

Nou funcional de la densitat per al càlcul de segones hiperpolaritzabilitats

New density functional for the calculation of second hyperpolarizabilities

Pau Besalú-Sala,¹ Pedro Salvador,¹ Eduard Matito^{2,3} i Josep M. Luis¹

¹ Universitat de Girona. Departament de Química i Institut de Química Computacional i Catàlisi

² Universitat del País Basc. Facultat de Química i Donostia International Physics Center

³ Ikerbasque. Basque Foundation for Science

Resum: El càlcul de propietats òptiques no lineals utilitzant la teoria del funcional de la densitat (DFT) continua sent un repte. Els funcionals híbrids de rang separat són els que aconseguen prediccions millors per a la segona hiperpolaritzabilitat (γ). Tot i això, els seus errors encara depenen molt de la família de molècules que s'estudii. En el nostre grup hem desenvolupat una nova estratègia per ajustar el funcional de rang separat LC-BLYP per a cada molècula, millorant-ne la precisió per calcular γ . Els errors en el càlcul de les γ que s'obtenen amb el nostre nou funcional (OT α -LC-BLYP) es redueixen a la meitat comparant-los amb els errors dels funcionals més acurats.

Paraules clau: DFT, química computacional, hiperpolaritzabilitat.

Abstract: Computation of nonlinear optical properties by means of the density functional theory (DFT) is still a challenge. Although range-separated hybrid functionals display the best performance for the second hyperpolarizabilities (γ) to date, their errors are still dependent on the type of molecules studied. Our research group has developed a new strategy to optimally tune the range-separated hybrid LC-BLYP functional for each molecule, improving the accuracies in γ calculation. The average error of γ values obtained with our new functional, OT α -LC-BLYP, is reduced by half as compared to the most accurate functionals applied up to now.

Keywords: DFT, computational chemistry, hyperpolarizability.

Introducció

Els materials que presenten propietats òptiques no lineals (NLOP) són d'un gran valor industrial i tecnològic, ja que s'utilitzen en aplicacions tan diverses com el desenvolupament de nous dispositius làser, les telecomunicacions o com a agents de contrast en medicina [1-5]. Per entendre d'una manera completa el comportament d'aquests materials i poder-ne dissenyar de nous amb NLOP a mida, la química computacional pren una gran rellevància. A escala molecular, l'energia en presència d'un camp elèctric es pot expandir en sèrie de Taylor:

$$E(F) = E(0) - \mu F - \frac{1}{2!} \alpha F^2 - \frac{1}{3!} \beta F^3 - \frac{1}{4!} \gamma F^4 - \sum_{i=5}^{\infty} \frac{1}{i!} \frac{\partial^i E}{\partial F^i} F^i \Big|_{F=0}. \quad (1)$$

En aquest cas, μ és el moment dipolar permanent, α la polaritzabilitat lineal, i β i γ la primera i la segona hiperpolaritzabili-

tats, les quals confereixen al sistema químic la capacitat d'experimentar una polarització electrònica no lineal respecte al camp elèctric aplicat. És a dir, com més rellevància tinguin β i γ a la sèrie de Taylor, més NLOP es preveuen per al sistema. Per calcular acuradament les hiperpolaritzabilitats, es requereix treballar amb una funció d'ona que inclogui la correlació electrònica, com, per exemple, els mètodes *ab initio* post-Hartree-Fock (post-HF). Aquest tipus de càlculs, tot i ser molt precisos, són molt costosos computacionalment i, per tant, només es poden obtenir per a sistemes molt petits o model. Així doncs, hi ha un gran interès per aconseguir calcular de manera acurada les hiperpolaritzabilitats amb la teoria del funcional de la densitat (DFT), que és un mètode que també inclou la correlació i que és computacionalment rendible. Malauradament, no es coneix la forma exacta del funcional i, per tant, s'ha de treballar amb aproximacions (DFA) d'aquest. Els DFA actuals fallen especialment a l'hora de calcular la segona hiperpolaritzabilitat (γ), que és la propietat en la qual se centra aquest estudi. Dins la immensitat de DFA de què disposem actualment, els millors funcionals per calcular γ són els funcionals híbrids. Entre aquesta família de DFA, concretament els funcionals híbrids de rang separat (RSH) són els que donen millors resultats. Aquests

Correspondència: Pau Besalú-Sala
Universitat de Girona. Departament de Química i Institut de Química Computacional i Catàlisi
C. de Maria Aurèlia Capmany, 69. 17003 Girona
Tel.: +34 972 418 367
A/e: pau.besalu@udg.edu

funcionals es caracteritzen per incorporar un percentatge d'intercanvi exacte en la definició del DFA que varia en funció de la distància electró-electró. Per fer-ho, l'operador $1/\hat{r}_{1,2}$ per a l'energia d'intercanvi se substitueix per una funció, que depèn dels paràmetres ρ , ζ i ω i de la distància interelectrònica:

$$\frac{1}{\hat{r}_{1,2}} \equiv \frac{1 - [\rho + \xi \cdot \text{erf}(\omega \cdot r_{1,2})]}{\hat{r}_{1,2}} + \frac{\rho + \xi \cdot \text{erf}(\omega \cdot r_{1,2})}{\hat{r}_{1,2}} \quad (2)$$

Aquí, ρ és la quantitat d'intercanvi exacte afegida a totes les distàncies electró-electró, ζ regeix la quantitat d'intercanvi exacte extra afegida només a llargues distàncies electró-electró i ω controla la rapidesa de la transició entre la zona de curta distància electró-electró i la de llarga distància electró-electró. Un exemple d'RSH ve donat per LC-BLYP, que es caracteritza per basar-se en el funcional pur BLYP [6-7], i el modifica emprant els paràmetres $\rho = 0,0$, $\zeta = 1,0$ i $\omega = 0,47 \text{ Bohr}^{-1}$; això assegura que, en distàncies interelectròniques llargues, el funcional utilitza un 100% d'intercanvi exacte, la qual cosa redueix molt l'anomenat error d'autointeracció (SIE) i també provoca que el potencial de correlació i intercanvi (V_{xc}) decaigui de manera proporcional a $1/r$, fet que no poden reproduir altres DFA.

Els paràmetres ρ , ζ i ω es van calibrar originalment a partir de diversos tests amb bases de dades de sistemes amb característiques electròniques particulars, però es poden modificar de manera més o menys arbitrària. Una manera de seleccionar paràmetres de manera no arbitrària és adaptar-los (habitualment modificant ω) específicament per a cada molècula de tal manera que s'imposi una condició que el funcional exacte compleix, fet que millora conceptualment la qualitat del funcional. Una de les estratègies més conegudes és imposar que l'energia de l'orbital ocupat de més alta energia correspongui a l'energia del potencial d'ionització canviada de signe, és a dir, imposar el teorema de Janak [8]. Si aquest requeriment es compleix tant per al sistema neutre com per al sistema aniónic, en què el potencial d'ionització correspon a l'afinitat electrònica del sistema neutre, l'equació que s'ha de minimitzar és la següent:

$$J(\omega) = \sum_{i=0}^1 IP(N + i, \omega) + E_{\text{homo}}(N + i, \omega), \quad (3)$$

on $IP(N + i, \omega)$ correspon al potencial d'ionització del sistema neutre o aniónic calculat amb un valor de ω determinat, i $E_{\text{homo}}(N + i, \omega)$ correspon a l'energia de l'orbital ocupat de més alta energia per al sistema neutre o aniónic calculada amb un valor de ω determinat. Aquesta estratègia s'ha utilitzat amb

èxit per calcular estats excitats de transferència de càrrega o absorcions òptiques en sòlids monodimensionals [9-10]. Però, malauradament, no ha donat bons resultats per als càlculs de γ i, per tant, és necessària una nova estratègia per adaptar el paràmetre ω . En aquest treball es proposa adaptar el paràmetre ω del funcional LC-BLYP per a cada molècula d'un conjunt representatiu de seixanta compostos amb característiques electròniques diverses, agrupant sistemes amb γ petita i γ gran (figura 1), de tal manera que el nou paràmetre ω triat per a cada molècula sigui capaç d'obtenir una γ molt més propera al resultat obtingut pel mètode *coupled-cluster* amb excitacions senzilles, dobles i inclusió de les triples pertorbacionalment (CCSD(T)), *a priori* de millor qualitat.

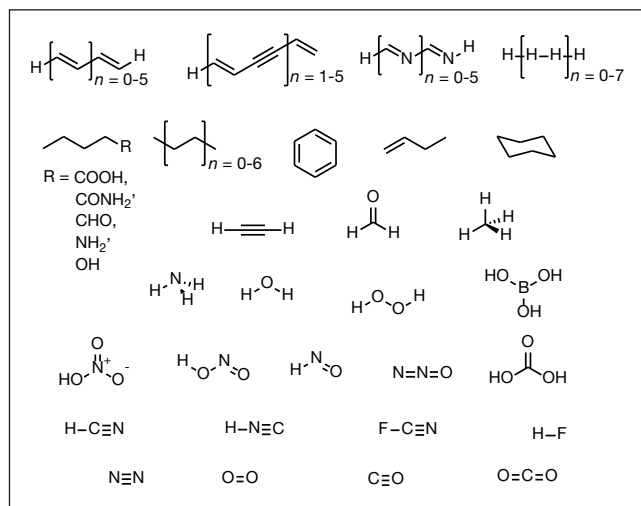


FIGURA 1. Les seixanta molècules que formen el test d'estudi. Elaboració pròpia.

Resultats i discussió

Correlació entre ω_{cc} i la polaritzabilitat

Per a cadascuna de les seixanta molècules estudiades, es va calcular el valor de ω que s'ha d'emprar per tal de reproduir els valors de γ calculats amb CCSD(T), que anomenarem ω_{cc} . Seguidament es van provar diversos descriptors relacionats amb la γ que fossin genèrics i fàcils de determinar. En concret, es van provar diversos índexs de deslocalització electrònica [11], energies d'excitació i la mateixa γ calculada amb el funcional sense modificar, per tal que actués com a autodescriptor. Finalment, es va veure que la polaritzabilitat (α) calculada per LC-BLYP era el descriptor que donava lloc a prediccions més acurades. Per tal de construir un descriptor amb la màxima extensió possible, es va decidir utilitzar α/N , on N és el nombre d'electrons. Com

que ω està comprès en el rang $[0,1]$ i, en canvi, α/N teòricament pot prendre qualsevol valor real, per tal de reduir-ne el domini, s'utilitza com a descriptor final $\log(\alpha/N)$, que anomenarem I_α . La correlació obtinguda presenta un valor de $R^2 = 0,77$ (figura 2). Tenint en compte que una desviació respecte a ω_{cc} de $\Delta\omega = 0,05 \text{ Bohr}^{-1}$ gairebé no afecta el valor final de γ , amb aquest valor de R^2 , que per a altres objectius es consideraria baix, n'hi ha prou per obtenir resultats de γ de bona qualitat.

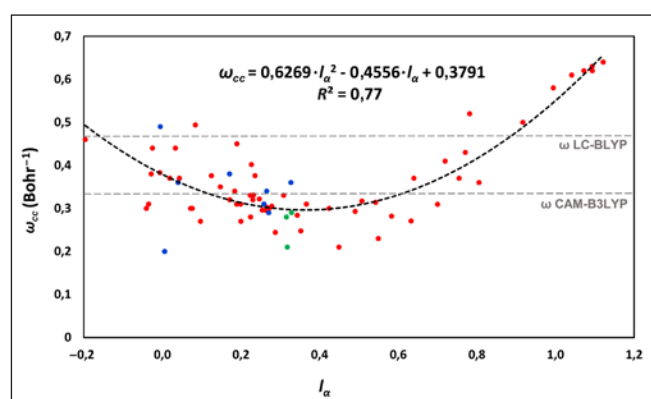


FIGURA 2. Correlació entre ω_{cc} i el descriptor I_α obtinguda amb les seixanta molècules de l'estudi (vermell). Addicionalment, posició de les molècules del conjunt A (verd) i B (blau) en el núvol de punts (vide infra). Elaboració pròpia.

Comparació respecte d'altres funcionals

A partir de la correlació entre $\log(\alpha/N)$ i ω_{cc} es pot obtenir una ω diferent adaptada per a cada molècula i, subseqüentment, calcular una γ de millor qualitat. Anomenarem aquest nou mètode OT_α -LC-BLYP. Aquest procediment es va dur a terme per a les seixanta molècules estudiades: es van comparar els errors absoluts mitjans (MAE) i els errors relatius mitjans (MAPE) respecte als valors amb CCSD(T), i es van comparar amb els errors que presenten diversos funcionals ja coneguts

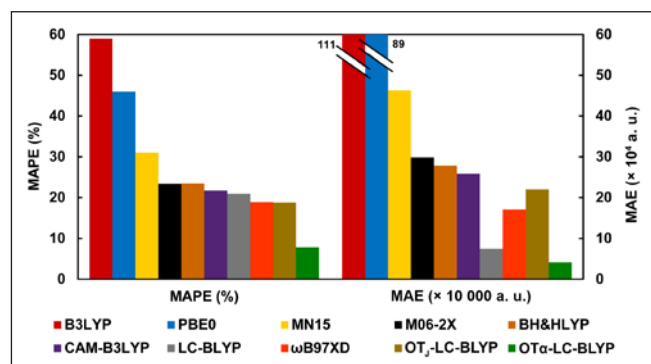


FIGURA 3. MAPE i MAE en la predicció de γ per a tots els funcionals estudiats respecte de CCSD(T). Elaboració pròpia.

a la literatura (figura 3). Concretament, es van estudiar els funcionals híbrids globals GGA (aproximacions de gradient generalitzat), com ara B3LYP [6-7], PBE0 [12] i BH&HLYP [13]; els híbrids globals meta-GGA M06-2X [14] i MN15 [15]; els funcionals de rang separat LC-BLYP [16], CAM-B3LYP [17] i ω B97XD [18], i el funcional LC-BLYP adaptat de manera òptima basant-se en la minimització de la funció $J(\omega)$ (eq. 3), que anomenarem a partir d'ara OT_α -LC-BLYP.

Com es pot observar a la figura 3, els funcionals híbrids són els que donen errors de més magnitud, tant en valor absolut com de forma relativa. En concordança amb altres estudis [19], quan s'incorpora una quantitat superior d'intercanvi exacte dins la mateixa família de funcionals (passant de B3LYP a BH&HLYP o d'MN15 a M06-2X), es redueixen de manera significativa els errors obtinguts (MAPE $\approx 60\%$ a MAPE = 23%, en el cas de B3LYP a BH&HLYP). Tal com era previst, la família de funcionals que presenta errors més petits és la dels funcionals de rang separat. Tot i això, si es compara amb la resta de funcionals de rang separat, incloent-hi LC-BLYP (MAPE = 20%), que és el funcional en el qual es basa la nostra aproximació, OT_α -LC-BLYP redueix dràsticament l'error mitjà (i.e., MAPE = 6%). Per la seva banda, el MAE es redueix a la meitat en passar d'LC-BLYP a OT_α -LC-BLYP. Aquest fet remarca que un canvi en la manera de calcular l'energia d'intercanvi produeix un gran canvi en la precisió de la γ calculada.

Tests en noves molècules

Es van dissenyar dos conjunts de molècules (conjunt A i conjunt B; figura 4), que presenten possibles fonts de NLOP dife-

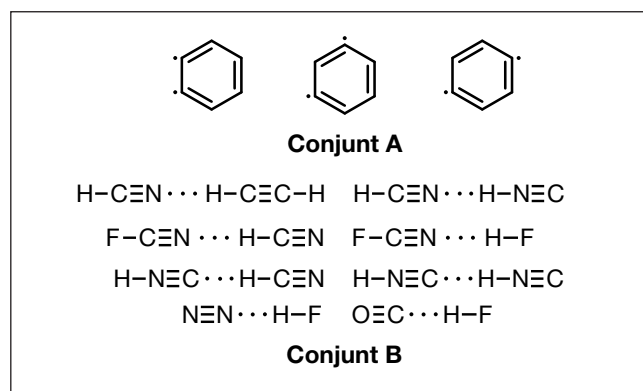


FIGURA 4. Conjunts moleculars A i B. Elaboració pròpia.

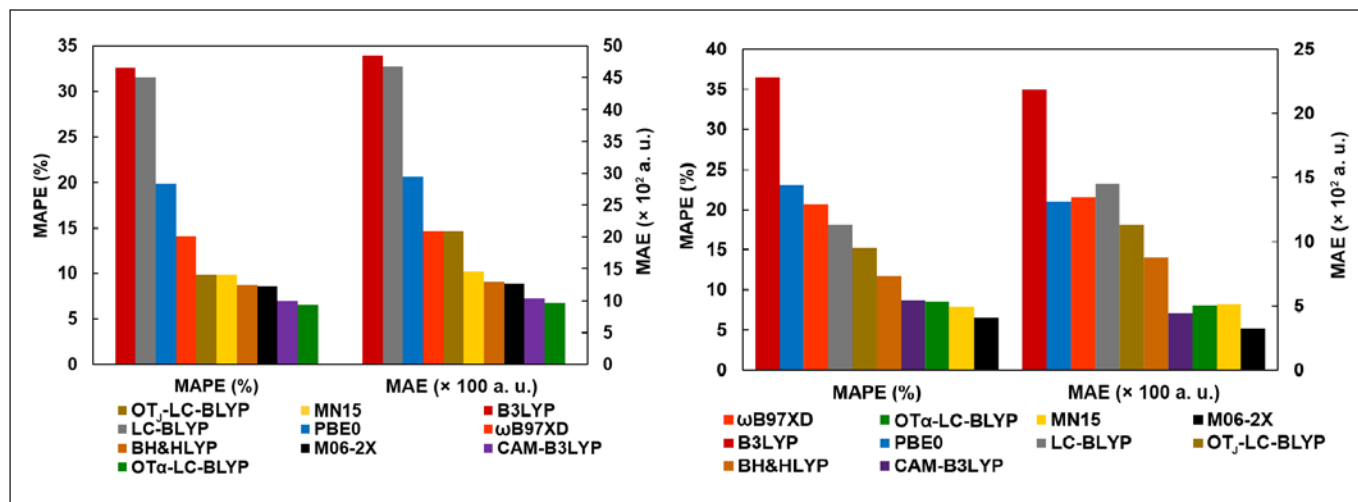


FIGURA 5. MAPE i MAE en la γ de tots els funcionals estudiats respecte de CCSD(T). A l'esquerra, el conjunt A, i a la dreta, el conjunt B. Elaboració pròpia.

rents a les seixanta molècules estudiades inicialment. El sistema A consisteix en les molècules d'*o*-, *m*- i *p*-benzì, les quals poden presentar NLOP grans degut al seu caràcter radical. El sistema B presenta un conjunt de dímers enllaçats per punts d'hidrogen, els quals poden incrementar les NLOP del sistema conjunt.

La γ d'aquestes molècules es va calcular amb OT_{α} -LC-BLYP, així com amb la resta de funcionals descrits prèviament i el mètode CCSD(T). Per al sistema A, el mètode OT_{α} -LC-BLYP va presentar el MAPE més reduït (6%) d'entre tots els mètodes provats, mentre que, per al conjunt B, el nostre nou funcional està entre els millors funcionals: tots presenten un MAPE molt similar (8%) (figura 5). Globalment, el funcional OT_{α} -LC-BLYP és una bona eina per calcular les propietats òptiques de tots els compostos estudiats.

Conclusions

En aquest treball es presenta un estudi complet de l'error de diversos funcionals per calcular la segona hiperpolaritzabilitat, utilitzant com a referència els valors obtinguts amb CCSD(T) per a un conjunt de seixanta molècules. Seguint la línia de diversos estudis previs, els funcionals de rang separat són els més acurats. Per a cadascun dels seixanta sistemes químics, i basant-nos en el funcional LC-BLYP, s'ha determinat el valor del paràmetre ω necessari per reproduir la γ obtinguda amb CCSD(T). Hem confirmat que aquest paràmetre és essen-

cial a l'hora de dissenyar nous funcionals de rang separat per al càlcul de les NLOP. La γ més precisa és la que s'obté després del càlcul amb el nou funcional OT_{α} -LC-BLYP, que aconsegueix reduir a un terç el MAPE, i a la meitat el MAE, d'LC-BLYP. El disseny d' OT_{α} -LC-BLYP es basa en una correlació quadràtica entre ω_{cc} i el descriptor $l\alpha$. El nou funcional de rang separat OT_{α} -LC-BLYP utilitza aquesta correlació per predir el valor adaptat de ω que reproduïx el valor de γ obtingut amb CCSD(T).

Els resultats obtinguts per als conjunts moleculars A i B són molt prometedors, i suggereixen que aquesta correlació es pot generalitzar per incloure un espectre més ampli de sistemes moleculars i molècules que presentin grans γ i degudes a motius diferents a la deslocalització de tipus π .

Agraïments

Aquest treball ha rebut el suport del finançament del Govern d'Espanya (Ministeri de Ciència i Innovació, PGC2018-098212-B-C22 a Pedro Salvador i Josep M. Luis, i PGC2018-098212-B-C21 i EUR2019-103825 a Eduardo Matito), la Generalitat de Catalunya (2017 SGR 39 a Josep M. Luis), la Diputació Foral de Guipúscoa (2019-CIEN-000092-01 a Eduardo Matito), el Govern Basc (IT1254-19 i PIBA19-0004 a Eduardo Matito) i de la beca predoctoral concedida a Pau Besalú-Sala (FPU 17/02058). També volem agrair els recursos computacionals al Consorci de Serveis Universitaris de Catalunya (CSUC).

Referències i altres fonts

- [1] DALTON, L. R.; SULLIVAN, P. A.; BALE, D. H. «Electric field poled organic electro-optic materials: State of the art and future prospects». *Chem. Rev.*, 110 (2010), p. 25–55.
- [2] DALTON, L. R.; BENIGHT, S. J.; JOHNSON, L. E.; KNORR, D. B.; KOSILKIN, I.; EICHINGER, B. E.; ROBINSON, B. H.; JEN, A. K. Y.; OVERNEY, R. M. «Systematic nanoengineering of soft mater organic electro-optic materials». *Chem. Mater.*, 23 (2011), p. 430–445.
- [3] BOIXEL, J.; GUERCHAIS, V.; LE BOZEC, H.; JACQUEMIN, D.; AMAR, A.; BOUCEKINE, A.; COLOMBO, A.; DRAGONETTI, C.; MARINOTTO, D.; ROBERTO, D.; RIGHETTO S.; DE ANGELIS, R. «Second-order NLO switches from molecules to polymer films based on photochromic cyclometalated platinum(II) complexes». *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014), p. 5367–5375.
- [4] HALES, J. M.; MATICHAK, J.; BARLOW, S.; OHIRA, S.; YESUDAS, K.; BREDAS, J. L.; PERRY, J. W.; MARDER, S. R. «Excited-state dynamics and dye–dye interactions in dye-coated gold nanoparticles with varying alkyl spacer lengths». *Science*, 327 (2010), p. 1485–1488.
- [5] DENK, W.; STRICKLER, J.; WEBB, W. «Two-photon laser scanning fluorescence microscopy». *Science*, 248 (1990), p. 73–76.
- [6] BECKE, A. D. «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior». *Phys. Rev. A*, 38 (1988), p. 3098–3100.
- [7] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. «Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density». *Phys. Rev. B*, 37 (1988), p. 785–789.
- [8] JANAK, J. F. «Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon$ in density-functional theory». *Phys. Rev. B*, 18 (1978), p. 7165–7168.
- [9] BHANDARI, S.; CHEUNG, M. S.; GEVA, E.; KRONIK, L.; DUNIETZ, B. D. «Fundamental gaps of condensed-phase organic semiconductors from single-molecule calculations using polarization-consistent optimally tuned screened range-separated hybrid functionals». *J. Chem. Theory Comput.*, 14 (2018), p. 6287–6294.
- [10] MANNA, A. K.; REFAELY-ABRAMSON, S.; REILLY, A. M.; TKATCHENKO, A.; NEATON, J. B.; KRONIK, L. «Quantitative prediction of optical absorption in molecular solids from an optimally tuned screened range-separated hybrid functional». *J. Chem. Theory Comput.*, 14 (2018), p. 2919–2929.
- [11] BADER, R. F. W. *Atoms in molecules: A quantum theory*. Oxford: Oxford University Press, 1990.
- [12] ADAMO, C.; BARONE, V. «Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model». *J. Chem. Phys.*, 110 (1999), p. 6158–6170.
- [13] BECKE, A. D. «A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories». *J. Chem. Phys.*, 98 (1993), p. 1372–1377.
- [14] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. «The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals». *Theor. Chem. Acc.*, 120 (2008), p. 215–241.
- [15] YU, H. S.; HE, X.; LI, S. L.; TRUHLAR, D. G. «A Kohn–Sham global-hybrid exchange–correlation density functional with broad accuracy for multi-reference and single-reference systems and noncovalent interactions». *Chem. Sci.*, 7 (2016), p. 5032–5051.
- [16] IIKURA, H.; TSUNEDA, T.; YANAI, T.; HIRAO, K. «A long-range correction scheme for generalized-gradient approximation exchange functionals». *J. Chem. Phys.*, 115 (2001), p. 3540–3544.
- [17] YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. «A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)». *Chem. Phys. Lett.*, 393 (2004), p. 51–57.
- [18] CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. «Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008), p. 6615–6620.
- [19] ZALEŚNY, R.; MEDVED', M.; SITKIEWICZ, S. P.; MATITO, E.; LUIS, J. M. «Can density functional theory be trusted for high-order electric properties? The case of hydrogen-bonded complexes». *J. Chem. Theory Comput.*, 15 (2019), p. 3570–3579.



P. Besalú-Sala



P. Salvador



E. Matito



J. M. Luis

Pau Besalú-Sala es va graduar en química per la Universitat de Girona l'any 2017 i va obtenir el Premi Extraordinari de Grau. Ha estudiat el Màster de Catàlisi Avançada i Modelització Molecular, organitzat per l'Institut de Química Computacional i Catàlisi de la mateixa universitat. Des de 2018 duu a terme els estudis de doctorat al mateix institut de recerca, sota la supervisió del doctor Josep M. Luis i el doctor Miquel Solà. Les seves línies de recerca són el disseny de nous funcionals DFT per al càlcul acurat de propietats òptiques, així com l'estudi de mecanismes de reaccions i la catàlisi computacional.

Pedro Salvador és doctor en química per la Universitat de Girona (2001) i professor agregat a la mateixa universitat des de 2006. La seva principal línia de recerca es basa en el disseny i la implementació de mètodes d'anàlisi de la funció d'ona i de l'estructura electrònica.

Eduard Matito és doctor en química per la Universitat de Girona (2006) i investigador Ikerbasque al Donostia International Physics Center (DIPC). La seva recerca comprèn el desenvolupament de mètodes computacionals per resoldre l'equació de Schrödinger, l'estudi de l'enllaç químic i l'aromaticitat.

Josep M. Luis és doctor en química per la Universitat de Girona (1999) i professor agregat a la mateixa universitat des de 2005. La seva recerca inclou el desenvolupament de mètodes per al càlcul i la descomposició de les propietats òptiques no lineals, la caracterització i el disseny d'electrurs moleculars i l'estudi computacional del mecanisme de l'activació d'enllaços C-H i C-F per mitjà de complexos de metalls de transició.