

L'approche "Broken Symmetry" dans le formalisme UDFT :

la prise en compte de la corrélation statique



Asma Marzouk

LADIR : Laboratoire de Dynamique, Interaction et Réactivité

• Plan

1 – Problématique

2 – Méthodologie

3 – Application

4 – Procédure

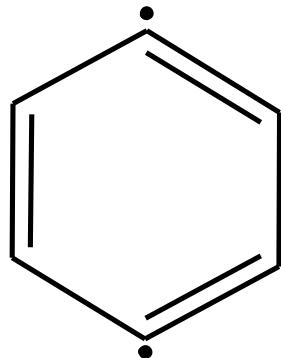
5 – Systèmes avec des métaux de transition

- Cr_2
- Ti_2O
- CoO_6

6 – Conclusion

• Problématique

Caractère biradicalaire :
Fonction d'onde multiréférence



1,4-Dihydrobenzene
p - benzyne

Lischka et al., J. Chem. Phys. **129**, 044306 (2008)

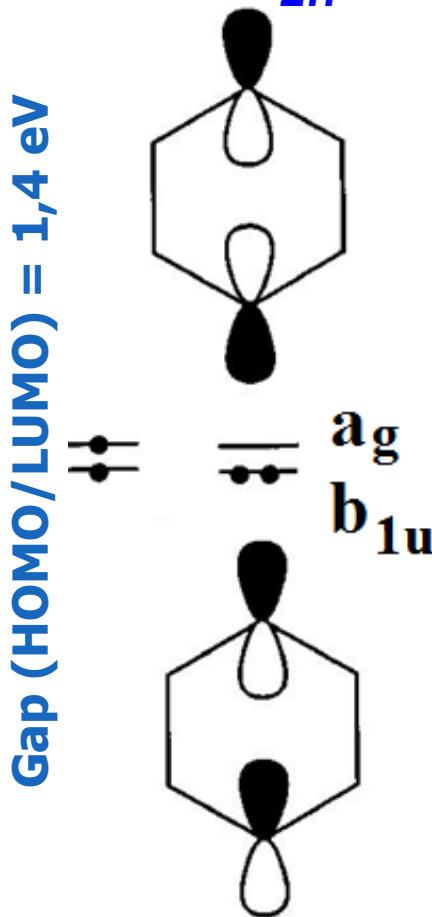
$$1^1 A_g : \left\{ \begin{array}{l} 51\% \sigma^0 (\sigma^*)^2 \pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 \\ + 24\% \sigma^2 (\sigma^*)^0 \pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 \end{array} \right.$$

- $\sigma = 6a_g$: LUMO
- $\sigma^* = 5b_{1u}$: HOMO
- π_1, π_2 et π_3 = Orbitales liantes : $1b_{1u}, 1b_{2g}$ and $1b_{3g}$

• Méthodologie

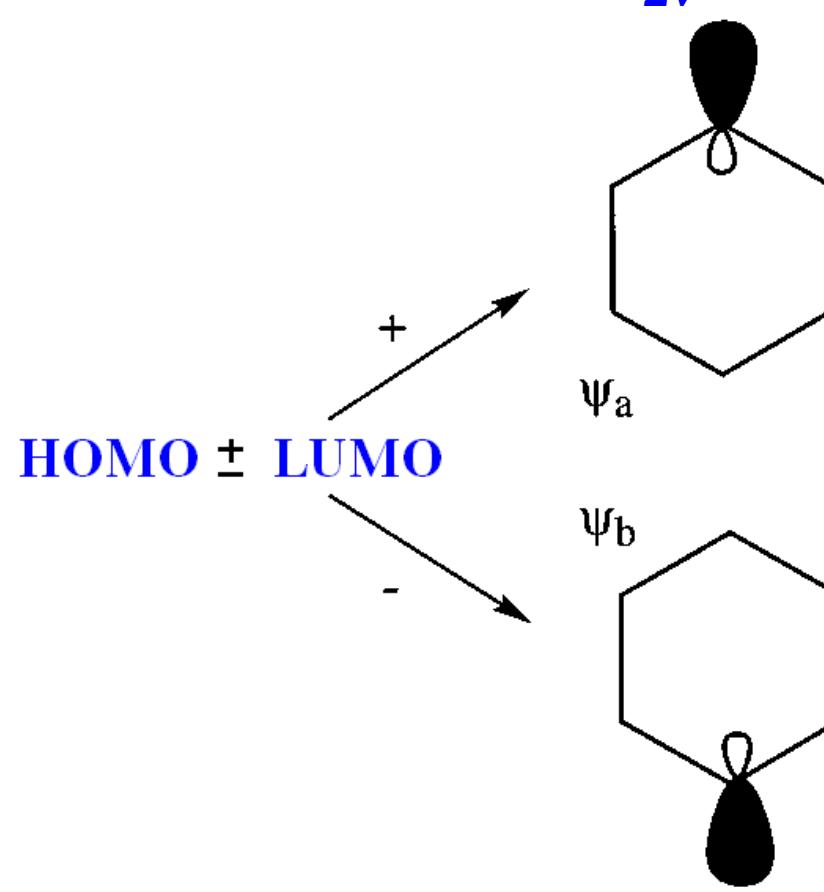
HOMO & LUMO

D_{2h} → Broken-Symmetry

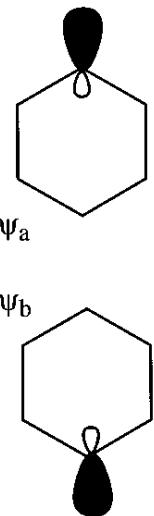


Broken-Symmetry

HOMO – LUMO
mélangées
 C_{2v}



• Méthodologie



$$\Psi_a = \cos \theta \psi_{b_{1u}} + \sin \theta \psi_{a_g}$$

$$\Psi_b = -\sin \theta \psi_{b_{1u}} + \cos \theta \psi_{a_g}$$

→ Fonction d'onde "Singulet à couche ouverte"

Où $M_s=0 \rightarrow S = 0$ (singulet) ou 1 (triplet)

$$\Phi^{\text{BS-UHF}}(\text{Sing}) = |\Psi_a \overline{\Psi_b}\rangle$$

$$= \cos^2 \theta |\psi_{b_{1u}} \overline{\psi}_{b_{1u}}\rangle - \sin^2 \theta |\psi_{a_g} \overline{\psi}_{a_g}\rangle - \sqrt{2} \cos \theta \sin \theta \left({}^3\Psi_{b_{1u}}^{a_g} \right)$$

"singulet ($M_s=0$)" : combinaison linéaire de
singulet ($S=0$) et **triplet ($S=1$)**

- ➔ La méthode BS-UDFT simule le mélange entre deux états singulets de configuration $b_{1u}^2 a_g^0$ et $b_{1u}^0 a_g^2$ au prix d'une contamination triplet!
- ➔ Le caractère biradicalaire :
 - La valeur de la contamination $\langle S^2 \rangle$
 - L'occupation partielle des orbitales naturelles (**NOON**).

• Méthodologie

$$\text{BS-UDFT : } \Psi_{BS-UDFT}^{S=0}(M_S = 0) = a \cdot \Psi^{\text{Sing}}(S=0) + b \cdot \Psi^{\text{Trip}}(S=1)$$

$$\text{avec } a^2 + b^2 = 1$$

$$\left\langle \Psi_{BS-UDFT}^{S=0} \left| S^2 \right| \Psi_{BS-UDFT}^{S=0} \right\rangle = \left\langle S^2 \right\rangle$$

$$\left\langle S^2 \right\rangle = a^2 \left\langle \Psi^{S=0} \left| S^2 \right| \Psi^{S=0} \right\rangle + b^2 \left\langle \Psi^{S=1} \left| S^2 \right| \Psi^{S=1} \right\rangle$$

$$\Rightarrow \begin{cases} b^2 = \left\langle S^2 \right\rangle / 2 \\ a^2 = 1 - b^2 \end{cases}$$

• Méthodologie

$$E_{BS-UDFT}^{S=0} = \langle \Psi_{BS-UDFT}^{S=0} | \hat{H} | \Psi_{BS-UDFT}^{S=0} \rangle$$

$$= a^2 \underbrace{\langle \Psi^{S=0} | \hat{H} | \Psi^{S=0} \rangle}_{E(\text{Sing})} + b^2 \underbrace{\langle \Psi^{S=1} | \hat{H} | \Psi^{S=1} \rangle}_{E(\text{Trip})}$$

$$\Rightarrow E^{\text{corrected}}(\text{Sing}) = \frac{E_{BS-UDFT}^{S=0} - b^2 \times E(\text{Trip})}{a^2}$$

$$\omega_i(\text{Sing}) = \frac{\omega_i^{BS-UDFT} - b^2 \cdot \omega_i(\text{Trip})}{a^2}$$

• Application

Écart entre $^1\text{A}_g$ et $^3\text{B}_{3u}$:

0.164 (MCSCF/cc-pVTZ)

0.348 (MRAQCC/cc-pVTZ),

Lischka et al., J. Chem. Phys. 129,
044306 (2008)

0.287 eV (MRAQCC-LRT/cc-pVTZ)

0.13 (CASSCF(8,8)/6-31G*)

Clark et al., JACS. 123, 2650 (2001)

0.22 eV (EOM-SF-CCSD/6-31G*)

Krylov et al., Mol. Phys. 105, 2515 (2007)

-0.28 (RDFT)

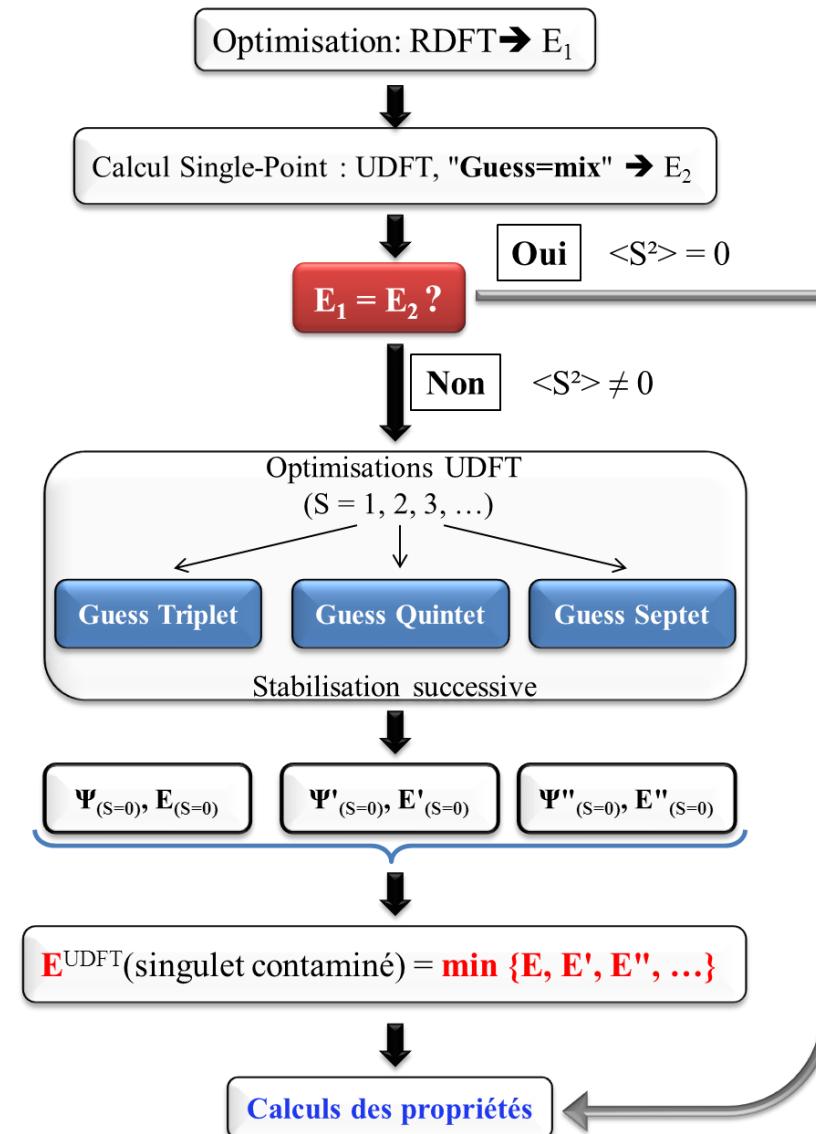
Alikhani et al.
TPSSTPSS/TZVP

0.14 (BS-UDFT)

0.26 (BS-UDFT corrigée)

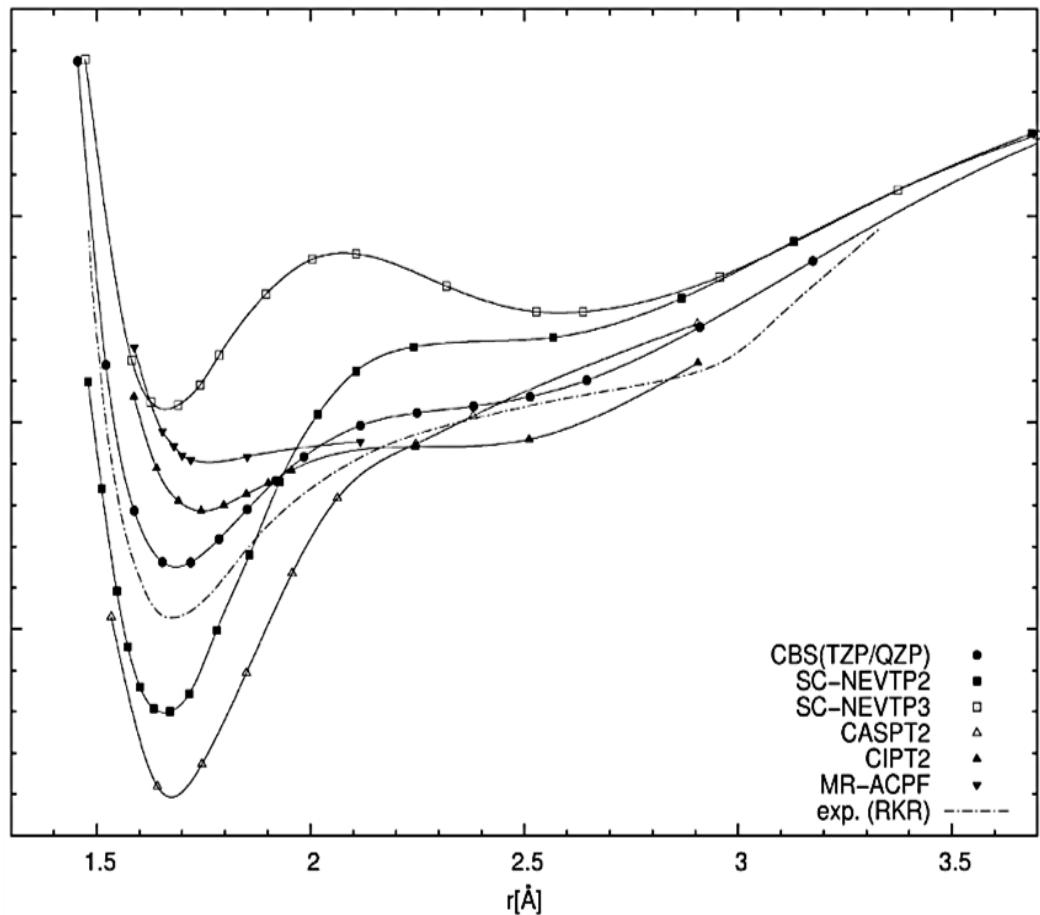
• Procédure

Méthodologie : Singulet antiferromagnétique par UDFT-BS



Les systèmes métalliques et la DFT

• Cas de Cr₂



- 1.3 billion de configurations
- **CIPT2** (Celani, Stoll, Werner, Knowles; Mol. Phys. **2004**)
- **BS-UDFT (B3LYP et B3P86)**
(Edgecombe, Becke, Chem. Phys. Lett., **1995**)

- Résultats expérimentaux : à **1.68 Å** (35,3 kcal/mol) et **3 Å** (21 kcal/mol)
(Anderson, Chem. Phys. Lett; **1995**)

• Cas de Cr₂

BS-UDFT : NOON

OM	Occupation	Couple	Indice de liaison
1 -18	2.00		
19	1.88		
30	0.12	19-30	0.88
20	1.26		
29	0.74	20-29	0.26
21	1.26		
28	0.74	21-28	0.26
22	1.23		
27	0.77	22-27	0.23
23	1.08		
26	0.92	23-26	0.08
24	1.08		
25	0.92	24-25	0.08

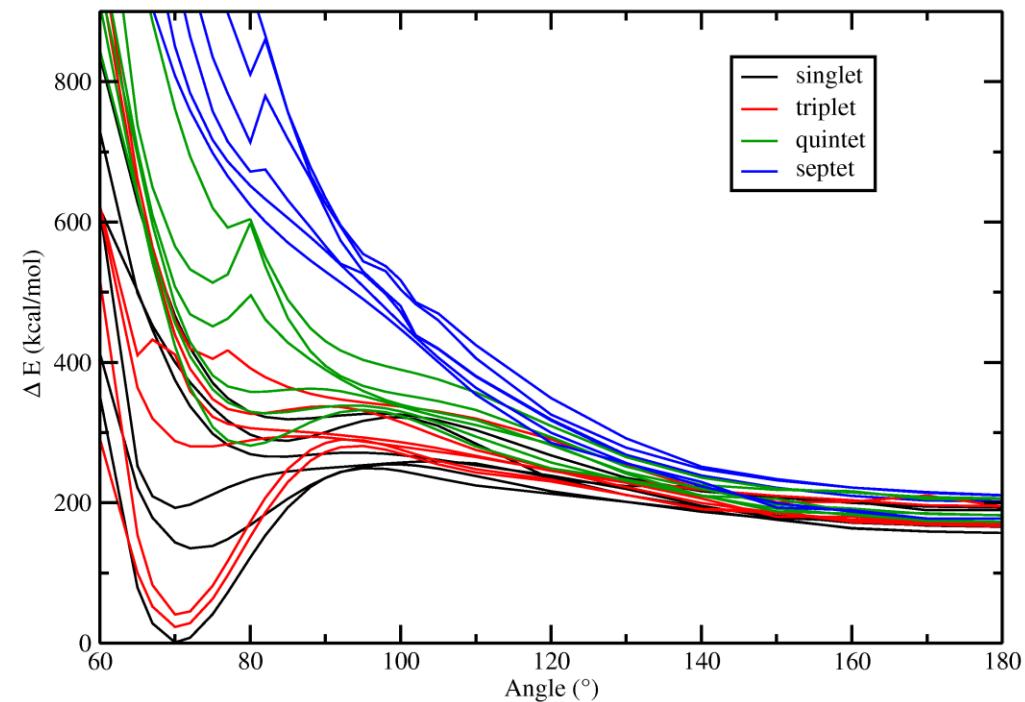
- 12 OM (α et β) partiellement occupées → S_{\max} → Propriétés antiferromagnétiques

$$\begin{aligned} \Psi_{BS-UDFT}^S(M_S = 0) = & a_1 \cdot \Psi^1(S=0) + a_2 \cdot \Psi^3(S=1) \\ & + a_3 \cdot \Psi^5(S=2) + a_4 \cdot \Psi^7(S=3) \\ & + a_5 \cdot \Psi^9(S=4) + a_6 \cdot \Psi^{11}(S=5) \\ & + a_7 \cdot \Psi^{13}(S=6) \end{aligned}$$

- Le singulet est contaminé principalement par le triplet et le quintet.
- $\langle S^2 \rangle = 5.03$

• Cas de Ti₂O

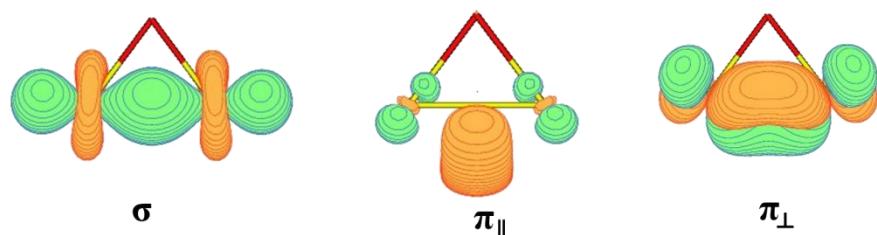
CASPT2/ANO-RCC



$$\Delta E(\text{Sing}/\text{Trip}) = 0.9 \text{ kcal/mol}$$

Choix de la fonctionnelle DFT ??

Paramètres optimisées par CASPT2:



Singulet:

$$\text{O-Ti} : 1.834 \text{ \AA}$$

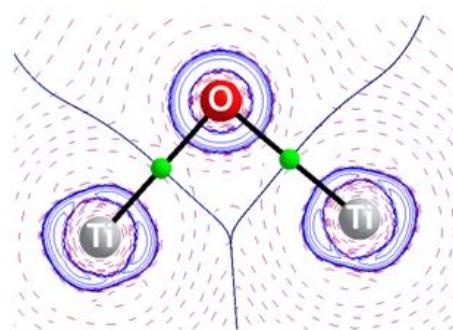
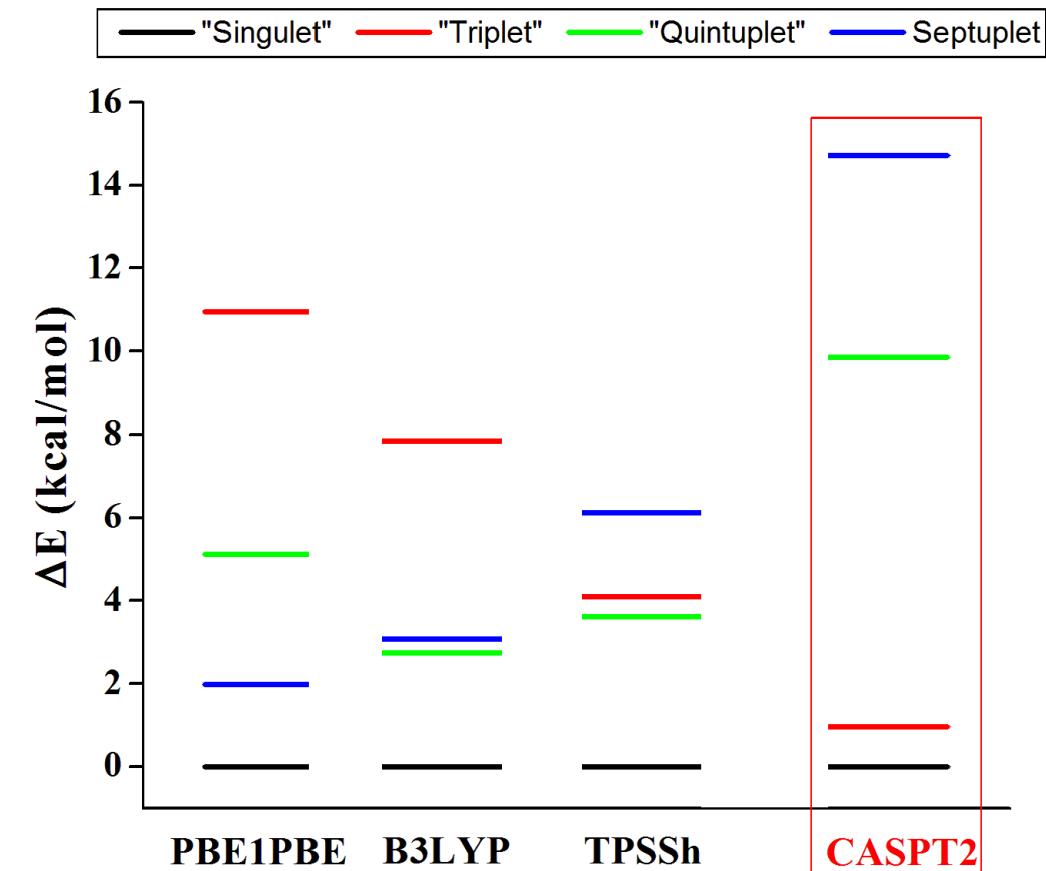
$$TiOTi = 71.8^\circ$$

Triplet:

$$\text{O-Ti} : 1.835 \text{ \AA}$$

$$TiOTi = 71.7^\circ$$

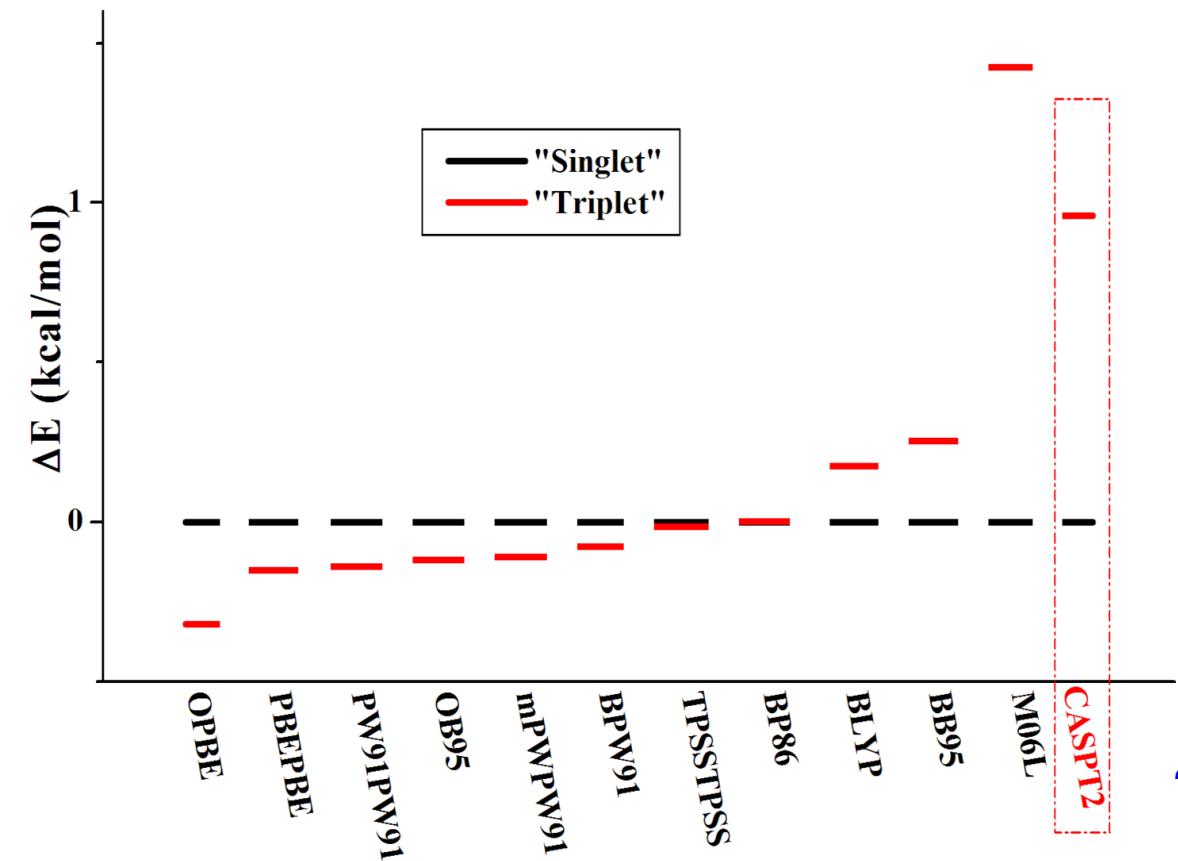
• Cas de Ti_2O



$\text{TiOTi} \square 92^\circ$
 $\text{O-Ti} : 1.84 \text{ \AA}$

Trois inconvénients pour les fonctionnelles hybrides

• Cas de Ti₂O



Singlet: M06L/6-311+G(2d)

O-Ti : 1.844 Å

TiOTi = 69.9°

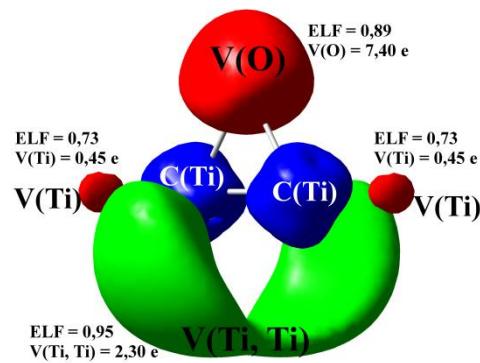
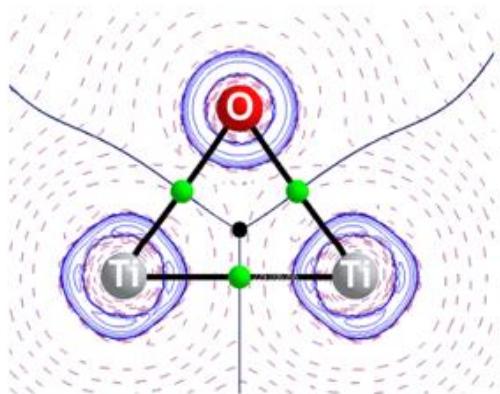
Triplet: M06L/6-311+G(2d)

O-Ti : 1.845 Å

TiOTi = 70.8°

$$\Delta E(\text{Sing}/\text{Trip}) = 1.4 \text{ kcal/mol}$$

• Cas de Ti₂O



Singulet: M06L/6-311+G(2d)

O-Ti : 1.844 Å

TiOTi = 69.9°

Triplet: M06L/6-311+G(2d)

O-Ti : 1.845 Å

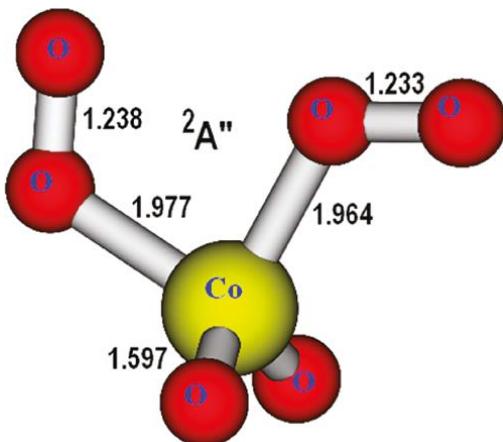
TiOTi = 70.8°

$$\Delta E(\text{Sing}/\text{Trip}) = 1.4 \text{ kcal/mol}$$

- $\langle S^2 \rangle = 0.7$
- **NOON** : 26^e et 27^e OM partiellement occupée (1.55 et 0.45)

$$\rightarrow \Psi_{BS-UDFT}^{S=0}(M_S=0) = a \cdot \Psi^{\text{Sing}}(S=0) + b \cdot \Psi^{\text{Trip}}(S=1)$$

• Cas de CoO_6



- Le Doublet est contaminé par le quadruplet :
 - $\langle S^2 \rangle = 2.60$ (**M06L**)
(entre 0.75 (Doublet) et 3.75 (Quadruplet)).
 - NOON:**

OM	Occupation	Couple	Indice de liaison
1 -34	2.00		
35	1.84		
41	0.16	35-41	0.84
36	1.66		
40	0.34	36-40	0.66
37	1.19		
39	0.81	37-39	0.19
38	1.00		0

• Conclusion

La DFT peut décrire d'une manière satisfaisante les systèmes à caractère multiréférence , **MAIS ...**

- Le choix de la bonne fonctionnelle
- Comparaison à des données expérimentales et/ou théorique de référence

Merci ...