amortissement employée pour supprimer l'interaction à courte-portée.

La séparation de portée apporte une approche différente en tentant de décrire les interactions de longue portée par une méthode post-HF. Cette approche est plus coûteuse en terme de temps de calcul, mais plus précise que la DFT. Malgré tout, appliquée à des systèmes fortement multi-configurationnels, cette approche dans sa forme actuelle, a conduit à des résultats décevants. La totalité de la corrélation statique n'est pas transférée, comme attendu, à la méthode MCSCF, mais reste traitée en DFT. La théorie des perturbations ne permet pas d'améliorer les résultats. Aussi, de très grandes valeurs de séparation de portée sont alors nécessaires, pour

obtenir des résultats satisfaisants, supprimant tous les avantages de la méthode. Ainsi cette étude démontre la nécessité d'améliorer la description de la courte-portée. La séparation de l'échange et de la corrélation dans la fonctionnelle devrait permettre d'améliorer les résultats. Des travaux sont actuellement en cours à ce sujet [16, 23].

L'approche en terme de coefficients de correction de la dispersion est maintenant appliquée à des systèmes de grande taille [38]. Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse montrent que les coefficients de correction pourraient être utilisés à l'avenir, dans des applications aux éléments lourds, voir ultra-lourds. Les méthodes à séparation de portée, en phase de développement, malgré les problèmes mis en évidence dans le cadre de ce travail constituent néanmoins une alternative particulièrement prometteuse aux méthodes de calcul de structure électronique actuellement disponibles.

Références

- [1] A. D. MCNAUGHT, A. WILKINSON, *Compendium of Chemical Terminology 2nd ed* (éds. : I. U. of PURE, A. CHEMISTRY), Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [2] E. HÜCKEL dans, Verlag Chem, Berlin, **1938**, p. 77.
- [3] J. A. POPLE, Proton magnetic resonance of hydrocarbons, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1111.
- [4] P. A. M. DIRAC, The quantum theory of the electron, *Proc. R. Soc. A* **1928**, *117*, 610.
- [5] P. A. M. DIRAC, The quantum theory of the electron. Part II, *Proc. R. Soc. A* **1928**, *118*, 351.
- [6] R. BAST, J. JUSÉLIUS, T. SAUE, 4-Component relativistic calculation of the magnetically induced current density in the group 15 heteroaromatic compounds, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 187.
- [7] LONDON, F., Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397.
- [8] H. FLIEGL, D. SUNDHOLM, S. TAUBERT, J. JUSÉLIUS, W. KLOPPER, Magnetically induced current densities in aromatic, antiaromatic, homoaromatic, and nonaromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8668.
- [9] E. FROMAGER, J. TOULOUSE, H. J. A. JENSEN, On the universality of the long-/short-range separation in multiconfigurational density-functional theory, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 074111.
- [10] E. FROMAGER, F. REAL, P. WAHLIN, U. WAHLGREN, H. J. A. JENSEN, On the universality of the long-/short-range separation in multiconfigurational density-functional theory. II. Investigating f⁰ actinide species, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 054107.

- [11] E. FROMAGER, R. CIMIRAGLIA, H. J. A. JENSEN, Merging multireference perturbation and density-functional theories by means of range separation : Potential curves for Be₂, Mg₂, and Ca₂, *Phys. Rev. A* **2010**, *81*, 024502.
- [12] A. D. DWYER, D. J. TOZER, Dispersion, static correlation, and delocalisation errors in density functional theory : An electrostatic theorem perspective, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 164110.
- [13] R. K. NESBET, Heisenberg exchange interaction of two Mn atoms, *Phys. Rev.* **1964**, *135*, A460.
- [14] E. CZUCHAJ, F. REBENTROST, H. STOLL, H. PREUSS, Potential energy curves for the Zn₂ dimer, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 203.
- [15] B. ROOS, A. BORIN, L. GAGLIARDI, Reaching the maximum multiplicity of the covalent chemical bond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1469.
- [16] A. STOYANOVA, A. M. TEALE, J. TOULOUSE, E. FROMAGER, T. HELGAKER, Alternative separations of exchange and correlation energies in multi-configurational range-separated density-functional theory. En preparation (2012).
- [17] J. TOULOUSE, P. GORI-GIORGI, A. SAVIN, A short-range correlation energy density functional with multi-determinantal reference, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 305.
- [18] K. ELLINGSEN, T. SAUE, C. POUCHAN, O. GROPEN, An ab initio study of the electronic spectrum of Zn₂ including spin-orbit coupling, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 35.
- [19] C.-H. SU, P.-K. LIAO, Y. HUANG, S.-S. LIOU, R. F. BREBRICK, Interatomic potentials for Cd, Zn, and Hg from absorption spectra, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 11.
- [20] E. PAHL, D. FIGGEN, A. BORSCHESKY, K. PETERSON, P. SCHWERDTFEGER, Accurate potential energy curves for the group 12 dimers Zn₂, Cd₂, and Hg₂, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 651.

- [21] S. CECCHERINI, M. MORALDI, Interatomic potentials of group IIB atoms (ground state), *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *337*, 386.
- [22] M. CZAJKOWSKI, J KOPERSKI, The Cd₂ and Zn₂ van der Waals dimers revisited. Correction for some molecular potential parameters, *Spectrochim. Acta A* **1999**, *55*, 2221.
- [23] Y. CORNATON, D. SULZER, A. STOYANOVA, E. FROMAGER, H. J. A. JENSEN, A new class of range-separated double hybrid density-functionals : the RSDHf model. En preparation (2012).
- [24] S. GRIMME, Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463.
- [25] S. GRIMME, Semiempirical GGA-Type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [26] S. GRIMME, J. ANTONY, S. EHRLICH, H. KRIEG, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [27] I. BARTH, J. MANZ, P. SEBALD, Spinning a pseudorotating molecular top by means of a circularly polarized infrared laser pulse : Quantum simulations for ¹¹⁴CdH₂, *J. Chem. Phys.* **2008**, *346*, 89.
- [28] I. BARTH, C. BRESSLER, S. KOSEKI, J. MANZ, Strong nuclear ring currents and magnetic fields in pseudorotating OsH₄ molecules induced by circularly polarized laser pulses, *Chemistry – An Asian Journal* **2012**, *7*, 1261.
- [29] G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure. II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Krieger, Malabar, Florida, **1991**.
- [30] X. WANG, L. ANDREWS, Matrix infrared spectra and density functional theory calculations of manganese and rhenium hydrides, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4081.

- [31] B. O. ROOS, P. R. TAYLOR, P. E. M. SIEGBAHN, A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach, *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157.
- [32] K. ANDERSSON, P. A. MALMQVIST, B. O. ROOS, A. J. SADLEJ, K. WOLINSKI, Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.
- [33] B. O. ROOS, R. LINDH, P.-Å. MALMQVIST, V. VERYAZOV, P.-O. WIDMARK, New relativistic ANO basis sets for transition metal Atoms, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575.
- [34] P.-O. WIDMARK, P.-Å. MALMQVIST, B. O. ROOS, Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291.
- [35] H.-J. WERNER, P. J. KNOWLES, G. KNIZIA, F. R. MANBY, M. SCHÜTZ et al., MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs, see <http://www.molpro.net>.
- [36] J. THOMAS H. DUNNING, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [37] D. FIGGEN, K. A. PETERSON, M. DOLG, H. STOLL, Energy-consistent pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 5d elements Hf–Pt, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164108.
- [38] J. ANTONY, S. GRIMME, Fully ab initio protein-ligand interaction energies with dispersion corrected density functional theory, *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33*, 1730–1739.

Annexes

Coefficients C_6 pour les atomes à couches fermées du tableau périodique

Les données sont classées par fonctionnelles (PBE, PBE338, PBE0, B3LYP et CAM-B3LYP) et ont été calculées par un Hamiltonien 4 composantes, de type Dirac-Coulomb. Ces données ont été publiées en annexe de l'article : *Atomic C_6 dispersion coefficients : a four-component relativistic Kohn–Sham study.*

Table 1. Calculated heteroatomic dispersion coefficients C_6^{AB} (in $E_h a_0^6$) using PBE.

PBE	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra	Zn	Cd	Hg	Cn	Pd	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Uuo	Yb
Be	252.94																		
Mg	403.88	648.55																	
Ca	722.76	1172.66	2166.58																
Sr	871.80	1416.47	2626.75	3187.37															
Ba	1111.12	1810.13	3378.54	4105.31	5300.01														
Ra	1084.00	1758.67	3256.95	3952.96	5092.09	4908.43													
Zn	265.29	419.18	737.85	888.94	1129.13	1112.02	287.39												
Cd	326.18	515.21	907.74	1094.24	1390.65	1370.69	355.43	440.63											
Hg	277.29	433.28	750.78	904.08	1145.18	1139.66	311.47	388.15	351.18										
Cn	253.63	392.69	671.64	808.60	1022.06	1026.33	293.49	367.95	341.06	338.57									
Pd	207.35	325.67	570.89	688.86	875.61	867.83	231.70	289.15	260.39	252.36	194.07								
He	15.34	23.47	39.57	47.68	60.17	61.20	18.57	23.53	22.56	23.08	16.69	1.64							
Ne	31.13	47.63	80.34	96.86	122.27	124.73	38.18	48.59	46.92	48.38	34.82	3.48	7.45						
Ar	108.14	166.30	281.91	339.36	428.36	432.36	126.98	159.57	149.81	150.25	110.59	10.38	21.72	67.22					
Kr	159.24	245.65	417.84	502.82	634.89	638.55	184.55	231.10	214.80	213.41	158.47	14.55	30.30	95.11	135.18				
Xe	244.61	378.87	647.52	779.00	984.18	985.85	279.43	348.68	320.32	314.84	236.34	21.12	43.83	139.60	199.40	295.79			
Rn	306.63	476.66	818.97	985.56	1246.33	1245.30	348.00	433.99	396.26	387.63	292.92	25.85	53.74	171.13	244.83	363.99	448.99		
Uuo	454.61	713.52	1244.59	1499.19	1901.54	1883.95	503.14	625.03	558.43	536.00	414.54	34.85	72.12	234.17	337.54	506.36	627.87	893.62	
Yb	688.06	1109.33	2026.16	2452.79	3145.26	3047.79	713.64	879.53	739.11	671.36	558.90	40.44	82.59	284.16	418.55	644.07	811.37	1216.11	1910.66

Table 2. Calculated heteroatomic dispersion coefficients C_6^{AB} (in $E_h a_0^6$) using PBE38.

PBE38	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra	Zn	Cd	Hg	Cn	Pd	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Uuo	Yb
Be	251.75																		
Mg	413.91	684.78																	
Ca	748.10	1251.88	2344.53																
Sr	897.27	1503.80	2828.01	3414.37															
Ba	1142.77	1921.22	3640.65	4402.58	5693.24														
Ra	1115.56	1867.61	3510.76	4240.41	5470.35	5272.25													
Zn	277.34	451.76	804.75	964.24	1224.20	1204.28	313.06												
Cd	340.41	554.38	988.92	1185.68	1506.40	1482.70	386.11	477.27											
Hg	283.16	455.47	796.93	954.18	1207.17	1200.02	330.24	410.21	363.48										
Cn	250.52	398.41	685.77	820.70	1035.15	1039.27	300.83	375.98	342.99	332.67									
Pd	194.07	311.38	543.85	651.57	824.51	821.67	228.80	285.17	255.36	243.67	180.37								
He	14.71	23.07	39.07	46.80	58.91	59.94	18.44	23.31	22.10	22.22	15.97	1.56							
Ne	27.92	43.76	74.09	88.83	111.84	114.26	35.60	45.26	43.36	44.10	31.54	3.14	6.43						
Ar	105.03	165.70	282.22	337.71	425.22	429.36	128.02	160.44	148.72	146.23	106.20	9.94	19.70	64.94					
Kr	154.79	245.02	418.81	500.96	631.00	634.99	186.48	232.91	213.62	207.90	151.79	13.92	27.44	91.90	130.64				
Xe	238.90	379.85	652.60	780.40	983.64	985.88	284.04	353.51	320.14	307.75	226.19	20.25	39.69	135.20	193.18	287.36			
Rn	299.43	477.80	825.14	987.00	1245.26	1245.28	354.21	440.64	396.59	379.32	279.78	24.81	48.74	165.88	237.36	353.83	436.63		
Uuo	441.19	711.44	1248.89	1495.38	1893.14	1877.30	510.35	632.50	555.86	520.12	389.04	33.09	64.59	224.67	323.92	487.43	604.50	852.48	
Yb	735.46	1224.51	2272.60	2738.13	3516.30	3403.69	799.70	983.98	803.68	701.34	550.73	40.76	77.85	290.89	429.45	665.20	838.65	1254.98	2213.78

Table 3. Calculated heteroatomic dispersion coefficients C_6^{AB} (in $E_h a_0^6$) using PBE0.

PBE0	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra	Zn	Cd	Hg	Cn	Pd	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Uuo	Yb
Be	251.19																		
Mg	410.62	675.29																	
Ca	738.34	1227.71	2284.86																
Sr	884.67	1473.13	2752.34	3318.37															
Ba	1124.66	1878.30	3535.03	4268.50	5505.76														
Ra	1098.42	1826.96	3411.46	4114.63	5295.01	5107.90													
Zn	270.80	438.31	775.93	928.78	1176.80	1159.03	300.25												
Cd	332.87	538.67	954.90	1143.73	1450.14	1429.06	370.94	459.29											
Hg	278.95	446.09	776.24	928.68	1172.86	1167.19	320.16	398.35	355.81										
Cn	250.92	397.10	680.69	814.14	1025.46	1030.13	296.62	371.20	340.63	334.19									
Pd	202.56	323.82	564.40	675.81	854.34	850.79	233.92	291.76	262.02	252.37	193.46								
He	15.04	23.48	39.63	47.45	59.66	60.72	18.58	23.50	22.38	22.69	16.75	1.61							
Ne	28.85	45.03	76.00	91.07	114.52	116.99	36.24	46.08	44.30	45.39	33.32	3.27	6.73						
Ar	106.59	167.42	284.14	339.83	427.35	431.62	127.89	160.43	149.39	148.34	110.96	10.23	20.43	66.46					
Kr	157.05	247.50	421.53	503.94	633.94	638.10	186.13	232.71	214.45	210.87	158.76	14.34	28.47	94.07	133.76				
Xe	241.91	382.88	655.43	783.31	986.01	988.49	282.75	352.30	320.65	311.67	236.55	20.84	41.17	138.25	197.57	293.53			
Rn	303.62	482.27	829.90	992.06	1250.02	1250.23	352.86	439.44	397.49	384.47	293.05	25.55	50.59	169.78	242.99	361.81	446.97		
Uuo	444.77	713.67	1247.81	1493.01	1887.41	1872.12	504.85	626.50	553.81	524.88	406.69	33.97	66.87	229.16	330.42	496.52	616.50	865.66	
Yb	718.16	1187.68	2188.77	2633.43	3373.37	3268.96	764.19	941.71	776.54	690.66	565.57	41.04	79.25	290.57	428.71	662.41	836.05	1242.06	2109.00

Table 4. Calculated heteroatomic dispersion coefficients C_6^{AB} (in $E_h a_0^6$) using B3LYP.

B3LYP	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra	Zn	Cd	Hg	Cn	Pd	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Uuo	Yb
Be	252.10																		
Mg	398.20	631.51																	
Ca	704.75	1127.19	2053.48																
Sr	842.33	1348.57	2464.58	2960.10															
Ba	1065.88	1710.27	3145.04	3782.06	4843.31														
Ra	1041.18	1664.92	3038.79	3650.77	4665.26	4508.41													
Zn	260.68	408.01	710.07	847.99	1069.34	1054.92	279.15												
Cd	321.62	503.32	877.00	1047.97	1322.34	1305.42	346.35	430.70											
Hg	275.03	426.55	731.42	873.48	1098.66	1095.00	305.61	381.85	347.56										
Cn	252.06	387.91	656.63	784.25	984.36	989.98	288.83	362.90	338.30	336.48									
Pd	207.69	322.41	554.83	663.22	835.33	832.15	231.42	289.70	264.24	257.98	201.26								
He	15.11	23.01	38.41	45.95	57.59	58.70	18.17	23.08	22.28	22.86	17.10	1.62							
Ne	29.42	44.81	74.81	89.56	112.29	114.85	35.96	45.90	44.67	46.24	34.40	3.33	6.92						
Ar	108.39	165.82	278.20	332.31	416.55	421.12	126.17	158.87	150.04	150.81	114.52	10.39	20.99	68.18					
Kr	159.58	244.75	411.95	491.84	616.67	621.26	183.26	229.99	215.07	214.20	163.80	14.56	29.24	96.46	137.08				
Xe	245.41	377.69	638.70	762.22	956.17	959.32	277.57	347.17	320.87	316.13	243.85	21.13	42.25	141.60	202.23	300.08			
Rn	307.83	475.21	807.65	964.00	1210.38	1211.40	345.88	432.39	397.27	389.59	301.93	25.88	51.85	173.74	248.50	369.57	456.22		
Uuo	446.06	694.10	1196.77	1429.27	1799.66	1786.42	488.62	608.75	547.73	527.35	415.72	34.15	68.08	232.71	335.26	503.01	624.05	867.99	
Yb	675.94	1075.85	1940.07	2325.92	2960.21	2873.92	691.75	855.72	724.38	659.82	549.47	39.46	77.38	281.81	414.84	638.79	804.85	1177.59	1846.27

Table 5. Calculated heteroatomic dispersion coefficients C_6^{AB} (in $E_h a_0^6$) using CAM-B3LYP. Data for Yb is not reported due to triplet-like instability observed during calculation.

CAM-B3LYP	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra	Zn	Cd	Hg	Cn	Pd	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Uuo
Be	250.32																	
Mg	395.13	626.13																
Ca	707.40	1130.51	2085.69															
Sr	847.76	1356.21	2510.52	3024.13														
Ba	1079.23	1730.52	3225.26	3890.29	5017.38													
Ra	1048.04	1674.60	3095.60	3729.84	4798.70	4606.10												
Zn	261.60	409.35	720.50	862.64	1094.00	1073.12	282.72											
Cd	325.06	508.71	896.89	1074.52	1363.72	1338.26	352.98	441.63										
Hg	277.99	431.25	747.76	895.14	1131.93	1121.85	311.22	390.96	355.26									
Cn	252.45	388.55	664.36	795.23	1002.96	1003.73	291.52	368.07	342.79	338.46								
Pd	199.68	309.59	537.29	643.70	814.62	808.31	225.29	283.74	259.43	252.04	190.04							
He	15.23	23.20	39.07	46.83	58.94	59.81	18.44	23.52	22.68	23.12	16.87	1.65						
Ne	29.30	44.64	75.18	90.17	113.52	115.64	36.09	46.24	44.99	46.31	33.63	3.36	6.91					
Ar	107.15	163.90	277.50	332.18	418.25	421.05	125.83	159.21	150.38	150.25	110.91	10.43	20.86	67.35				
Kr	157.10	240.90	409.21	489.64	616.73	618.66	182.12	229.72	214.91	212.76	157.93	14.57	28.98	94.96	134.47			
Xe	240.80	370.46	632.29	756.27	953.19	952.17	275.07	345.90	319.91	313.27	234.18	21.10	41.78	139.03	197.81	292.63		
Rn	292.15	450.71	772.97	924.72	1166.62	1162.71	331.89	417.28	383.92	374.40	280.87	25.09	49.79	165.45	235.69	349.30	417.82	
Uuo	438.83	682.42	1188.29	1422.54	1800.47	1778.56	485.76	608.83	548.16	524.11	399.09	34.19	67.47	228.92	328.50	491.26	590.29	849.01

Glossaire

Selon l'usage général en chimie quantique, de nombreux sigles ou abréviations sont données d'après l'expression anglaise. Le cas échéant, leur signification et leur traduction en français sont détaillées ici.

Acronyme	Désignation en Anglais	Traduction en Français
WFT	Wavefunction Theory	Théorie de la fonction d'onde
DFT	Density Functional Theory	Théorie de la fonctionnelle de la densité
KS	Kohn-Sham	
OM		Orbitales Moléculaires
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital	Combinaison linéaire des orbitales atomiques
PES	Potential Energy Surface	Surface d'énergie potentielle
PEC	Potential Energy Curve	Courbe d'énergie potentielle
HF	Hartree-Fock	Hartree-Fock
SCF	Self-Consistent Field	Champ auto-cohérent
MP2	Møller-Plesset perturbation theory 2 nd order	Théorie de la perturbation du 2 ^{ème} de Møller-Plesset
CI	Configuration Interaction	Interaction de configurations
MCSCF	Multi Configurational SCF	SCF multi-configurationnel
CASSCF	Complete Active Space Self Consistent Field	Champ auto-cohérent pour un espace actif complet
CASPT2	Complete active space perturbation theory 2 nd order	Théorie de la perturbation du 2 ^{ème} ordre pour un espace actif complet
NEVPT2	N-Electron Valence state Perturbation Theory 2 nd order	Théorie de la perturbation du 2 ^{ème} ordre de l'état de valence à N électrons
CC	Coupled Cluster	Cluster couplées
CCSD	CC Single Double	CC simple et double
CCSD(T)	CCSD with perturbative Triple	CCSD avec les triple excitation traité perturbativement

Acronyme	Désignation en Anglais	Traduction en Français
LDA	Local Density Approximation	Approximation de la densité locale
VWN	Vosko,Wilk et Nusair	
GGA	General Gradient Approximation	Approximation du gradient généralisé
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr	Becke, 3-paramètres, Lee-Yang-Parr
CAM-B3LYP	Coulomb-Attenuating Method B3LYP	Méthode atténuation de Coulomb sur B3LYP
PBE		Perdew-Burke-Ernzerhof
PBE0		Variante de PBE
PBE38		PBE avec 38% d'échange HF
srDFT	short-range DFT	DFT de courte portée
WFT-srDFT	longe-range WFT srDFT	Longue portée WFT combiné à de la courte portée DFT
XXXX-srYYY		XXXX : longue portée de méthode XXXX Courte portée de fonctionnelle YYY
OEP	Optimized Effectif Potentiel	Potentiel Effectif Optimisé
RSHf	Range-Separeted Hybrid invloving full range integrals	Hybride à séparation de portée impliquant des intégrales totales
RSDHf	Range-Separeted Double Hybrid invloving full range integrals	Double hybrides à séparation de portée impliquant des intégrales totales
RCC	Relativistic and Correlation Consistent	Relativiste et compatible avec la corrélation
E		Energie
u.a.		unité atomique
Td		Tétraédrique

Acronyme	Désignation en Anglais	Traduction en Français
DC	Dirac-Coulomb	
sfDC	Spin-Free DC	Spin libre DC
NR	Non Relativistic	Non Relativiste
CPP	Complex Polarization Propagator	Propagateur de Polarisation Complexe
RMN		Résonance magnétique nucléaire
CGO	Common Gauge Origin	Origine Commune de jauge
CTOCD	Continuous Transformation Of Current Density	Transformation continu de la densité de courant
OMO	Orthonormalized Molecular Orbitals	Orbitales moléculaire orthonormalisées
LAO	London Atomic Orbitals	Orbitales atomique de London
GIAO	Gauge Including Atomic Orbital	Orbital incluant l'origine de jauge
GIMIC	Gauge Including Magnetically Induced Current Density	Jauge incluant la Densité de Courant Induite par un champ magnétique
RKB	Restricted Kinetic Balance	Balance cinétique restreinte
UKB	Unrestricted Kinetic Balance	Balance cinétique non restreinte
sMB	Simple Magnetic Balance	Balance magnétique simple
RMB	Restricted Magnetic Balance	Balance magnétique restreinte
ANO	Atomic natural orbitals	
STO	Slater Type Orbital	Orbital de Slater

Modélisation des Interactions Faibles en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Résumé

Les descriptions des interactions faibles et notamment de la dispersion représentent un problème majeur pour la théorie de la fonctionnelle de la densité. En effet, le caractère fortement local des fonctionnelles rend problématique la description des interactions à longue-portée. Aussi, plusieurs stratégies sont envisagées: des corrections des fonctionnelles existantes ou une introduction de méthodes post-Hartree-Fock par séparation de portée. Des résultats dans les deux cas sont exposés. Tout d'abord, la méthodologie hybride est appliquée à des dimères de métaux de transition (Cr_2 , Mn_2 et Zn_2). Ensuite, le calcul de coefficients de corrections pour la dispersion dans un cadre relativiste est présenté. Enfin, les interactions faibles peuvent également résulter de l'interaction d'une molécule avec un champ magnétique. Dans ce cadre, une modélisation de la modification de la densité électronique dans les systèmes aromatiques sous l'influence d'un champ magnétique extérieur est présentée.

Mots clefs : Interaction de van der Waals, interaction de dispersion, coefficients de correction C_6 théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), séparation de portée, théorie des perturbations multiréférence, liaison métal-métal, chimie quantique relativiste, propriétés relativistes, propriétés magnétiques, orbitales de London, densité électronique.

Résumé en anglais

In quantum chemistry description of weak interactions, and particularly dispersion forces, are major problems for density functional theory. The strongly local character of functional does not allow to describe properly the long range interactions. Thus, two different strategies have been considered. Correcting the available functional or introduce post-Hartree-Fock methods by mean of range separation.

Results in the two cases are discussed. First, the range separated hybrid methodology is applied to transition metal dimers (Cr_2 , Mn_2 and Zn_2). Then, correction coefficients for dispersion are calculated within the relativistic framework. Within this relativistic framework, a modelling of the electronic density in aromatic system under the influence of an external magnetic field is also presented.

Key-words: Van der Waals forces, dispersion forces, dispersive interaction, C_6 correction coefficient, density-functional theory (DFT), range separation, multi-reference perturbation theory, metal-metal bond, relativistic quantum chemistry, relativistic properties, magnetic properties, London orbitals, electronic density.