

Méthodes basées sur la théorie de la fonction d'onde et la théorie de la fonctionnelle de la densité pour les systèmes finis et infinis

A. Stoyanova

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

Dans le contexte de cette présentation, on discutera du développement et de l'application de nouvelles méthodes théoriques basées sur la théorie de la fonction d'onde (WFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de décrire précisément les effets de la *corrélacion électronique dans les états excités* pour des systèmes *périodiques* ("infinis"-cristallins) et dans l'état fondamental pour des systèmes moléculaires (finis). Pour décrire la structure électronique de cristallins, on se concentrera essentiellement sur l'extension d'une approche de l'hamiltonien local (LHA) qui est basée sur la WFT et l'approximation des quasiparticules et son application aux bandes d'énergie corrélées et aux gaps des isolants et semiconducteurs [1, 2]. En fait, on montrera que dans les approches WFT appliquées aux solides, les corrélacions électroniques pertinentes sont obtenues en utilisant des modèles finis (cluster) en combinaison avec les Hamiltoniens locaux effectifs et les méthodes de chimie quantique.

Dans la deuxième partie de la présentation, on discutera de la formulation et de l'implémentation des méthodes hybrides WFT-DFT pour le traitement des effets de corrélacion électronique dans des systèmes moléculaires. Les nouvelles approches sont développées dans le cadre d'une DFT multidéterminantale basée sur la séparation de portée de l'interaction électronique Coulombienne, dite DFT à séparation portée (A. Savin *et al.* [3, 4], *srDFT*). Les corrélacions électroniques de longue portée, telles que les corrélacions dynamiques de longue portée (van der Waals, vdW) sont décrites en WFT, alors que les effets de corrélacion dynamique de courte portée sont traités en DFT. Je concentre mes efforts sur l'amélioration de la description des corrélacions électroniques de courte portée (contribution DFT) en utilisant un échange multidéterminantal exact de courte portée, proposé initialement par Toulouse, Gori-Giorgi et Savin [3, 4]. L'énergie de l'état fondamental est obtenu grâce à une méthode de type potentiel effectif optimisé (OEP) [5] basée sur le système auxiliaire (ayant seulement des interactions de longue portée au lieu d'un système sans interactions (Kohn-Sham)) décrit au niveau MCSCF, appelée la méthode MCSCF-*srmdEXX*. Les premiers résultats obtenus ont montré que la méthode MCSCF-*srmdEXX* améliore significativement la description de la dissociation des molécules par rapport aux méthodes MCSCF-*srDFT* [7, 8].

-
- [1] A. Stoyanova, L. Hozoi, P. Fulde, and H. Stoll, *Correlation-induced corrections to the band structure of boron nitride: A wave-function-based approach*, J. Chem. Phys. **131**, 044119 (2009).
 - [2] A. Stoyanova, L. Hozoi, P. Fulde, and H. Stoll, *Wave-function-based approach to quasiparticle bands: Insight into the electronic structure of c-ZnS*, Phys. Rev. B **83**, 205119 (2011).
 - [3] P. Gori-Giorgi and A. Savin, Int. J. Quant. Chem. **109**, 1950 (2009).
 - [4] J. Toulouse, P. Gori-Giorgi, and A. Savin, Theor. Chem. Acc. **114**, 305 (2005).
 - [5] W. Yang and Q. Wu, Phys. Rev. Lett. **89**, 143002 (2002).
 - [6] A. Stoyanova, E. Fromager, A. Teale and T. Helgaker, *Multiconfigurational exact exchange in range-separated DFT (in preparation)*.
 - [7] E. Fromager, J. Toulouse and H. J. Aa. Jensen, J. Chem. Phys. **126**, 074111 (2007).
 - [8] E. Fromager, F. Réal, P. Wählin, U. Wahlgren, and H. J. Aa. Jensen, J. Chem. Phys. **131**, 054107 (2009).