

**MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2**

**Proposition de stage 2017-2018**

**Internship Proposal 2017-2018**

**Spécialité(s) / Specialty(ies) :**

- Chimie Analytique, Physique, et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :  
 Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :  
 Matériaux / *Materials* :  
 Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering* :

**Laboratoire d'accueil / Host Institution**

Intitulés / *Name* : Laboratoire de Chimie Théorique UMR7616, UPMC

Adresse / *Address* : Tour 12-13 & 13-23, 4ème étage, 4 place place Jussieu, 75005 Paris

Directeur / *Director (legal representative)* : Olivier Parisel

Tél / *Tel* : 0144274053

E-mail : [parisel@lct.jussieu.fr](mailto:parisel@lct.jussieu.fr)

**Equipe d'accueil / Hosting Team : Théorie de la structure électronique**

Adresse / *Address* : Tour 12-13 & 13-23, 4ème étage, 4 place place Jussieu, 75005 Paris

Responsable équipe / *Team leader* : Julien Toulouse

Site Web / *Web site* : <http://www.lct.jussieu.fr/rubrique60.html>

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Julien Toulouse et Emmanuel Giner

Fonction / *Position* : Maître de conférences HDR et Chargé de recherche CNRS

Tél / *Tel* : 0144279658 et 0144277088

E-mail : [julien.toulouse@upmc.fr](mailto:julien.toulouse@upmc.fr) et [giner@lct.jussieu.fr](mailto:giner@lct.jussieu.fr)

Période de stage / *Internship period*<sup>1</sup> : de fin janvier 2018 à fin juin ou fin juillet 2018

***Théorie de la fonctionnelle de la densité avec une fonction d'onde multiréférence***

**Projet scientifique (1 page maximum) / Scientific Project (maximum 1 page):**

1. Projet / Project

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation astucieuse du problème quantique à N corps dans laquelle l'énergie de l'état fondamental est exprimée en fonction de la densité électronique, sans passer par le calcul difficile de la fonction d'onde corrélée du système. Dans l'approche de Kohn-Sham de la DFT, seule l'énergie dite d'échange-corrélation décrivant la partie non classique de l'interaction électron-électron nécessite d'être approchée comme une fonctionnelle de la densité. De nombreuses approximations ont été proposées qui fournissent très souvent une précision raisonnable pour un faible coût de calcul, ce qui explique que la DFT est sans doute aujourd'hui la méthode la plus utilisée en chimie quantique. Cependant, le développement de la DFT est toujours très actif afin d'atteindre une précision toujours croissante.

<sup>1</sup>\* 5 mois à partir du 22 janv 2018 / 5 months not earlier than January, 22<sup>nd</sup> 2018.

Une stratégie pour améliorer la précision consiste à combiner de façon rigoureuse un calcul explicite de type « fonction d'onde » avec une approximation de type « fonctionnelle de la densité » à l'aide d'une décomposition de l'interaction électron-électron coulombienne en contributions de longue et de courte portée (voir par exemple [1]). En particulier, il a été montré ces dernières années que cette approche permettait de décrire correctement les interactions faibles de van der Waals [2] et les propriétés thermochimiques des éléments légers [3]. Des travaux préliminaires [4] montrent également le potentiel de cette approche pour décrire des systèmes moléculaires à couches ouvertes ayant des effets de corrélation statique, comme par exemple des complexes de métaux de transition. Il est donc intéressant de continuer à développer cette approche pour ce dernier type d'applications.

Pour cela, nous proposons durant ce stage de travailler sur :

- a) la formulation rigoureuse des équations permettant de combiner des méthodes de fonction d'onde de type interaction de configurations sélectionnées [5] ou coupled-cluster multiréférence [6] pour la partie de longue portée de l'interaction électron-électron avec une fonctionnelle de la densité pour la partie de courte portée ;
- b) l'implémentation informatique de ces équations dans le programme de chimie quantique « Quantum Package » [7] ;
- c) le développement de nouvelles approximations pour la fonctionnelle de la densité de courte portée utilisant la densité de paires à coalescence ;
- d) des tests et applications sur des systèmes moléculaires ayant des effets de corrélation statique.

## 2. Techniques ou méthodes utilisées / Specific techniques or methods

Dérivation d'équations en chimie quantique, programmation informatique en langage Fortran, utilisation d'un cluster de calcul.

## 3. Références / References

- [1] J. Toulouse, F. Colonna, A. Savin, *Physical Review A* **70**, 062505 (2004)
- [2] J. Toulouse, I. C. Gerber, G. Jansen, A. Savin, J. G. Ángyán, *Physical Review Letters* **102**, 096404 (2009)
- [3] B. Mussard, P. Reinhardt, J. G. Ángyán, J. Toulouse, *Journal of Chemical Physics* **142**, 154123 (2015)
- [4] E. D. Hedegård, J. Toulouse, H. J. Aa. Jensen, submitted, arXiv:1711.03882
- [5] E. Giner, A. Scemama, M. Caffarel, *Canadian Journal of Chemistry* **91**, 879 (2013)
- [6] E. Giner, C. Angeli, Y. Garniron, A. Scemama, J.-P. Malrieu, *Journal of Chemical Physics* **146**, 224108 (2017)
- [7] [github.com/LCPQ/quantum\\_package](https://github.com/LCPQ/quantum_package)