Année 2017-2018

MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE

Parcours : Chimie Analytique, Physique et Théorique

Rapport de stage 5C101

Théorie de la fonctionnelle de la densité avec une fonction d'onde multiréférence : Développement d'approximations pour la fonctionnelle de corrélation à courte portée utilisant la densité de paires à coalescence

Anthony Ferté

Julien Toulouse, Maître de conférences HDR
Emmanuel Giner, Chargé de recherche CNRS

Laboratoire de Chimie Théorique

Remerciements

J'aimerais remercier tout particulièrement mes deux directeurs de stage, Julien et Emmanuel, pour leur implication complète dans ce projet.

À Julien, pour ta pédagogie en tant que professeur et en tant que directeur de stage, pour toutes tes réflexions intéressantes et tes conseils avisés et enfin pour avoir répondu favorablement à ma demande de stage, un grand merci.

À Emmanuel, pour toutes ces heures à parler de science, pour avoir tout fait pour que ce stage soit une réussite et un plaisir et enfin pour m'avoir donné la passion du script, un autre grand merci.

Un dernier merci à tous mes camarades du LCT, compagnons de bureau ou voisins de couloir. Merci pour tous ces petits moments qui ont rythmés ces quelques mois passés avec vous au LCT, ces pauses cafés auxquelles je ne prenais pas part, ces soirées bières où j'étais bien présent. Pour ça et tout le reste, ce fut un plaisir.

Table des matières

Introduction **1**

1 Énergie électronique, le problème à N corps **2**
1.1 Méthodes de fonction d'onde : de Hartree-Fock vers le Full CI 3
1.1.1 Hartree-Fock ou l'approximation des électrons indépendants 3
1.1.2 Les équations Hartree-Fock, méthode du champ auto-cohérent 5
1.1.3 Projection sur une base, les orbitales moléculaires LCAO 7
1.1.4 Effet de base, limite Hartree-Fock et énergie de corrélation 8
1.1.5 Dépasser la limite Hartree-Fock, l'approche Full CI 9
1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité, approche Kohn-Sham de la DFT . . . 12
1.2.1 La fonctionnelle universelle 12
1.2.2 La DFT Kohn-Sham 13
1.2.3 L'équation Kohn-Sham 14
1.2.4 Approximation LDA de la fonctionnelle d'échange-corrélation 15
1.2.5 L'erreur d'auto-interaction et le problème des états quasi-dégénérés . . 15
1.3 La DFT à séparation de portée, le meilleur des deux approches 17
1.3.1 La décomposition spatiale de l'interaction électronique. Dans quel but ? 17
1.3.2 Le formalisme de base de la DFT à séparation de portée 19
1.3.3 Bilan 21

2 Les fonctionnelles d'échange-corrélation de courte portée **22**
2.1 Approximation GGA pour la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée 22
2.1.1 Forme générale 22
2.1.2 Éléments de matrice des fonctionnelles GGA 23
2.1.3 Implémentation numérique 24
2.1.4 Résultats 25
2.2 La fonctionnelle de corrélation à référence multidéterminantale de courte portée 27
2.2.1 Le formalisme de base 27
2.2.2 Approximation LDA pour l'approche à corrélation multidéterminantale 28
2.2.3 Développement à grand μ de la fonctionnelle de corrélation multidéterminantale de courte portée 28
2.2.4 Correction de la densité de paires à coalescence 29
2.2.5 La fonctionnelle $\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu,\mathrm{on\,top},\mathrm{PBE}}$ 30
2.2.6 Résultats 30
2.2.7 Bilan 32

Conclusion et perspectives **33**

Références **34**

Introduction

L'objectif de la chimie théorique est d'apporter un point de vue rigoureux de l'étude des systèmes chimiques et plus largement de la matière. L'étude de petits systèmes atomiques et moléculaires passe alors par l'utilisation de la mécanique quantique.

Dans ce contexte, le défi majeur auquel sont confrontés les chimistes quanticiens est le problème de la corrélation électronique. Deux approches de ce problème cohabitent dans le monde de la chimie quantique, les méthodes de fonctions d'onde et la théorie de la fonctionnelle de la densité, ou DFT. La première consiste à résoudre de façon approchée l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps de façon à obtenir une approximation aussi fidèle que possible de la fonction d'onde corrélée du système. La seconde se base sur une reformulation astucieuse des équations pour se limiter à un problème simplement basé sur la densité électronique.

Ces deux méthodes présentent toutes deux des points forts et des points faibles et laissent aux utilisateurs le soin de placer leur propre curseur entre coût de calcul et précision. C'est dans ce contexte que Andreas Savin proposa au milieu des années 80 puis formalisa en 1995 la combinaison de ces deux méthodes basée sur une décomposition spatiale de l'interaction électron-électron.

Cette approche innovante du problème à N corps a été développée depuis notamment par Julien Toulouse qui a co-encadré ce stage avec Emmanuel Giner. Mon travail en leur compagnie a consisté au développement de fonctionnelles de la densité adaptées à cette approche et leur implémentation dans un code de chimie quantique développé par Emmanuel Giner, *Quantum Package*.

La première partie de ce rapport consiste en une revue des différentes approches du problème à N corps. J'ai souhaité cette partie aussi complète et auto-suffisante que possible dans un rapport de stage de Master 2, de façon à pouvoir introduire la méthode DFT à séparation de portée sur des bases solides. Dans cette partie je traite des méthodes de fonctions d'onde en me focalisant sur la méthode Hartree-Fock puis sur le développement de la fonction d'onde poly-électronique corrélée en terme d'interaction de configurations. Dans un second temps, je présente les concepts de base de la DFT traditionnelle. Enfin, en m'appuyant sur ce qui a été développé auparavant, j'introduis le formalisme de la DFT à séparation de portée.

La seconde partie de ce rapport présente les productions majeures issues de mon travail lors de ce stage. J'y introduis le formalisme et la théorie sur lesquelles sont basées les différentes fonctionnelles que j'ai été amené à implémenter dans *Quantum Package*, et j'y présente la méthodologie que nous avons mise en place et qui a conduit au développement de la fonctionnelle de corrélation à référence multidéterminantale de courte portée $\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu,\mathrm{on\,top},\mathrm{PBE}}$ donnant des résultats extrêmement prometteurs.

1 Énergie électronique, le problème à N corps

Pour étudier la matière à l'échelle atomique et moléculaire, c'est à la mécanique quantique que les chimistes théoriciens doivent faire appel. Formellement, la caractérisation d'un système composé de N_n noyaux et N électrons, dans le cadre de l'approximation non relativiste, consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}_{mol}\Psi_i = E_i\Psi_i. \tag{1}$$

Ici, $\hat{H}_{mol}$ est l'opérateur hamiltonien de la molécule, $\{\Psi_i\}$ représente la base des fonctions propres orthonormées de $\hat{H}_{mol}$ et E_i est l'énergie associée à l'état propre Ψ_i.

La complexité analytique de cette équation provient de l'hamiltonien moléculaire qui comprend l'ensemble des interactions entre noyaux et électrons au sein de la molécule. Ce dernier peut s'exprimer sous une forme légèrement plus explicite de la façon suivante :

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}. \tag{2}$$

$\hat{T}_e$ et $\hat{T}_n$ représentent les opérateurs d'énergie cinétique, respectivement pour les électrons ($\mathbf{r}_i$,m_e) et pour les noyaux ($\mathbf{R}_\alpha$,M_α), et $\hat{V}_{ee}$, $\hat{V}_{en}$ et $\hat{V}_{nn}$ représentent les opérateurs d'interaction électrons-électrons, électrons-noyaux et noyaux-noyaux où $r_{ij} = ||\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j||$ et respectivement pour $r_{i\alpha}$ et $R_{\alpha\beta}$

$$\hat{T}_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\sum_i^N \Delta_i \quad ; \quad \hat{T}_n = \frac{-\hbar^2}{2}\sum_\alpha^{N_n}\frac{\Delta_\alpha}{M_\alpha} \tag{3}$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_i^N\sum_{j>i}^N\frac{e^2}{r_{ij}} \ ; \ \hat{V}_{en} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_i^N\sum_\alpha^{N_n}\frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \ ; \ \hat{V}_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_\alpha^{N_n}\sum_{\beta>\alpha}^{N_n}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}.$$

À l'exception du cas des atomes hydrogénoïdes, cette équation n'admet pas de solution analytique exacte. Il est toutefois possible, via certaines approximations, d'en calculer des solutions approchées.

L'approximation de Born-Oppenheimer [1, 2] permet une grande simplification du processus de résolution approchée de l'équation de Schrödinger indépendante du temps car elle permet alors de traiter séparément la partie électronique et la partie nucléaire.

Il est relativement aisé de comprendre le principe de cette approximation d'un point de vue classique. Les électrons, très légers comparativement aux noyaux, bougent plus rapidement. L'échelle de temps de la dynamique électronique, typiquement l'attoseconde (10^{-18} s), est bien plus courte que celle des mouvements nucléaires comprise entre quelques femtosecondes et la picoseconde (10^{-15} - 10^{-12} s). On peut donc considérer que les électrons bougent dans le champ électrostatique créé par les noyaux considérés fixes.

Cela revient à dire que l'on peut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les électrons dont les positions sont notées $\{\mathbf{r}_i\}$, paramétrée par une position fixée $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ des noyaux,

$$\hat{H}_{elec}\Psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_{elec}(\{\mathbf{R}_\alpha\})\Psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_\alpha\}), \tag{4}$$
$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_\alpha\}).$$

De la même façon, on peut extraire l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les noyaux, qui décrit la structure nucléaire de la molécule dans le nuage électronique considéré à l'équilibre.

En effet, comme cela a été dit précédemment, pour une position $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ des noyaux et un état électronique $\Psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_\alpha\})$ correspond une énergie $E_{elec}(\{\mathbf{R}_\alpha\})$. Il a été possible de définir l'opérateur hamiltonien électronique en considérant que les noyaux, lents par rapport aux électrons, sont fixes. On peut maintenant utiliser la réciproque de cette approximation en considérant qu'à l'échelle de temps des mouvements nucléaires, les positions des électrons peuvent être moyennées sur la fonction d'onde de l'état électronique considéré,

$$\hat{H}_{nucl} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \langle \Psi_{elec}|\hat{H}_{elec}|\Psi_{elec}\rangle = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_{elec}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \hat{T}_n + E^{tot}_{elec}(\{\mathbf{R}_\alpha\}). \quad (5)$$

On voit ici que dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps permet de définir une surface d'énergie potentielle pour la résolution de l'équation nucléaire.

Obtenir une approximation aussi bonne que possible de la structure électronique est donc la première étape permettant l'étude d'un système moléculaire [3]. C'est pour cela que le développement de méthodes analytiques et numériques de résolution approchée de l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps, aussi performante et robuste que possible, est l'un des enjeux majeur de la recherche en chimie quantique.

1.1 Méthodes de fonction d'onde : de Hartree-Fock vers le Full CI

Le principal obstacle qu'il nous faut contourner pour traiter efficacement les systèmes poly-électroniques, ou comme on le désigne souvent le problème à N corps, provient de l'interaction coulombienne entre électrons. Du fait de cette interaction, les électrons ne sont pas indépendants les uns des autres, on dit qu'ils sont corrélés. La présence de l'opérateur $\hat{V}_{ee}$ dans l'hamiltonien empêche l'écriture de ce dernier comme une somme d'hamiltoniens mono-électroniques. Cela se traduit par le fait que la fonction d'onde poly-électronique exacte caractérisant un tel système ne peut pas s'exprimer comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques. Autrement dit, un système à N électrons n'est pas équivalent à la superposition de N systèmes à 1 électron.

1.1.1 Hartree-Fock ou l'approximation des électrons indépendants

L'approche Hartree-Fock du problème à N corps consiste pourtant à approcher la fonction d'onde exacte par un produit anti-symétrisé de fonctions d'onde mono-électroniques, désignées sous le nom de spin-orbitales moléculaires. De façon à tenir compte du principe de Pauli pour les fermions, on n'utilise pas un simple produit (produit de Hartree) mais un produit antisymétrique qui assure la propriété d'anti-symétrie de la fonction d'onde par rapport à la permutation de deux électrons. Cela revient à restreindre l'espace de Hilbert, contenant l'ensemble des fonctions d'onde à N électrons, à un sous espace contenant uniquement des fonctions d'onde exprimées comme un déterminant de Slater,

$$\Phi^{DS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) = \langle \{\mathbf{x}_i\}|u_a, u_b, \cdots, u_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_a(\mathbf{x}_1) & u_a(\mathbf{x}_2) & \cdots & u_a(\mathbf{x}_N) \\ u_b(\mathbf{x}_1) & u_b(\mathbf{x}_2) & \cdots & u_b(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_N(\mathbf{x}_1) & u_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & u_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (6)$$

Ici, $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i \in \mathbb{R}^3, \sigma_i = \alpha \text{ ou } \beta)$ représente l'ensemble des degrés de liberté d'espace et de spin de l'électron i et les $u_a(\mathbf{x}_i)$ sont les spin-orbitales moléculaires exprimées comme le produit d'une orbitale moléculaire spatiale et d'une fonction de spin : $u_a(\mathbf{x}_i) = \varphi_a(\mathbf{r}_i) \times \Sigma_a(\sigma_i)$.

L'énergie d'une fonction d'onde exprimée sous cette forme s'obtient en calculant la valeur moyenne de l'hamiltonien sur le déterminant de Slater correspondant,

$$E^{DS} = \left\langle \Phi^{DS} \middle| \hat{H}_{elec} \middle| \Phi^{DS} \right\rangle = \left\langle u_1, \cdots, u_a, u_b, \cdots, u_N \middle| \hat{H}_{elec} \middle| u_1, \cdots, u_a, u_b, \cdots, u_N \right\rangle. \quad (7)$$

En décomposant l'hamiltonien en opérateurs mono et bi-électroniques,

$$\hat{H}_{elec} = \sum_i^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (8)$$

avec $\hat{h}(\mathbf{r}_i)$ et $\hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ exprimés en unités atomiques *,

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\Delta(\mathbf{r}_i) - \sum_\alpha^{N_n} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad ; \quad \hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (9)$$

on peut montrer [1, 2] que l'énergie s'exprime comme

$$E^{DS} = \sum_a^{occ.} \langle u_a | \hat{h} | u_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^{occ.} \sum_b^{occ.} \langle u_a u_b | \tfrac{1}{r_{ij}} | u_a u_b \rangle - \langle u_a u_b | \tfrac{1}{r_{ij}} | u_b u_a \rangle . \quad (10)$$

Ici, les sommes sur a et b courent sur l'ensemble des spin-orbitales occupées, et l'ordre d'apparition de la spin-orbitale dans le Bra ou le Ket indique le label de l'électron qui l'occupe, c'est à dire que $|u_a u_b\rangle \equiv \langle \mathbf{r}_i\, \mathbf{r}_j | u_a\, u_b \rangle = u_a(\mathbf{r}_i) u_b(\mathbf{r}_j)$ et $|u_b u_a\rangle \equiv \langle \mathbf{r}_i\, \mathbf{r}_j | u_b\, u_a \rangle = u_b(\mathbf{r}_i) u_a(\mathbf{r}_j)$.

Finalement, en définissant les notations suivantes,

$$\begin{aligned} \langle u_a u_b | \tfrac{1}{r_{ij}} | u_a u_b \rangle &= \langle u_a u_b | u_a u_b \rangle = J_{ab} \quad ; \quad \langle u_a | \hat{h} | u_a \rangle = h_{aa} \\ \langle u_a u_b | \tfrac{1}{r_{ij}} | u_b u_a \rangle &= \langle u_a u_b | u_b u_a \rangle = K_{ab} \quad ; \quad \langle u_a u_b || u_a u_b \rangle = J_{ab} - K_{ab}, \end{aligned} \quad (11)$$

on trouve que l'énergie d'une fonction d'onde exprimée comme un produit antisymétrique de spin-orbitales est :

$$E^{DS} = \sum_a^{occ.} h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_a^{occ.} \sum_b^{occ.} J_{ab} - K_{ab} \quad (12)$$

J_{ab} et K_{ab} sont appelées respectivement, intégrale de Coulomb ou intégrale de Hartree et intégrale d'échange ou intégrale de Fock. La première représente l'interaction coulombienne entre les densités électroniques associées aux spin-orbitales u_a et u_b,

$$J_{ab} = \langle u_a u_b | u_a u_b \rangle = \langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_a \varphi_b \rangle \langle \Sigma_a | \Sigma_a \rangle \langle \Sigma_b | \Sigma_b \rangle = \langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_a \varphi_b \rangle = \iint \frac{|\varphi_a(\mathbf{r}_i)|^2 |\varphi_b(\mathbf{r}_j)|^2}{r_{ij}} \mathrm{d}\mathbf{r}_i \mathrm{d}\mathbf{r}_j. \quad (13)$$

La seconde ne possède pas d'équivalent classique,

$$\begin{aligned} K_{ab} = \langle u_a u_b | u_b u_a \rangle = \langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_b \varphi_a \rangle \langle \Sigma_a | \Sigma_b \rangle \langle \Sigma_b | \Sigma_a \rangle &= \langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_b \varphi_a \rangle ; \quad \Sigma_a = \Sigma_b \\ &= 0 ; \quad \Sigma_a \neq \Sigma_b. \end{aligned} \quad (14)$$

Notons enfin que $J_{aa} = K_{aa}$, et ainsi $\langle u_a u_a || u_a u_a \rangle = 0$. La compensation entre le terme de Hartree et l'échange permet donc d'éviter l'apparition d'une erreur d'auto interaction.

*. Unités atomiques :
Longueur : 1 $ua = r_{\text{Bohr}} \approx 0.52917721$ Å
Masse : 1 $ua = m_e \approx 9.1093826 \times 10^{-31}$ kg
Énergie : 1 $ua = 1$ Hartree $= 2R_y \approx 27.211399$ eV
$\hbar = m_e = e^2/4\pi\epsilon_0 = 1\ ua$

Il est évident, d'après l'introduction de la section 1.1, que les fonctions d'onde ainsi construites ne peuvent pas être équivalentes à la fonction d'onde exacte. Cette forme serait toutefois correcte en l'absence du terme d'interaction bi-électronique dans l'hamiltonien. C'est pour cette raison que la méthode Hartree-Fock peut être qualifiée d'approximation d'électrons indépendants : nous utilisons la forme qu'aurait la fonction d'onde si les électrons ne se "voyaient" pas directement via l'interaction coulombienne. Comme cela sera développé par la suite, cela revient à considérer que l'interaction entre électrons n'est pas une interaction de paire, mais une interaction de champ moyen.

1.1.2 Les équations Hartree-Fock, méthode du champ auto-cohérent

Ayant contraint la forme de la fonction d'onde approchée que nous cherchons, la résolution de l'équation (4) pour l'état fondamental revient à chercher la fonction d'onde Φ_0^{HF} qui approxime le mieux la fonction d'onde exacte de l'état électronique fondamental Ψ_0. D'après le théorème variationnel, cette fonction d'onde est telle que l'énergie qui y est associée est minimale.

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'énergie d'un déterminant de Slater dépend des intégrales mono et bi-électroniques sur les spin-orbitales occupées dans la configuration considérée. On dit alors que l'énergie d'un déterminant est une fonctionnelle des spin-orbitales moléculaires, notée $E^{DS}[\{u_a\}]$.

La combinaison du principe variationnel et de la restriction imposée sur la forme de la fonction d'onde permet de réduire la résolution approchée de l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps à un problème d'optimisation. On cherche à minimiser $E^{DS}[\{u_a\}]$ en fonction des spin-orbitales tout en imposant la contrainte que ces dernières restent orthonormées. En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, on trouve que l'optimisation que l'on cherche à effectuer est la suivante :

$$\min_{\{u_a\}} \left\{ E^{DS}\Big[\{u_a\}\Big] - \sum_{a,b}^{occ.} \varepsilon_{ba}\Big(\langle u_a | u_b \rangle - \delta_{ab} \Big) \right\}. \tag{15}$$

Le but de cette partie n'étant pas d'être une présentation exhaustive de la dérivation des équations Hartree-Fock, cela étant déjà fait bien mieux que je ne pourrais le faire dans les références [1, 2], je ne vais pas la développer ici d'avantage.

Finalement, on montre que cette optimisation est équivalente à la résolution d'un système d'équations aux valeurs propres sur les spin-orbitales appelées équations Hartree-Fock :

$$\hat{h}(\mathbf{x}_i) u_a(\mathbf{x}_i) + \sum_{b \neq a}^{occ.} \left[\int \mathrm{d}\mathbf{x}_j \frac{|u_b(\mathbf{x}_j)|^2}{r_{ij}} \right] u_a(\mathbf{x}_i) - \sum_{b \neq a}^{occ.} \left[\int \mathrm{d}\mathbf{x}_j \frac{u_b^*(\mathbf{x}_j) u_a(\mathbf{x}_j)}{r_{ij}} \right] u_b(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_a u_a(\mathbf{x}_i). \tag{16}$$

Le second terme du membre de gauche de l'équation précédente décrit le potentiel électrostatique ressenti par l'électron i occupant la spin-orbitale u_a. Au lieu du terme exact de couplage $1/r_{ij}$ entre les électrons i et j, nous avons maintenant un opérateur effectif, mono-électronique, appelé opérateur de Coulomb,

$$\hat{\mathcal{J}}_b(\mathbf{x}_i) = \int \frac{|u_b(\mathbf{x}_j)|^2}{r_{ij}} \, \mathrm{d}\mathbf{x}_j. \tag{17}$$

Celui-ci représente la moyenne pondérée sur l'ensemble des degrés de liberté de l'électron j, de l'interaction ressentie par l'électron i. Ainsi, en sommant sur l'ensemble des $N-1$ spin-orbitales occupées, différentes de celle occupée par l'électron i, on obtient le potentiel moyen local ressenti par un électron occupant la spin-orbitale u_a, dû aux autres électrons.

De la même façon, le troisième terme de l'équation (16) peut être exprimé en fonction d'un opérateur mono-électronique défini par son effet sur la spin-orbitale u_a. Ce terme étant représentatif de la composante d'échange du système poly-électronique, l'opérateur associé est appelé opérateur d'échange :

$$\hat{\mathcal{K}}_b(\mathbf{x}_i)u_a(\mathbf{x}_i) = \left[\int \frac{u_b^*(\mathbf{x}_j)u_a(\mathbf{x}_j)}{r_{ij}}\,\mathrm{d}\mathbf{x}_j\right] u_b(\mathbf{x}_i). \tag{18}$$

Les équations Hartree-Fock peuvent être réécrites en utilisant ces opérateurs,

$$\hat{h}(\mathbf{x}_i)u_a(\mathbf{x}_i) + \sum_{b\neq a}^{occ.} \left[\hat{\mathcal{J}}_b(\mathbf{x}_i) - \hat{\mathcal{K}}_b(\mathbf{x}_i)\right]u_a(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_a u_a(\mathbf{x}_i). \tag{19}$$

Ici, l'opérateur de champ moyen dépend de la spin-orbitale considérée. Toutefois, on peut remarquer que $[\hat{\mathcal{J}}_a(\mathbf{x}_i) - \hat{\mathcal{K}}_a(\mathbf{x}_i)]u_a(\mathbf{x}_i) = 0$. Il est donc possible d'incorporer le terme $b = a$ sans causer d'erreur d'auto-interaction,

$$\hat{h}(\mathbf{x}_i)u_a(\mathbf{x}_i) + \sum_{b}^{occ.} \left[\hat{\mathcal{J}}_b(\mathbf{x}_i) - \hat{\mathcal{K}}_b(\mathbf{x}_i)\right]u_a(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_a u_a(\mathbf{x}_i). \tag{20}$$

On peut alors définir l'opérateur de Fock, identique pour les différentes spin-orbitales,

$$\hat{f}(\mathbf{x}_i) = \hat{h}(\mathbf{x}_i) + \sum_{b}^{occ.} \left[\hat{\mathcal{J}}_b(\mathbf{x}_i) - \hat{\mathcal{K}}_b(\mathbf{x}_i)\right] = \hat{h}(\mathbf{x}_i) + \hat{V}_{HF}(\mathbf{x}_i), \tag{21}$$

où $\hat{V}_{HF}(\mathbf{x}_i) = \sum_b^{occ.}[\hat{\mathcal{J}}_b(\mathbf{x}_i) - \hat{\mathcal{K}}_b(\mathbf{x}_i)]$ est l'opérateur de champ moyen, aussi désigné sous le nom de potentiel Hartree-Fock.

Finalement, on peut écrire l'équation Hartree-Fock sous sa forme la plus commune :

$$\hat{f}(\mathbf{x}_i)u_a(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_a u_a(\mathbf{x}_i). \tag{22}$$

On remarque que l'opérateur de Fock est lui même défini via ses fonctions propres que l'on cherche à déterminer. Il n'est donc pas possible de le connaître exactement sans connaître au préalable ses fonctions propres et inversement. Cela va nous imposer d'utiliser une méthode de calcul itérative.

À partir d'un jeu de spin-orbitales initiales, choisies "suffisamment" proches des $\{u_a\}$ recherchées, on parle de *guess*, on définit un opérateur de Fock approché grâce auquel on est alors en mesure de définir un nouveau jeu de spin-orbitales. Si le *guess* est "suffisamment physique", celles-ci devraient alors être meilleures que les précédentes, permettant alors de définir un nouvel opérateur de Fock approché, lui même meilleur que le précédent. Il est ainsi possible de converger vers l'opérateur de Fock réel et vers les $\{u_a\}$ recherchées. On parle de méthode de champ auto-cohérent ou *self-consistent field method* (SCF).

Ainsi, on peut obtenir les spin-orbitales canoniques Hartree-Fock, permettant de minimiser l'énergie d'une fonction d'onde constituée par un déterminant de Slater * et fonctions propres de l'opérateur de Fock, avec pour valeurs propres associées $\{\varepsilon_a\}$.

*. Une transformation unitaire dans la base des $\{u_a\}$ ne modifie pas l'énergie d'un déterminant de Slater. Il est donc possible de générer une infinité de base minimisant cette énergie simplement par rotation entre les $\{u_a\}$. Il est commode de choisir la base des spin-orbitales dites canoniques, qui diagonalisent l'opérateur de Fock. C'est ce choix qui sera fait dans ce rapport. Il peut être intéressant d'utiliser ce type de transformation pour générer des bases localisées, mais cela ne sera pas traité dans ce rapport.

La valeur propre associée à chaque spin-orbitale est appelée l'énergie de la spin-orbitale. Le théorème de Koopmans [1] permet d'interpréter ces énergies comme une approximation des potentiels d'ionisation et affinités électronique d'une molécule, où la relaxation électronique est négligée.

On peut finalement construire le déterminant HF pour l'état fondamental dans la base des spin-orbitales canoniques en occupant les N spin-orbitales de plus basse énergie :

$$|\Psi_0\rangle \approx |\Phi_0^{HF}\rangle = |u_1, u_2, \cdots, u_N\rangle \,. \tag{23}$$

L'équation (12) permet alors d'exprimer l'énergie de l'état fondamental électronique du système approximé au niveau Hartree-Fock :

$$E_0^{HF} = \left\langle \Phi_0^{HF} \middle| \hat{H}_{elec} \middle| \Phi_0^{HF} \right\rangle = \sum_{a=1}^{N} h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N} \sum_{b=1}^{N} J_{ab} - K_{ab}. \tag{24}$$

1.1.3 Projection sur une base, les orbitales moléculaires LCAO

Résoudre l'équation (22) signifie déterminer la valeur prise par les spin-orbitales $u_a(\mathbf{x}_i)$ en tous points $\mathbf{x}_i$. De part le caractère non relativiste de l'hamiltonien utilisé, les spins α et β que nous avons associés aux spin-orbitales ne sont que des spins formels et la dépendance de la fonction d'onde en fonction de la variable de spin est triviale. Ainsi, seule la dépendance selon les variables d'espace reste à déterminer, c'est à dire connaître la valeur de l'orbitale spatiale $\varphi_a(\mathbf{r}_i)$ en tous points $\mathbf{r}_i$ de l'espace.

L'approche qui traduirait formellement cette objectif serait d'utiliser une méthode sur grille. Cette méthode consisterait à discrétiser l'espace sur une grille de taille finie puis à diagonaliser la représentation matricielle de l'opérateur de Fock sur cette grille [3]. Cette approche très directe souffre toutefois de la taille des matrices qu'il est nécessaire d'utiliser pour converger vers le résultat exact. Cela rend cette méthode bien trop coûteuse pour être praticable.

Une méthode plus astucieuse consiste à projeter notre équation, non pas de façon directe sur l'espace, mais indirectement par l'intermédiaire d'une base de fonctions $\{\chi_\nu\}$. Ainsi, une orbitale moléculaire projetée sur cette base s'exprime comme une combinaison linéaire des fonctions de base. L'utilisation de fonctions de base "physiquement" représentatives permettant une projection plus compacte de l'orbitale moléculaire, l'assimilation des $\{\chi_\nu\}$ aux orbitales des atomes isolés est assez instinctive. Toutefois, le concept d'orbitale n'étant formellement correcte que dans le cas des atomes hydrogénoïdes, c'est la forme de ces dernières qui sera prise pour modèle. Cette approche est désignée sous l'acronyme LCAO pour *Linear Combination of Atomic Orbitals*. Ainsi, les $\{\chi_\nu\}$ sont appelées orbitales atomiques, et on exprime les orbitales moléculaires de la façon suivante :

$$\varphi_a(\mathbf{r}_i) = \sum_{\nu} c_\nu^a \, \chi_\nu(\mathbf{r}_i). \tag{25}$$

D'un point de vue numérique, il est commode d'utiliser une base dite GTO (*Gaussian-Type Orbitals*) où chaque orbitale atomique est exprimée comme une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes. C'est ce type de base qui a été utilisée lors de mon stage. D'autres types de bases existent telles que les *Slater-Type Orbitals* (STO) qui utilisent une forme exponentielle conforme aux orbitales de l'hydrogène, et les bases d'ondes planes utilisées principalement dans le domaine des matériaux pour décrire des systèmes périodiques.

On peut imposer aux spin-orbitales de respecter la symétrie entre électrons α et β. Pour cela on impose que les spin-orbitales de spins opposés soient construites à partir du même jeu d'orbitales moléculaires on appelle ça l'approche *Restricted Hartree-Fock* (RHF). Utiliser des spin-orbitales ne respectant pas cette symétrie conduit à l'approche *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF). Bien que non physique cette perte de symétrie permet d'avantage de souplesse et permet dans certains cas d'améliorer les résultats obtenus. De nouveau, ne souhaitant pas m'étendre plus qu'il ne me semble important sur la méthode Hartree-Fock, ce paragraphe restera au niveau de remarque. J'ajouterai simplement que les calculs effectués durant mon stage on été fait au niveau RHF.

L'expression LCAO des orbitales moléculaires permet d'exprimer l'équation Hartree-Fock en fonction des orbitales atomiques :

$$\hat{f}(\mathbf{x}_i) \sum_{\nu} c_{\nu}^{a} \, \chi_{\nu}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_a \sum_{\nu} c_{\nu}^{a} \, \chi_{\nu}(\mathbf{r}_i). \tag{26}$$

Cette forme a l'avantage de faire explicitement apparaître un jeu de paramètres ajustables, les $\{c_{\nu}^{a}\}$, permettant de faire varier les orbitales moléculaires. C'est via ces coefficients que la flexibilité variationnelle des orbitales moléculaires va s'exprimer. Résoudre l'équation Hartree-Fock sur une base revient donc à déterminer la valeur des coefficients variationnels $\{c_{\nu}^{a}\}$.

En projetant l'équation (26) sur les orbitales atomiques $\{\chi_{\mu}\}$, on obtient la forme matricielle de l'équation Hartree-Fock sur une base, connue sous le nom d'équation de Roothan,

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} \, c_{\nu}^{a} = \varepsilon_a \sum_{\nu} S_{\mu\nu} \, c_{\nu}^{a}, \tag{27}$$

ou sous une forme plus compacte,

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}. \tag{28}$$

$\mathbf{F}$ est appelée la matrice de Fock dont les éléments $F_{\mu\nu}$ sont définis comme suit :

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{f} | \chi_{\nu} \rangle \, . \tag{29}$$

$\mathbf{S}$ est la matrice de recouvrement entre les fonctions de base,

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \, . \tag{30}$$

Enfin, $\mathbf{C}$ est la matrice des coefficients c_{ν}^{a} et $\boldsymbol{\varepsilon}$ la matrice diagonale des énergies ε_a.

L'équation (28) peut finalement être résolue en diagonalisant la matrice de Fock. Il est pour cela nécessaire de passer par une étape intermédiaire d'orthogonalisation de la base [1] que je ne détaillerai pas ici.

1.1.4 Effet de base, limite Hartree-Fock et énergie de corrélation

Les expressions (25) - (28) seraient exactes s'il était effectivement possible de représenter l'orbitale moléculaire $\varphi_a(\mathbf{r}_i)$ sur la base d'orbitales atomiques. En pratique, les bases que nous pouvons utiliser ne sont pas complètes, elles devraient pour cela contenir un nombre infini de fonctions de base. La représentation de l'espace que nous obtenons est donc granulaire. Cette imperfection est à l'origine d'une perte d'information d'autant plus importante que la base utilisée représente mal l'objet étudié.

Ce constat n'est pas spécifique à la méthode Hartree-Fock. Il est courant d'observer une forte dépendance des méthodes de fonctions d'onde relativement à la taille de la base utilisée.

Cette dépendance est à la fois un des avantages mais aussi l'un des plus gros inconvénients des méthodes de fonctions d'onde. D'un coté, elle offre la possibilité d'améliorer les résultats obtenus de façon systématique simplement en augmentant la taille de la base utilisée, cela est moins évident avec les méthodes DFT. Toutefois, cela vient avec un grand prix à payer sous la forme d'un coût de calcul pouvant très vite devenir limitant. En effet certaines propriétés peuvent converger très lentement avec la taille de la base, dans ce rapport l'accent sera mis sur le calcul d'énergie, mais cela est bien entendu vrai pour n'importe quel observable.

La nécessité d'utiliser des bases de grandes tailles est peu problématique pour un calcul au niveau Hartree-Fock dont le *scaling* du temps de calcul en fonction du nombre M de fonctions de base est en M^4. Elle l'est bien plus pour les méthode d'interaction de configuration que nous verrons par la suite et dont le *scaling* pour un CISD est en M^6 et pire encore pour des méthodes telles que le *coupled cluster* CCSD(T), que je n'aborderai pas dans ce rapport.

Il est raisonnable au niveau Hartree-Fock et sur des systèmes de tailles "acceptables" d'envisager d'augmenter la taille de la base jusqu'à convergence complète. On obtient alors l'énergie Hartree-Fock exacte appelée la limite Hartree-Fock. Cette énergie n'est pas égale à l'énergie réelle du système car nous avons fait, dans la section 1.1.1, de fortes approximations sur la forme de la fonction d'onde électronique. En particulier, nous avons postulé un comportement indépendant des électrons ce qui nous a conduit à négliger une grande partie du caractère corrélé des électrons. On définit alors l'énergie de corrélation comme la différence entre l'énergie réelle du système et l'énergie à la limite Hartree-Fock :

$$E_c = E_0 - E_0^{HF}. \tag{31}$$

La récupération de l'énergie de corrélation est au cœur de la grande majorité des développements en chimie quantique. Bien que ne représentant qu'une faible fraction de l'énergie totale d'un système, elle est tout de même primordiale lorsqu'on cherche à calculer des différences d'énergie avec une incertitude de l'ordre de la "précision chimique" ($\approx 1\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$).

La quête de l'énergie de corrélation a conduit les chimistes quanticiens méthodologistes à développer de nombreuses méthodes. Une approche possible est de modifier l'hamiltonien du système pour inclure cette énergie de corrélation, c'est cette approche qui est utilisée dans les méthodes DFT présentées plus loin dans ce rapport. Une autre approche consiste à chercher à améliorer notre représentation de la fonction d'onde électronique en se basant sur une fonction d'onde Hartree-Fock. Les méthodes qui suivent cette philosophie sont appelées méthodes post-Hartree-Fock.

1.1.5 Dépasser la limite Hartree-Fock, l'approche Full CI

L'approche qui va nous intéresser maintenant est la méthode d'interaction de configuration complète ou plus communément FCI (*Full Configuration Interaction*). Il a été établi que les restrictions imposées sur la fonction d'onde sont à l'origine de la mauvaise description du caractère corrélé des électrons au niveau Hartree-Fock. La méthodologie CI consiste à assouplir ces restrictions. Le gain de flexibilité sur la fonction d'onde permet alors d'explorer plus largement l'espace variationnel et par conséquent d'obtenir une représentation plus fidèle de la fonction d'onde électronique exacte.

Concrètement, nous allons maintenant imposer que la fonction d'onde s'exprime comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater. On peut montrer que si la base de déterminants sur laquelle on développe la fonction d'onde FCI est complète, alors une telle expression est strictement équivalente à la fonction d'onde exacte à N électrons [1].

D'un point de vue pratique une base de déterminants ne pourrait être complète qu'à condition d'être générée à partir d'une base de spin-orbitales moléculaires elle-même complète, ce qui ne sera jamais le cas. On désigne sous le nom de fonction d'onde FCI, la fonction d'onde construite à partir de l'ensemble des déterminants que l'on peut générer dans une base à un corps donnée. On la décrit comme la fonction d'onde électronique exacte dans une base donnée. Celle-ci serait effectivement exacte si la base tendait vers une base complète.

Il est commode d'utiliser les orbitales moléculaires Hartree-Fock pour générer la base des déterminants que l'on va utiliser. Chaque configuration peut alors être exprimée par les différences d'occupation des spin-orbitales entre le déterminant en question et la référence Φ_0^{HF}.

On utilise les labels $(a, b, \cdots)$ pour désigner les spin-orbitales occupées dans la fonction d'onde Hartree-Fock et les labels $(r, s, \cdots)$ pour désigner les spin-orbitales inoccupées aussi appelées virtuelles. Générer un déterminant quelconque à partir du déterminant Hartree-Fock consiste à promouvoir un certain nombre d'électrons des orbitales occupées vers les orbitales virtuelles. On forme alors des déterminant dits excités. On note Φ_a^r le déterminant mono-excité dans lequel la spin-orbitale u_a a été vidée au profit de la spin-orbitale u_r. La même logique est utilisée pour la notations des déterminants doublement excités Φ_{ab}^{rs}, etc. :

$$|\Phi_0^{HF}\rangle = |\cdots, u_a, u_b, \cdots\rangle\,; \quad |\Phi_a^r\rangle = |\cdots, u_r, u_b, \cdots\rangle\,; \quad |\Phi_{ab}^{rs}\rangle = |\cdots, u_r, u_s, \cdots\rangle\,; \quad \cdots \tag{32}$$

On exprime alors la fonction d'onde FCI de la façon suivante :

$$|\Psi^{FCI}\rangle = c_0\,|\Phi^{HF}\rangle + \sum_a^{occ.}\sum_r^{virt.} c_a^r\,|\Phi_a^r\rangle + \sum_{ab}^{occ.}\sum_{rs}^{virt.} c_{ab}^{rs}\,|\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \cdots \tag{33}$$

ou avec une notation plus compacte où $|S\rangle$ désigne les déterminants de Slater simplement excités, $|D\rangle$ les doubles, et ainsi de suite jusqu'au N-tuples excitations,

$$|\Psi^{FCI}\rangle = c_0\,|HF\rangle + \sum_S c_S\,|S\rangle + \sum_D c_D\,|D\rangle + \sum_T c_T\,|T\rangle + \cdots + \sum_N c_N\,|N\rangle\,. \tag{34}$$

Le principe variationnel nous permet de déterminer la valeur optimale des différents coefficients de l'expansion CI de la fonction d'onde. On fait varier ces derniers de façon à minimiser la valeur moyenne de l'hamiltonien sur la fonction d'onde en imposant que Ψ^{FCI} soit normée. La dérivation formelle de cette optimisation implique de nouveau la méthode du multiplicateur de Lagrange. En projetant sur la base on arrive à une équation matricielle :

$$\begin{pmatrix} \langle HF|\hat{H}_{elec}|HF\rangle & \langle HF|\hat{H}_{elec}|S\rangle & \cdots & \langle HF|\hat{H}_{elec}|N\rangle \\ \langle S|\hat{H}_{elec}|HF\rangle & \langle S|\hat{H}_{elec}|S\rangle & \cdots & \langle S|\hat{H}_{elec}|N\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle N|\hat{H}_{elec}|HF\rangle & \langle N|\hat{H}_{elec}|S\rangle & \cdots & \langle N|\hat{H}_{elec}|N\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_S \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = E^{FCI} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_S \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}. \tag{35}$$

Les éléments de la matrice représentative de l'hamiltonien projeté sur la base des déterminants de Slater (matrice CI) peuvent être facilement évalués via les règles de Slater [1]. La résolution de cette équation est alors obtenue par diagonalisation de la matrice CI.

L'approche FCI soufre toutefois d'un grave problème pratique, le nombre de déterminants. En effet pour un système donné le nombre de déterminants à considérer, et la taille de la matrice CI, a une croissance combinatoire avec le nombre d'orbitales moléculaires et d'électrons.

Pour un système possédant N_α électrons α et N_β électrons β repartis dans M orbitales moléculaires (cas des spin-orbitales *restricted*), le nombre de déterminants est :

$$N_{det} = \binom{M}{N_\alpha} \times \binom{M}{N_\beta} = \frac{M!}{N_\alpha!(M-N_\alpha)!} \times \frac{M!}{N_\beta!(M-N_\beta)!}. \tag{36}$$

Le coût d'un calcul FCI, en temps et en mémoire, devient alors très vite prohibitif quand le nombre d'électrons du système et la taille de la base augmente. Une méthode pour palier à ce problème est de limiter la taille de la matrice CI.

La méthode la plus directe pour obtenir ce résultat est de tronquer l'expression (34). Un CISD, par exemple, consiste à se limiter aux déterminants mono et doublement excités. Bien qu'en général efficace ces troncatures ne permettent pas, de s'assurer que l'on a capturé la partie représentative de la corrélation électronique. De plus elle peuvent être la source d'erreurs de *size* consistance et de *size* extensivité comme illustré en annexe B de la référence [4].

Une approche plus subtile consiste à sélectionner sur la base de l'intuition chimique, un ensemble d'orbitales actives, présenties pour apporter la grande partie de la physique du système (par exemple les orbitales liantes et antiliantes associées à une liaison chimique lors de l'étude d'un système à la dissociation), puis de construire la fonction d'onde CI à partir des déterminants générés par ces orbitales, c'est l'approche CAS (*complet active space*).

Une grande partie des calculs que j'ai effectué au cours de mon stage ont été fait au niveau FCI mais j'ai aussi été amené à utiliser une méthode de CI sélectionnée. Cette méthode appelée CIPSI (*Configuration Interaction using Perturbative Selection done Iteratively*) a été développée dans les années 70 [5] et remise au goût du jour par Emmanuel Giner au cours de sa thèse [4]. Elle consiste à construire la fonction d'onde CI en sélectionnant de façon itérative les déterminants dont les poids dans la fonction d'onde, estimés par perturbation, sont importants. Elle permet ainsi une amélioration systématique de la fonction d'onde tout en réduisant drastiquement la taille de la matrice CI à diagonaliser avec une forte garantie d'avoir capturé la majeure partie de la corrélation.

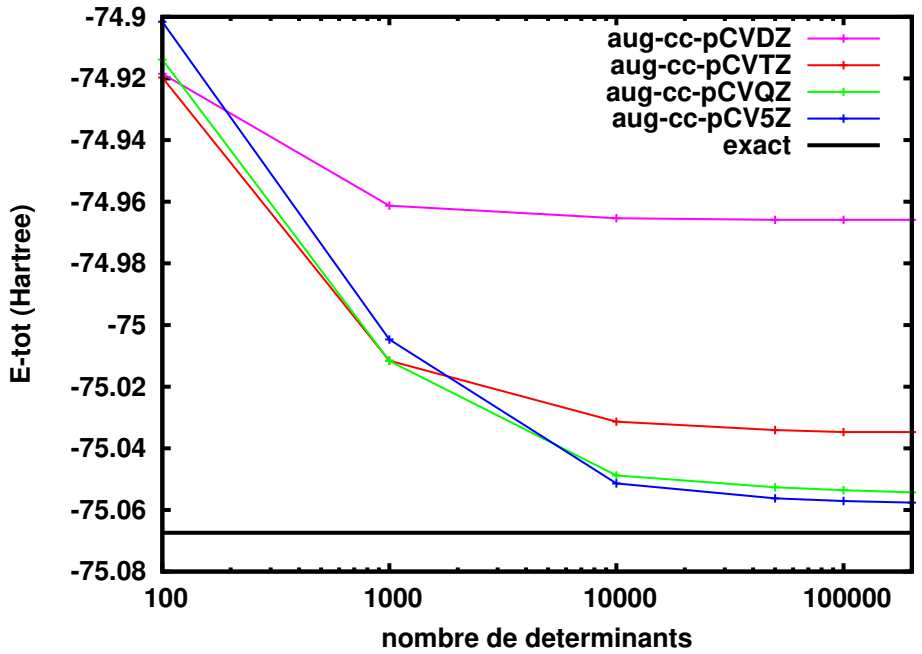

Fig. 1. Convergence de l'énergie CI de l'atome d'oxygène en fonction du nombre de déterminants CIPSI et pour différentes bases aug-cc-pCVXZ (X=D,T,Q,5).

1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité, approche Kohn-Sham de la DFT

La seconde grande famille de méthodes utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps sont basées sur l'utilisation de la densité électronique. L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (*Density Functional Theory*) est de remplacer le calcul coûteux et complexe de la fonction d'onde électronique corrélée du système dépendant de l'ensemble des $4N$ coordonnées d'espaces et de spin décrivant les N électrons du système, par des considérations uniquement basées sur la densité électronique ne dépendant que des 3 variables d'espace. Comme je le développerai un peu plus loin, cela est possible au prix de devoir développer des approximations à l'ingrédient clef de la DFT, la fonctionnelle d'échange-corrélation. Comparativement à leurs cousines basées sur la fonction d'onde, cette reformulation astucieuse du problème à N corps a pour effet une diminution drastique du coût de calcul faisant de la DFT la méthode la plus utilisée actuellement en chimie quantique.

1.2.1 La fonctionnelle universelle

C'est à Hohenberg et Kohn que l'on doit la première formulation de la DFT en 1964 [6] via les théorèmes qui portent leurs noms. Le formalisme d'optimisation sous contrainte introduit par Levy en 1979 [7, 8] puis Lieb en 1983 [9] permet une dérivation simple et élégante des équations de la DFT à partir du principe variationnel :

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \,. \tag{37}$$

On peut ré-exprimer le principe variationnel comme une double minimisation. Tout d'abord on minimise l'énergie électronique du système sur l'ensemble des fonctions d'onde Ψ qui donnent une densité électronique $n(\mathbf{r})$ fixée puis on minimise sur la densité :

$$E_0 = \min_{n} \min_{\Psi \to n} \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \,. \tag{38}$$

On peut remarquer que la valeur moyenne de l'opérateur d'interaction noyaux-électrons ne dépend pas de la fonction d'onde mais uniquement de la densité électronique,

$$\left\langle \Psi \,\middle|\, \hat{V}_{ne} \,\middle|\, \Psi \right\rangle = \left\langle \Psi \,\middle|\, -\sum_{\alpha}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \,\middle|\, \Psi \right\rangle = -\sum_{\alpha}^{N_n} Z_\alpha \int \frac{n(\mathbf{r}_i)}{r_{i\alpha}} \mathrm{d}r_i = \int V_{ne}(\mathbf{r}_i) n(\mathbf{r}_i) \mathrm{d}\mathbf{r}_i \,, \tag{39}$$

ainsi on peut sortir ce terme de la minimisation sur la fonction d'onde :

$$E_0 = \min_{n} \left\{ \min_{\Psi \to n} \left\{ \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \right\} + \int V_{ne}(\mathbf{r}_i) n(\mathbf{r}_i) \mathrm{d}\mathbf{r}_i \right\}. \tag{40}$$

Le terme purement électronique est une fonctionnelle commune à l'ensemble des systèmes atomiques et moléculaires, il constitue ce qu'on appelle la fonctionnelle universelle :

$$\mathcal{F}[n] = \min_{\Psi \to n} \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = \langle \Psi[n] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle = T_e[n] + V_{ee}[n], \tag{41}$$

où $\Psi[n]$ est la fonction d'onde qui minimise l'énergie pour une densité n fixée.

L'expression exacte de la fonctionnelle universelle par rapport à la densité électronique n'est toutefois pas connue il est donc nécessaire de l'approximer. Malheureusement aucune tentative ne s'est pour le moment révélée fructueuse principalement en raison de la difficulté d'exprimer le terme d'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité. D'un point de vue pratique, l'expression de la fonctionnelle universelle sous cette forme ne semble donc pas être une option viable.

1.2.2 La DFT Kohn-Sham

L'alternative permettant de contourner le problème de l'expression de la partie d'énergie cinétique de la fonctionnelle universelle a été développée par Kohn et Sham en 1965 [10]. Le principe de cette approche s'appuie sur le constat qu'il est trivial d'exprimer la composante d'énergie cinétique dans une approche Hartree-Fock utilisant une fonction d'onde exprimée comme un déterminant de Slater comme nous l'avons vu plus tôt. Kohn et Sham proposent alors d'étudier un système fictif sans interaction et d'en minimiser l'énergie cinétique sur l'ensemble des fonctions d'onde exprimées comme d'un déterminant de Slater Φ donnant la densité électronique n. Cela est possible car un unique déterminant de Slater est suffisant pour générer n'importe quelle densité électronique [11] :

$$\min_{\Phi \to n} \langle \Phi | \hat{T}_e | \Phi \rangle = \langle \Phi[n] | \hat{T}_e | \Phi[n] \rangle = T_s[n]. \tag{42}$$

La fonction d'onde $\Phi[n]$ qui minimise l'énergie cinétique de ce système sans interaction pour une densité fixée est appelée la fonction d'onde Kohn-Sham.

On exprime alors la fonctionnelle universelle en utilisant cette fonction d'onde. Nous avons vu précédemment que la valeur moyenne de l'opérateur d'interaction électronique sur un déterminant de Slater donne lieu à un terme de Hartree et un terme d'échange (équation 12). Toutefois nous avions conclu sur la méthode Hartree-Fock en mettant en avant le caractère imparfait de la description de l'interaction entre électrons par un unique déterminant de Slater. Cela est aussi vrai pour le terme d'énergie cinétique. Nous devons donc introduire un terme correctif pour prendre en compte l'énergie de corrélation :

$$\mathcal{F}[n] = \langle \Phi[n] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Phi[n] \rangle + E_{\mathrm{c}}[n] = T_s[n] + E_{\mathrm{Hxc}}[n]. \tag{43}$$

Le terme $E_{\mathrm{Hxc}}[n]$ est désigné comme la fonctionnelle de Hartree-échange-corrélation. Cette dernière contient le terme de Hartree dont l'expression en fonction de la densité électronique est triviale comme nous l'avons vu plus tôt dans l'équation (13) :

$$E_{\mathrm{H}}[n] = \frac{1}{2} \sum_{a}^{occ.} \sum_{b}^{occ.} J_{ab} = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}_i) n(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} \mathrm{d}\mathbf{r}_i \mathrm{d}\mathbf{r}_j \ . \tag{44}$$

L'expression exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{\mathrm{xc}}[n]$ n'est pas connue. On peut toutefois l'interpréter comme l'interaction électrostatique entre la densité électronique et le trou d'échange-corrélation (voir les références [12, 13, 14]). Le développement d'approximations pour ces fonctionnelles est le cœur du développement en DFT. Notons toutefois que le terme d'échange possède une expression analytique simple en fonction de $\Phi[n]$ et $E_{\mathrm{H}}[n]$:

$$E_{\mathrm{x}}[\Phi[n]] = \langle \Phi[n] | \hat{V}_{ee} | \Phi[n] \rangle - E_{\mathrm{H}}[n]. \tag{45}$$

Cette expression n'est toutefois pas utilisée dans les méthodes basique de DFT car l'un des mécanisme utilisé pour développer des approximations efficaces à la fonctionnelle d'échange corrélation est la compensation d'erreur entre le terme d'échange et le terme de corrélation. Elle sert néanmoins dans des méthodes plus évoluées pour introduire une fraction ou la totalité de l'échange exact.

En injectant l'expression de la fonctionnelle universelle dans l'équation (40), on obtient :

$$E_0 = \min_n \left\{ \mathcal{F}[n] + \int V_{ne}(\mathbf{r}_i) n(\mathbf{r}_i) \mathrm{d}\mathbf{r}_i \right\} = \min_n \left\{ \langle \Phi[n] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} | \Phi[n] \rangle + E_{\mathrm{Hxc}}[n] \right\}, \tag{46}$$

où on a réintroduit le terme d'interaction électron-noyaux dans la valeur moyenne sur la fonction d'onde Kohn-Sham.

On peut maintenant réexpliciter la minimisation selon Φ :

$$\min_{n}\left\{\min_{\Phi\to n}\left\{\langle\Phi|\hat{T}_e+\hat{V}_{ne}|\Phi\rangle\right\}+E_{\text{Hxc}}[n]\right\}. \tag{47}$$

La densité électronique étant générée par la fonction d'onde Kohn-Sham ($n\equiv n_\Phi$), on peut considérer que la fonctionnelle E_{Hxc} est une fonctionnelle implicite de la fonction d'onde, $E_{\text{Hxc}}[n]\equiv E_{\text{Hxc}}[n_\Phi]$. On peut donc factoriser la minimisation selon Φ :

$$\min_{n}\min_{\Phi\to n}\left\{\langle\Phi|\hat{T}_e+\hat{V}_{ne}|\Phi\rangle+E_{\text{Hxc}}[n_\Phi]\right\}. \tag{48}$$

Il est maintenant possible de minimiser uniquement selon la fonction d'onde sans imposer de contraintes sur la densité :

$$E_0=\min_{\Phi}\left\{\langle\Phi|\hat{T}_e+\hat{V}_{ne}|\Phi\rangle+E_{\text{Hxc}}[n_\Phi]\right\}=\langle\Phi_0^{KS}|\hat{T}_e+\hat{V}_{ne}|\Phi_0^{KS}\rangle+E_{\text{Hxc}}[n_{\Phi_0^{KS}}]. \tag{49}$$

De façon logique on trouve une expression de l'énergie de l'état fondamental très semblable à celle qu'on avait trouvé avec l'approche Hartree-Fock (équation 24), cela s'explique car nous avons dans les deux cas imposé une forme de déterminant de Slater à la fonction d'onde. Une différence majeure existe toutefois entre les deux méthodes, la présence du terme de corrélation dans la version Kohn-Sham de l'énergie. Du fait de la présence de ce terme, l'énergie exprimée dans l'équation (49) est formellement exacte. En pratique elle le serait si nous disposions effectivement de l'expression exacte de la fonctionnelle $E_{\text{Hxc}}[n_{\Phi_0^{KS}}]$.

1.2.3 L'équation Kohn-Sham

De façon analogue à ce que nous avions vu dans la section 1.1.2 pour minimiser l'énergie Hartree-Fock, nous pouvons utiliser la méthode du multiplicateur de Lagrange pour imposer l'orthonormalité de la fonction d'onde Kohn-Sham :

$$\min_{\Phi}\left\{E[\Phi]-\mathcal{E}\Big(\langle\Phi|\Phi\rangle-1\Big)\right\}\equiv\min_{\Phi}\left\{\mathcal{L}[\Phi]\right\}. \tag{50}$$

Chercher un minimum de la fonctionnelle $\mathcal{L}[\Phi]$ est équivalent à chercher un point stationnaire où la dérivée fonctionnelle de $\mathcal{L}[\Phi]$ par rapport à Φ, ou identiquement au Φ^*, est nulle (voire l'annexe B de la référence [12] pour une introduction au dérivées fonctionnelle). Cette minimisation conduit à l'équation Kohn-Sham exprimée ici en notation de Dirac :

$$(\hat{T}_e+\hat{V}_{ne}+\hat{V}_{\text{Hxc}})\,|\Phi\rangle=\mathcal{E}\,|\Phi\rangle\,, \tag{51}$$

où l'on a introduit le potentiel de Hartree-échange-corrélation :

$$V_{\text{Hxc}}(\mathbf{r})=\frac{\delta E_{\text{Hxc}}[n_\Phi]}{\delta n(\mathbf{r})}. \tag{52}$$

On a donc montré que la fonction d'onde Kohn-Sham associée à l'état fondamental électronique du système est une fonction propre d'un opérateur, l'opérateur de Kohn-Sham. La résolution de cette équation est un problème mathématiquement équivalent à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps dans le cas de l'approche Hartree-Fock vue précédemment. On peut donc utiliser la même machinerie mathématique que précédemment (projection sur une base d'orbitale atomique, diagonalisation, etc.) pour résoudre cette équation. Toutefois, le potentiel de Hartree-échange-corrélation, et par conséquent l'opérateur de Kohn-Sham, dépend de la fonction d'onde via la densité électronique. Il est donc nécessaire d'utiliser une approche auto-cohérente par recalcules successifs jusqu'à convergence de la densité électronique.

1.2.4 Approximation LDA de la fonctionnelle d'échange-corrélation

À la façon du modèle de l'atome hydrogénoïde pour les méthodes de fonction d'onde, le système de référence pour les méthode DFT est le gaz d'électrons uniforme (UEG pour *Uniform Electron Gas*). Ce système fictif consiste en un gaz homogène et infini d'électrons à la densité n constante dans tout l'espace. L'énergie d'échange-corrélation par particule d'un tel gaz est donc une grandeur constante, dépendant uniquement de la densité électronique n du gaz, $\varepsilon_{\mathrm{xc}}^{ueg}(n)$.

L'approximation la plus simple pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, consiste à l'assimiler localement à l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un UEG de densité égale à la densité locale du système. Cette approximation ne dépend que de la valeur locale de la densité électronique, c'est pour cela qu'on désigne cette approximation sous le nom de *Local Dansity Approximation* ou LDA :

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{\mathrm{xc}}^{ueg}(n(\mathbf{r}))\mathrm{d}\mathbf{r} \ . \tag{53}$$

L'aspect attractif de cette approximation provient de la relative simplicité de l'évaluation de $\varepsilon_{\mathrm{xc}}^{ueg}(n)$. En effet, celle-ci peut se décomposer en une composante d'échange et une de corrélation, $\varepsilon_{\mathrm{xc}}^{ueg}(n) = \varepsilon_{\mathrm{x}}^{ueg}(n) + \varepsilon_{\mathrm{c}}^{ueg}(n)$ dont la composante d'échange peut être dérivée analytiquement via un calcul sur l'UEG :

$$\varepsilon_{\mathrm{x}}^{ueg}(n) = c_{\mathrm{x}} n^{\frac{1}{3}} \quad ; \quad c_{\mathrm{x}} = -\left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} . \tag{54}$$

Connaissant le terme d'échange, on peut déterminer le potentiel d'échange V_x associé à l'approximation LDA :

$$\delta E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{LDA}} = \int \delta(c_{\mathrm{x}} n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}})\mathrm{d}\mathbf{r} = \int \left(\frac{\mathrm{d}\, c_{\mathrm{x}} n^{\frac{4}{3}}}{\mathrm{d}\, n}\right)_{n=n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r} \ , \tag{55}$$

$$V_{\mathrm{x}}^{\mathrm{LDA}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\mathrm{d}\, c_{\mathrm{x}} n^{\frac{4}{3}}}{\mathrm{d}\, n}\right)_{n=n(\mathbf{r})} = \frac{4}{3} c_{\mathrm{x}} n(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} . \tag{56}$$

Le terme de corrélation, en revanche, ne peut pas être résolu analytiquement. Pour contourner ce problème, le terme de corrélation a été paramétré en utilisant des calculs Monte Carlo quantique de haute précision pour différentes densités ainsi que les développements connues de $\varepsilon_{\mathrm{c}}^{ueg}(n)$ à faible et grande densités [12]. La paramétrisation de la fonctionnelle de corrélation LDA que j'ai été amené à utiliser durant mon stage est celle de Perdew et Wang (PW92).

1.2.5 L'erreur d'auto-interaction et le problème des états quasi-dégénérés

De nombreuses autres approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été proposées depuis 1965 tels que la famille de fonctionnelle GGA (*Generalized Gradient Approximation*), qui prend en compte, via sa dépendance en gradient de la densité $\nabla n(\mathbf{r})$, le fait que la densité du système n'est pas constante.

Le développement de ces approximation est un "art" qu'il est difficile de formaliser tant les méthodologies appliquées ne sont pas systématiques. L'un des guides courant pour développer de nouvelles fonctionnelles est d'imposer d'avantages de conditions exactes connues, voir les référence [15, 16] pour une liste non exhaustives de ces conditions.

L'une des manifestation les plus flagrante du caractère imparfait des différentes fonctionnelles approchées est l'erreur d'auto-interaction. Le terme de Hartree exprimé dans l'équation (44) représente l'interaction coulombienne entre la densité électronique du système en deux points $\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{r}_j$. Toutefois, la densité électronique en ces deux points contient une contribution de l'ensemble des électrons du systèmes. Ainsi, le terme de Hartree contient l'interaction non physique de chaque électron avec lui même.

L'erreur d'auto interaction est flagrante sur les systèmes mono-électroniques dont l'énergie de Hartree devrait être nulle ce qui n'est pas le cas en pratique. La contribution parasite au terme de Hartree devrait être parfaitement compensée, comme nous l'avons vu section 1.1.1, par le terme d'échange. Cela n'est pas le cas car nous n'utilisons pas l'expression de l'échange exacte. En pratique, la compensation d'erreur avec la corrélation permet de palier en partie à ce problème comme la montre la figure 2 dans le cas de l'hydrogène.

Le cas de la molécule de H_2 (figure 3) est lui aussi fortement démonstratif des limites des fonctionnelles approchées. Son énergie de Hartree-échange-corrélation devrai, à l'image de celle de l'atome d'hydrogène isolé, être nulle à la dissociation. Le problème d'auto-interaction est présent mais cette erreur n'est ici pas la seule. Du fait de la dégénérescence des états $|1s_g\alpha, 1s_d\beta\rangle$ et $|1s_g\beta, 1s_d\alpha\rangle$ à dissociation, l'état fondamental Kohn-Sham possède sur chaque atome d'hydrogène de la densité α et β dont l'interaction se retrouve dans le terme de Hartree. La dégénérescence de l'état fondamental conduit donc à l'apparition d'une erreur de corrélation forte, qui devrait être compensée par la fonctionnelle de corrélation. Le caractère imparfait de nos approximations de cette fonctionnelle ne le permet pas complètement conduisant à une énergie bien trop importante à dissociation.

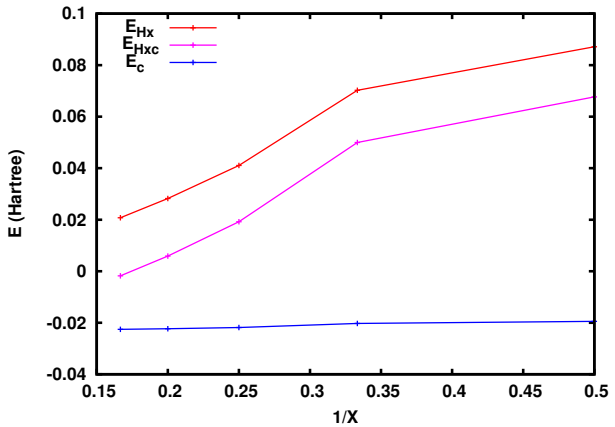

Fig. 2. Composantes de la fonctionnelle $E_{\mathrm{Hxc}}^{\mathrm{LDA}}$ pour H avec les bases cc-pVXZ (X=D,T,Q,5,6) en fonction de 1/X.

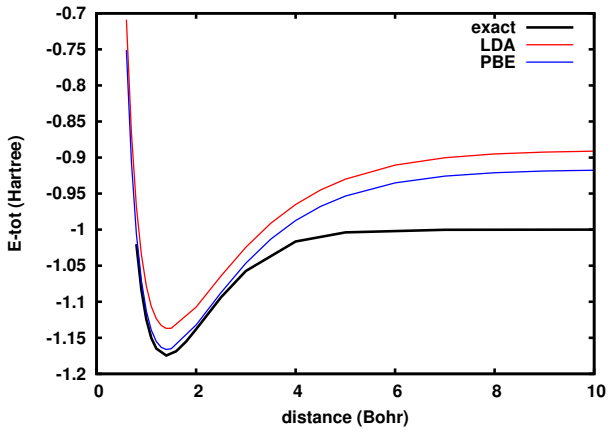

Fig. 3. Courbe d'énergies LDA et PBE (équation 49) de H_2 en fonction de la distance H-H et pour une bases cc-pVTZ.

1.3 La DFT à séparation de portée, le meilleur des deux approches

Présenté ainsi, le chimiste quanticien semble se retrouver devant ces deux grandes familles de méthodes apparemment orthogonales l'une de l'autre. Si les méthodes DFT ont l'avantage du temps de calcul leurs résultats restent fortement tributaires du choix empirique de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée là où les méthodes de fonction d'onde donnent des résultats moins incertains et systématiquement améliorables.

La méthode que je vais maintenant présenter, et qui a été au cœur de mon travail de stage, permet un couplage formellement exact de ces deux approches. Proposée en premier lieu par Andreas Savin au milieu des années 80 puis formalisée en 1995 [17], cette approche du problème à N corps consiste à décomposer l'interaction électronique en composante de longue et courte portée puis de les traiter distinctement via une approche fonction d'onde pour l'une et DFT pour l'autre. La possibilité de coupler une approche de type fonction d'onde avec une fonctionnelle de la densité permet alors de développer une approche multi-déterminantale de la DFT. Nous disposons ainsi d'une méthode apte à tirer le meilleur des deux approches.

1.3.1 La décomposition spatiale de l'interaction électronique. Dans quel but ?

Comme cela a été dit précédemment, les méthodes de fonction d'onde post-Hartree-Fock sont marquées par la nécessité d'utiliser d'imposantes bases de déterminants de façon à récupérer la majeure partie de la corrélation électronique. Cette contrainte se comprend en considérant certaines conditions sur la forme de la fonction d'onde électronique exacte, et plus particulièrement la condition de *cusp* électron-électron à coalescence [18, 19].

Ces conditions découlent du fait que les opérateurs d'interaction électron-électron $\hat{V}_{ee}$ et électron-noyaux $\hat{V}_{ne}$ divergent respectivement en $r_{ij} = 0$ et $r_{i\alpha} = 0$. L'énergie électronique du système ne pouvant pas diverger, il est nécessaire que le terme d'énergie cinétique $\hat{T}_e$ diverge avec un signe opposé lorsque l'une de ces condition est vérifiée. L'opérateur d'énergie cinétique étant dépendant du laplacien (la dérivée 2nd) de la fonction d'onde électronique, sa divergence est synonyme d'une discontinuité du gradient (un *cusp*) de la fonction d'onde.

Prendre en compte la corrélation électronique signifie retrouver la dépendance explicite de la fonction d'onde en fonction des positions relatives des électrons. Une fonction d'onde corrélée est donc en mesure de rendre compte de la répulsion inter-électronique ce qui se traduit alors par une diminution de la probabilité conditionnelle de trouver un électron à proximité d'un second, autrement dit de la densité de paires

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int |\Psi|^2 \, \mathrm{d}\sigma_1 \, \mathrm{d}\sigma_2 \, \mathrm{d}\mathbf{x}_3 \cdots \mathrm{d}\mathbf{x}_N. \tag{57}$$

Cette diminution de la densité de paires constitue le trou d'échange-corrélation.

De part le principe de Pauli, la densité de paires à coalescence $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ est nulle pour deux électrons de spins identiques. Pour deux électron de spin opposés en revanche elle est non nulle mais correspond à un minimum. De plus, pour la raison évoquée plus haut, la densité de paires présente un *cusp* à coalescence.

Ce *cusp* est l'une des raison de la lente convergence des méthodes de fonctions d'onde[20]. En effet nous nous retrouvons à essayer de reproduire des détails discontinu de la fonction d'onde, en utilisant uniquement des fonctions d'ondes anti-symétriques exprimées comme des produits de fonctions gaussienne continues.

La figure 4 illustre, pour l'atome d'hélium, la lente convergence de la densité de paires à proximité du cusp associé au trou de corrélation en fonction du nombre de déterminants dans la fonction d'onde CIPSI.

Cette dernière a été obtenue en fixant l'électron 1 à une distance $r = 0.85$ Å du noyau, puis en calculant la densité de paires pour différentes positions de l'électron 2 sur un cercle de rayon r, centré sur le noyau, et contenant la position de l'électron 1.

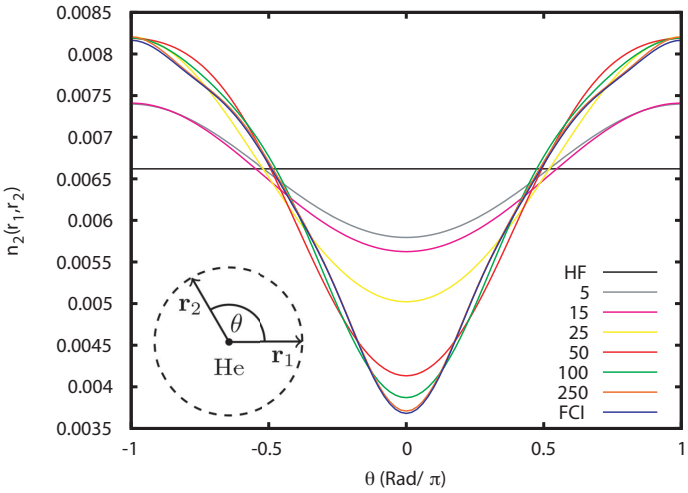

Fig. 4. Convergence de la densité de paires de He en fonction du nombre de déterminants (cc-pV6Z).

On observe effectivement que la convergence du trou de corrélation est particulièrement lente pour des électrons à courte distance. En revanche elle est plus rapide lorsque les électrons sont plus éloignés. Cela montre que l'une des principales raisons à la lente convergence des méthodes de fonction d'onde est due à la difficulté de reproduire le comportement à courte portée des électrons. Ainsi une grande partie des déterminants inclus dans le développement CI de la fonction d'onde, n'ont qu'un poids relatif très faible et ne servent majoritairement qu'à raffiner la représentation proche du *cusp* de la densité de paires.

D'un autre côté, les méthodes DFT ont d'avantages de facilité à décrire la courte portée de l'interaction électronique. Il est très facile de se convaincre de ça en considérant l'approximation LDA. Comme nous l'avons vu plus tôt, cette approximation revient à assimiler localement le système à un gaz d'électron homogène. Il est donc attendu que cette approximation soit correcte pour des systèmes caractérisés par une très faible variation spatiale de la densité électronique ou sur une plage spatiale suffisamment restreinte pour que la densité ne varie pas fortement [14]. Ce constat se transpose à des fonctionnelles tels que les GGAs en considérant la dépendance en ∇n comme une correction à l'approximation LDA.

Le découpage de l'interaction électronique en composante de courte et longue portée, dont le formalisme sera exposé dans la partie suivante, permet donc de tirer parti des forces complémentaires des méthodes de fonction d'onde et DFT.

En traitant par une approche de fonction d'onde uniquement la longue portée de l'interaction électronique on s'affranchit du problème posé par le *cusp* à coalescence. Les fonctions d'onde multidéterminantales destinées à rendre compte de la corrélation de longue portée ont donc une représentation bien plus compacte que les fonctions d'onde rencontrées dans le cas de méthodes de fonction d'onde pures [20], rendant bien plus acceptable la taille des matrices CI que nous aurons à gérer.

L'utilisation d'une approche DFT pour traiter la courte portée permet d'utiliser les fonctionnelles approchées dans un cadre où la validité de nos approximations est maximale. De plus la réduction du poids total de la DFT permet de limiter l'impact de l'erreur d'auto-interaction. Enfin, le report d'une partie de la corrélation électronique sur la partie fonction d'onde permet à cette méthode une plus grande flexibilité vis à vis des systèmes présentant des cas de quasi-dégénérescence ou fortement marqués par des effets à longue portée tels que les interactions de van der Waals.

1.3.2 Le formalisme de base de la DFT à séparation de portée

Dans cette partie je vais présenter le formalisme permettant de coupler rigoureusement les méthodes DFT avec un calcul explicite de la fonction d'onde via la décomposition spatiale de l'interaction coulombienne entre électrons. Les équations impliquées sont bien entendu très proches de celles présentées dans la partie 1.2 ; c'est pourquoi je mettrai ici d'avantage l'accent sur les différences et les spécificités de cette approche vis à vis de la DFT traditionnelle.

Le cœur de cette méthode est de décomposer l'interaction électronique en composantes de courte et longue portée :

$$\frac{1}{r} = w_{ee}^{lr} + w_{ee}^{sr}. \tag{58}$$

Pour cela nous utilisons habituellement la fonction erreur [21] :

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} \mathrm{d}t\,. \tag{59}$$

Celle-ci est nulle en $x = 0$ et égale à 1 pour $x \to \infty$. On défini l'interaction "erf" de longue portée en fonction de la distance inter électronique r et d'un paramètre μ homogène à l'inverse d'une distance qui régule la portée de séparation,

$$w_{ee}^{lr,\mu}(r) = \frac{\mathrm{erf}(\mu r)}{r}\,, \tag{60}$$

et la partie complémentaire de courte portée,

$$w_{ee}^{sr,\mu}(r) = \frac{1}{r} - w_{ee}^{lr,\mu}(r) = \frac{1 - \mathrm{erf}(\mu r)}{r}\,. \tag{61}$$

La figure 5 illustre la décomposition spatiale de l'interaction électronique. On peut voir que la composante de longue portée ne diverge pas en $r = 0$ contrairement au cas coulombien. Ceci justifie ma remarque de la section précédente concernant l'absence de condition de *cusp* à coalescence pour une fonction d'onde obtenue en traitant uniquement l'interaction de longue portée.

On peut aussi remarquer que l'interaction de courte portée devient négligeable pour une distance inter-électronique de l'ordre de $r_c = 1/\mu$ appelée rayon de coupure.

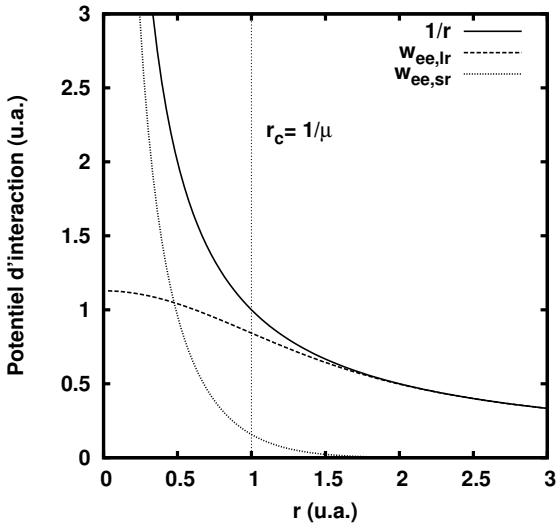

Fig. 5. Interaction coulombienne et erf de longue et courte portée pour $\mu = 1$.

L'utilisation de la fonction erreur n'est pas la seule méthode à avoir été appliquée pour séparer l'interaction électronique. Originellement, c'est le potentiel de Yukawa qui a d'abord été utilisé [17, 22]. D'autres formes dérivées de l'interaction erf ont aussi été envisagées [23]. Au cours de mon stage, et dans ce rapport c'est uniquement l'interaction erf qui a été utilisée.

On peut réécrire l'hamiltonien électronique en explicitant les composantes de courte et de longue portée,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{W}_{ee}^{sr,\mu}, \tag{62}$$

où

$$\hat{W}_{ee}^{lr,\mu} = \sum_{i<j} w_{ee}^{lr,\mu} \quad \text{et} \quad \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} = \hat{V}_{ee} - \hat{W}_{ee}^{lr,\mu}\,. \tag{63}$$

On peut utiliser l'hamiltonien exprimé sous cette forme pour redériver les équations de la partie 1.2. On trouve alors l'expression de la fonctionnelle universelle, équivalente à celle de l'équation (41) :

$$\mathcal{F}[n] = \min_{\Psi \to n} \Big\{ \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} | \Psi \rangle \Big\}. \tag{64}$$

De nouveau cette expression de la fonctionnelle universelle n'est pas praticable. Dans l'approche Kohn-Sham nous avions introduit un système modèle sans interaction. Ici, nous allons introduire un système fictif soumis uniquement à la partie de longue portée de l'interaction électronique. On redéfini alors la fonctionnelle universelle de la façon suivante :

$$\mathcal{F}[n] = \mathcal{F}^{lr,\mu}[n] + \bar{\mathcal{F}}^{sr,\mu}[n], \tag{65}$$

où $\mathcal{F}^{lr,\mu}[n]$ est la fonctionnelle universelle de longue portée :

$$\mathcal{F}^{lr,\mu}[n] = \min_{\Psi \to n} \Big\{ \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Psi \rangle \Big\} \tag{66}$$

On note $\Psi^{lr,\mu}[n]$ la fonction d'onde qui minimise l'énergie pour une densité n fixée. Ainsi, par analogie avec la cas coulombien,

$$\mathcal{F}^{lr,\mu}[n] = \langle \Psi^{lr,\mu}[n] | \hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Psi^{lr,\mu}[n] \rangle = T_s[n] + E_{\text{Hxc}}^{lr,\mu}[n], \tag{67}$$

où $T_s[n]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique Kohn-Sham.

Contrairement au cas Kohn-Sham, la fonction d'onde multidéterminantale $\Psi^{lr,\mu}[n]$ contient ici la totalité de l'information relative à la corrélation de longue portée, cela n'est évidement pas le cas pour le déterminant Kohn-Sham c'est pourquoi nous avions du ajouter "à la main" le terme de corrélation dans l'équation (43). La fonctionnelle de Hartree-échange-corrélation de longue portée peut alors s'exprimer en fonction de $\Psi^{lr,\mu}[n]$ comme :

$$E_{\text{Hxc}}^{lr,\mu}[n] = \langle \Psi^{lr,\mu}[n] | \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Psi^{lr,\mu}[n] \rangle + \langle \Psi^{lr,\mu}[n] | \hat{T}_e | \Psi^{lr,\mu}[n] \rangle - T_s[n]. \tag{68}$$

La partie complémentaire de courte portée de la fonctionnelle universelle est alors définie par différence avec la composante de longue portée :

$$\bar{\mathcal{F}}^{sr,\mu}[n] = \mathcal{F}[n] - \mathcal{F}^{lr,\mu}[n] = \bar{E}_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n]. \tag{69}$$

Notons que la décomposition inverse de la fonctionnelle universelle est tout à fait possible, il suffit pour cela de traiter la longue portée comme la partie complémentaire et d'inclure l'opérateur d'énergie cinétique dans la fonctionnelle universelle de courte portée. Toutefois cette approche nous conduirait à traiter par les méthode de fonction d'onde la courte portée de l'interaction électronique. Nous nous retrouverions donc de nouveau confrontés au probleme du *cusp* à coalescence. Cette approche peut toutefois se révéler avantageuse notamment pour introduire de l'échange exacte à courte portée. Voir la référence [23] pour une discussion plus approfondie des différences entre les deux décompositions.

On réintroduit l'expression de la fonctionnelle universelle dans le principe variationnel que l'on développe selon la même logique que pour les équations (46 - 49). En explicitant la dépendance implicite de la fonctionnelle de Hartree-échange-corrélation complémentaire de courte portée en fonction de Ψ via la densité, ($n \equiv n_\Psi$) et ($\bar{E}_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n] \equiv \bar{E}_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n_\Psi]$), on obtient :

$$E_0 = \min_{n} \min_{\Psi \to n} \Big\{ \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle + \bar{E}_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n_\Psi] \Big\}. \tag{70}$$

On peut maintenant minimiser uniquement selon Ψ sans restriction sur la densité :

$$E_0 = \min_{\Psi} \left\{ \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle + \bar{E}_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n_\Psi] \right\}. \tag{71}$$

Finalement, on obtient l'expression de l'énergie fondamentale du système dans le formalisme de DFT à séparation de portée :

$$E_0 = \left\langle \Psi^{lr,\mu} \middle| \hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{V}_{ne} \middle| \Psi^{lr,\mu} \right\rangle + \bar{E}_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}\left[n_{\Psi^{lr,\mu}}\right]. \tag{72}$$

De façon analogue à ce qui a été développé dans la section 1.2.3, on peut utiliser la méthode du multiplicateur de Lagrange pour montrer que $\Psi^{lr,\mu}$ est solution d'une équation aux valeurs propres :

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{\bar{V}}_{\text{Hxc}}^{sr,\mu} \right) |\Psi^{lr,\mu}\rangle = \mathcal{E}^{\mu} |\Psi^{lr,\mu}\rangle , \tag{73}$$

où l'on a introduit le potentiel de Hartree-échange-corrélation de courte portée complémentaire :

$$\bar{V}_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \bar{E}_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n_{\Psi^{lr,\mu}}]}{\delta n(\mathbf{r})}. \tag{74}$$

$\Psi^{lr,\mu}$ est donc la fonction propre d'un opérateur $\hat{H}^{\mu}$ équivalent à l'opérateur hamiltonien électronique pour ($\mu \to \infty$) et à l'opérateur de Kohn-Sham pour ($\mu \to 0$). Ainsi, $\forall \mu \neq 0$, la fonction d'onde recherchée est multidéterminantale. La résolution de ce problème est équivalente à la résolution des équations CI. On peut donc mettre en application l'ensemble des méthodes présentées plus tôt, CISD, CAS ou en l'occurrence comme cela a été le cas lors de mon stage, CIPSI et FCI. De nouveau la dépendance implicite du potentiel de Hartree-échange-corrélation de courte portée complémentaire en fonction de la fonction d'onde impose une approche auto-cohérente.

1.3.3 Bilan

Via ce formalisme nous disposons donc d'un moyen rigoureux pour associer les approches fonction d'onde et DFT. Traiter uniquement la longue portée de l'interaction par une méthode de fonction d'onde offre à cette méthode une très bonne synergie avec les méthodes de CI sélectionées. En effet l'absence du *cusp* à coalescence rend la fonction d'onde $\Psi^{lr,\mu}$ bien plus compacte que son pendant des méthodes de fonction d'onde pure. En ce sens la DFT à séparation de portée peut être rapprochée aux méthodes explicitement corrélées type F12 [19]. L'association du formalisme de la DFT à séparation de portée avec une méthode de type CIPSI permet ainsi de réduire drastiquement la pression numérique liées aux méthodes multidéterminantales.

2 Les fonctionnelles d'échange-corrélation de courte portée

L'approche de la DFT à séparation de portée que j'ai introduite en fin de premier chapitre nécessite l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation adaptées. Mon rôle principale au cours de ce stage a été le développement de fonctionnelles pour la courte portée de l'interaction et leur implémentation dans le programme de chimie quantique *Quantum Package* [24].

Au commencement de mon stage, seule une approximation LDA de la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée [25, 26] était implémentée dans *Quantum Package*. L'un des projets que j'ai mené à bien a été l'implémentation et le test d'une fonctionnelle GGA de courte portée, sr-PBE.

L'autre aspect de mon travail a porté sur une approche différente du calcul de l'énergie de corrélation par une fonctionnelle de la densité dans le contexte de la DFT à séparation de portée, l'approche à corrélation multidéterminantale de courte portée résiduelle. Cela m'a conduit à l'implémentation d'une approximation LDA de cette fonctionnelle. Puis, grâce à l'utilisation de conditions exactes présentes dans la littérature, nous avons pu développer une approche rigoureuse permettant d'introduire une dépendance de la fonctionnelle en fonction de la densité de paires à coalescence déja présentie pour être un ingrédient clef pour le développement de fonctionnelles performantes [27, 28]. Cette approche a conduit au développement de la fonctionnelle $\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu,\mathrm{on\,top,PBE}}$.

2.1 Approximation GGA pour la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée

2.1.1 Forme générale

Une fonctionnelle GGA se distingue par la dépendance de la densité d'énergie d'échange-corrélation en fonction des gradients de la densité électronique :

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}}[n] = \int n(\mathbf{r})\, \varepsilon_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))\mathrm{d}\mathbf{r} = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))\, \mathrm{d}\mathbf{r}\ . \tag{75}$$

Ainsi,

$$\delta E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}}[n] = \int \delta f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))\mathrm{d}\mathbf{r}\ . \tag{76}$$

Du fait de la dépendance en ∇n, le potentiel d'échange corrélation associé à l'approche GGA, $V_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}}$, n'aura pas la même expression que dans le cas de l'approche LDA :

$$\int \delta f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))\mathrm{d}\mathbf{r} = \int \left[\frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial n}\delta n(\mathbf{r}) + \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial \nabla n} \cdot \delta \nabla n(\mathbf{r})\right] \mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{77}$$

De part la linéarité du gradient et de la dérivé fonctionnelle, on peut faire la transformation $\delta \nabla n(\mathbf{r}) = \nabla \delta n(\mathbf{r})$. Le second terme de intégrale peut maintenant être évaluée via une intégration par partie :

$$\int \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial \nabla n(\mathbf{r})} \cdot \nabla \delta n(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r} = \left[\frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial \nabla n}\delta n\right] - \int \nabla \cdot \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial \nabla n}\delta n(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{78}$$

Or, le terme [ ] sur les bornes de l'intégration est nul car δn doit tendre vers 0 à l'infini. Ainsi, on obtient que

$$\delta E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}}[n] = \int \left[\frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial n}\delta n(\mathbf{r}) - \nabla \cdot \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial \nabla n}\delta n(\mathbf{r})\right] \mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{79}$$

De là découle que

$$V_{\text{xc}}^{\text{GGA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial n} - \nabla \cdot \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial \nabla n}. \tag{80}$$

J'ai présenté ici le cas général, en pratique lors de mon stage j'ai travaillé à l'implémentation de la fonctionnelle pour la courte portée sr-PBE. Cela ne change en rien les équations précédentes, pour obtenir le potentiel complémentaire de courte portée $\bar{V}_{\text{xc}}^{sr\text{-PBE},\mu}$ associé à cette fonctionnelle il suffit de remplacer $\varepsilon_{\text{xc}}^{\text{GGA}}$ par l'expression de $\varepsilon_{\text{xc}}^{sr\text{-PBE}}$ correspondante [29].

2.1.2 Éléments de matrice des fonctionnelles GGA

D'un point de vue numérique, l'équation (73) est traitée sur une base de fonctions $\{\chi_\nu\}$ par les méthodes d'algèbre matricielle abordées dans la première section. Les objets qui nous intéressent d'un point de vue pratique sont donc les éléments de matrices $\langle \chi_\mu | V_{\text{xc}}^{\text{GGA}} | \chi_\nu \rangle$. Les routines de calcul de ces éléments n'étaient pas présentes dans *Quantum Package* lorsque j'ai commencé à travailler sur la GGA, il a donc été nécessaire de les implémenter. On exprime ces derniers comme :

$$\begin{aligned} V_{\text{xc},\mu\nu}^{\text{GGA}} &= \langle \chi_\mu | V_{\text{xc}}^{\text{GGA}} | \chi_\nu \rangle = \int \chi_\mu^*(\mathbf{r})\, V_{\text{xc}}^{\text{GGA}}(\mathbf{r})\, \chi_\nu(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r} \\ &= \int \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial n} - \nabla \cdot \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial \nabla n} \chi_\nu(\mathbf{r}) \right] \mathrm{d}\mathbf{r} \\ &= \underbrace{\int \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial n} \chi_\nu(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r}}_{\left\langle \chi_\mu^* \,\middle|\, \frac{\partial f}{\partial n} \,\middle|\, \chi_\nu \right\rangle \text{ terme de type LDA}} - \underbrace{\int \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \nabla \cdot \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial \nabla n} \chi_\nu(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r}}_{\langle \chi_\mu^* | \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla n} | \chi_\nu \rangle \text{ terme purement GGA}}. \end{aligned} \tag{81}$$

Le terme "GGA" de l'équation précédente peut être intégré par partie :

$$\left\langle \chi_\mu^* \,\middle|\, \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla n} \,\middle|\, \chi_\nu \right\rangle = \left[\chi_\mu^* \chi_\nu \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial \nabla n} \right] - \int \nabla(\chi_\mu^* \chi_\nu) \cdot \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial \nabla n} \mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{82}$$

Le terme de bord s'annule car les fonctions de bases gaussienne, s'annulent à l'infini. Ainsi on montre que :

$$V_{\text{xc},\mu\nu}^{\text{GGA}} = \int \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial n} \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r} + \int \frac{\partial f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{\partial \nabla n} \cdot \nabla(\chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}))\, \mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{83}$$

En réalité $\varepsilon_{\text{xc}}^{\text{GGA}}$ ne dépend pas du gradient vectoriel de la densité électronique mais de la valeur scalaire $(\nabla n)^2$. Ainsi on exprime donc

$$\frac{\partial f(n, (\nabla n)^2)}{\partial \nabla n} = \frac{\partial f(n, (\nabla n)^2)}{\partial (\nabla n)^2} \frac{\mathrm{d}(\nabla n)^2}{\mathrm{d}\nabla n} = 2 \frac{\partial f(n, (\nabla n)^2)}{\partial (\nabla n)^2} \nabla n. \tag{84}$$

Ce que nous avons implémenté dans *Quantum Package* est une généralisation des équations précédentes pour une densité $n = n_\alpha + n_\beta$. Ainsi on exprime $V_{\text{xc},\mu\nu}^{\text{GGA}}$ comme :

$$V_{\text{xc},\mu\nu}^{\text{GGA}} = V_{\text{xc},\mu\nu}^{\alpha} + V_{\text{xc},\mu\nu}^{\beta}, \tag{85}$$

où

$$V_{\text{xc},\mu\nu}^{\alpha} = \int \frac{\partial f}{\partial n_\alpha} \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r} + \int \frac{\partial f}{\partial \nabla n_\alpha} \cdot \nabla(\chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}))\, \mathrm{d}\mathbf{r}, \tag{86}$$

D'après la dernière remarque de la section précédente, f dépend du carré du gradient de la densité électronique, $(\nabla n)^2 = (\nabla n_\alpha)^2 + (\nabla n_\beta)^2 + 2(\nabla n_\alpha \cdot \nabla n_\beta)$. Ainsi,

$$\frac{\partial f}{\partial \nabla n_\alpha} = \frac{\partial f}{\partial (\nabla n_\alpha)^2}\frac{\partial (\nabla n_\alpha)^2}{\partial \nabla n_\alpha} + \frac{\partial f}{\partial (\nabla n_\beta)^2}\underbrace{\frac{\partial (\nabla n_\beta)^2}{\partial \nabla n_\alpha}}_{0} + \frac{\partial f}{\partial (\nabla n_\alpha \cdot \nabla n_\beta)}\frac{\partial (\nabla n_\alpha \cdot \nabla n_\beta)}{\partial \nabla n_\alpha}. \tag{87}$$

On montre alors que

$$V^{\alpha}_{\mathrm{xc},\mu\nu} = \int \frac{\partial f}{\partial n_\alpha}\chi^*_\mu \chi_\nu \,\mathrm{d}\mathbf{r} + \int \left[2\frac{\partial f}{\partial (\nabla n_\alpha)^2}\nabla n_\alpha + \frac{\partial f}{\partial (\nabla n_\alpha \cdot \nabla n_\beta)}\nabla n_\beta\right] \cdot \nabla(\chi^*_\mu \chi_\nu)\,\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{88}$$

et similairement pour $V^{\beta}_{\mathrm{xc},\mu\nu}$.

2.1.3 Implémentation numérique

L'intégration spatiale dans *Quantum Package* est réalisée par discrétisation de l'espace sur une grille s'adaptant au système étudié. Celle-ci est constituée d'un ensemble de points uniformément répartis sur une série de sphères concentriques ayant pour centres les noyaux, formant ainsi une "cible de fléchette tridimensionnelle" autour de chaque atome. Chaque point est associée à un poids ω calculé de façon à tenir compte de cette structure [30, 31].

L'intégration spatiale d'une fonction $g(\mathbf{r})$ quelconque est ainsi obtenue de la manière suivante :

$$\int g(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \sum_{l}^{N_n}\sum_{k}^{N_{rad}}\sum_{j}^{N_{ang}} g(l,k,j)\,\omega(l,k,j)\,, \tag{89}$$

où N_n désigne le nombre de noyaux, N_{rad} le nombre de sphères radiales autour de chaque atome et N_{ang} le nombre de points angulaires répartis sur chacune de ces sphères.

Pour une base de M orbitales atomiques, la matrice $\mathbf{V}^{\alpha}_{\mathrm{xc}}$ est de taille $M \times M$. On peut l'exprimer directement à partir de l'équation (88) en considérant le vecteur de taille M $\boldsymbol{\chi}(l,k,j)$, et $\boldsymbol{\chi}^{\boldsymbol{T}}(l,k,j)$ son transposé, dont les composantes sont les orbitales atomiques prisent à la position $\mathbf{r}(l,k,j)$. Ainsi on réexprime l'équation (88) de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\mathbf{V}^{\alpha}_{\mathrm{xc}} = &\sum_{l}^{N_n}\sum_{k}^{N_{rad}}\sum_{j}^{N_{ang}} \omega(l,k,j)\Bigg(\frac{\partial f}{\partial n_\alpha}\boldsymbol{\chi}(l,k,j)\,\boldsymbol{\chi}^{\boldsymbol{T}}(l,k,j) \\ &+ \sum_{m=x,y,z}\left[2\frac{\partial f}{\partial (\nabla n_\alpha)^2}(\nabla n_\alpha)_m + \frac{\partial f}{\partial (\nabla n_\alpha \nabla n_\beta)}(\nabla n_\beta)_m\right]\left[(\nabla\boldsymbol{\chi})_m\boldsymbol{\chi}^{\boldsymbol{T}} + \boldsymbol{\chi}(\nabla\boldsymbol{\chi}^{\boldsymbol{T}})_m\right]\Bigg),\end{aligned} \tag{90}$$

où la somme sur m court sur les trois directions spatiales cartésiennes.

Les différents produits entre vecteur et transposé de vecteur ont alors pu être efficacement calculés via la routine LAPACK "dger". Dans un second temps, cette méthode de calcul a été d'avantage optimisée. En effet, on peut combiner les différents vecteurs et la somme sur les points angulaires pour générer des matrices de tailles $M \times N_{ang}$ et exprimer l'expression précédente comme une somme de produits matriciels que l'on a calculés numériquement grâce à la routine LAPACK "dgemm" plus efficace que la précédente.

2.1.4 Résultats

La figure 6 présente les énergies totales FCI+sr-DFT définie par l'équation (72) pour l'atome d'hélium et l'atome de carbone après convergence et en utilisant les fonctionnelles sr-LDA et sr-PBE, tracées en fonction du paramètre μ. Elle montre comme attendu une nette amélioration de l'énergie totale obtenue à faible μ avec la fonctionnelle sr-PBE par rapport à celle calculée via la fonctionnelle sr-LDA. Cela était attendu étant donné que pour $\mu \to 0$, l'énergie FCI+sr-DFT tend vers l'énergie KS-DFT. On observe donc, à petite valeur de μ, la nette supériorité de PBE pour le calcul d'énergie.

Le comportement à grand μ est lui aussi attendu. En effet, pour $\mu \to \infty$ l'opérateur $\hat{H}^{\mu}$ tend vers l'hamiltonien physique. Ainsi, on retrouve le cas purement coulombien traité par fonction d'onde. L'énergie FCI+sr-DFT tend donc vers l'énergie FCI à grand μ.

Le comportement observé pour des valeurs intermédiaires de μ montre tout l'intérêt de la méthode DFT à séparation de portée. Comme espéré on observe une amélioration systématique des résultats par rapport à la DFT KS. Cette approche conduit même à une amélioration comparativement à l'énergie FCI dans le cas de l'hélium. On observe dans le cas du carbone une valeur de μ optimale plus grande. Cela s'explique par le fait que les couches de cœur du carbone sont des zones de forte densité et correspondent donc à des électrons à plus courte distance. Pour traiter la corrélation de ces électrons par fonction d'onde il est donc nécessaire d'utiliser un rayon de coupure plus faible et donc un μ plus grand.

L'un de points remarcable de la fonctionnelle PBE de courte portée comparativement à LDA est la plus faible dépendance de ses résultats en fonction de μ. Bien que certaines méthodes ont été proposées pour déterminer un "μ optimal" [23], notamment en utilisant le rayon de Wigner-Seitz (le rayon que doit avoir une sphère centrée en $\mathbf{r}$ pour que l'intégrale de la densité électronique sur le volume de cette sphère compte pour un électron) comme une estimation locale de la portée de l'interaction électronique, le choix de ce paramètre reste à l'heure actuelle une question ouverte laissant une grande place à l'empirisme. Une fonctionnelle donnant des résultats de bonne qualité indépendamment de la valeur de μ est donc très avantageuse.

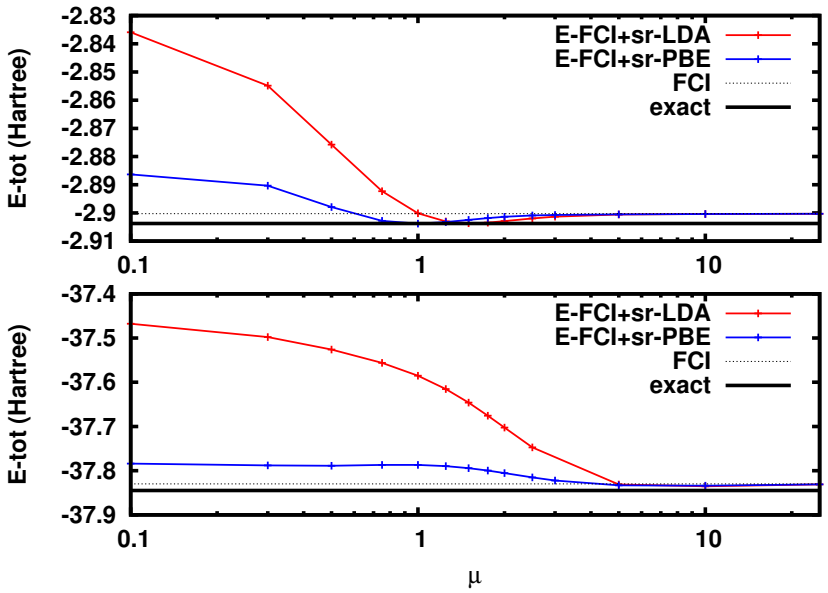

Fig. 6. Énergie FCI+sr-LDA et FCI+sr-PBE pour les atomes d'hélium avec une base cc-pVTZ (haut) et de carbone avec une base cc-pCVTZ (bas) en fonction du paramètre μ.

La figure 7 montre la courbe d'énergie de la molécule de H_2 obtenue par la méthode DFT à séparation de portée en utilisant la fonctionnelle sr-PBE et pour différentes valeur de μ. On observe comme cela a déja été dit que pour $\mu \to 0$ le résultats sont équivalent à ceux obtenu par la DFT traditionnelle. On voit aussi comme attendu que plus μ augmente plus la courbe FCI+sr+PBE se rapproche du FCI quasiment exacte ici. Enfin pour une valeur intermédiaire on observe une amélioration sur l'ensemble de la courbe vis à vis de la DFT classique.

La portion de courbe correspondant au puits est parfaitement représentée à $\mu = 1.5$. Le plateau de dissociation est quant à lui moins bien représenté car il existe toujours une erreur liée à la corrélation statique dans la fonctionnelle de courte portée.

Bien qu'imparfaits, les résultats obtenus par la méthode DFT à séparation de portée sont toutefois en nette amélioration par rapport à la DFT traditionnelle.

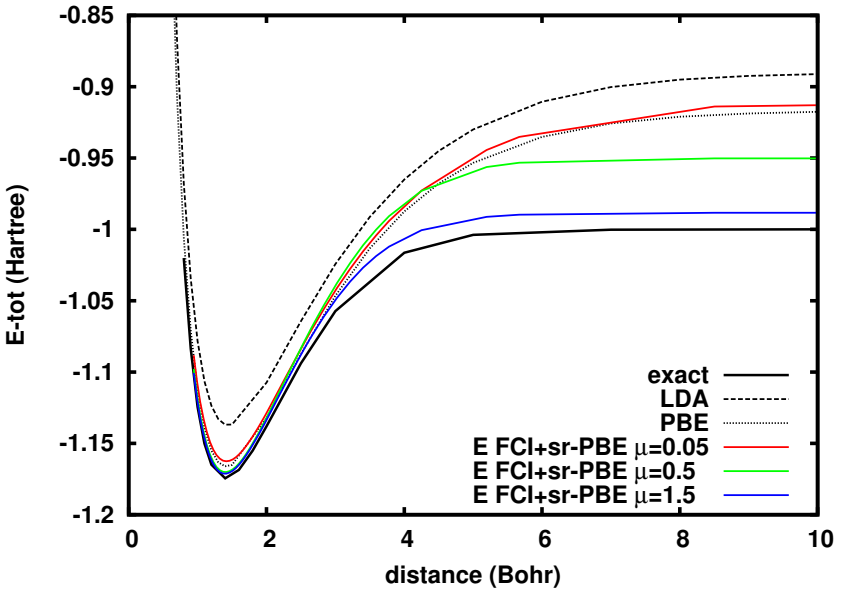

Fig. 7. Courbe d'énergie FCI+sr-PBE de H_2 en fonction de la distance H-H pour plusieurs valeurs de mu avec une base cc-pVTZ. Les courbes obtenues avec les fonctionnelles LDA et PBE sont données pour comparaison.

2.2 La fonctionnelle de corrélation à référence multidéterminantale de courte portée

L'une des motivation à l'origine de l'élaboration de l'approche à corrélation à référence multidéterminantale [23, 32] était de palier, au moins en partie, au problème d'auto-interaction dont souffre les fonctionnelles d'échange-corrélation approchées. Il a été établi plus tôt que cette erreur trouve principalement son origine dans le caractère imparfait de la fonctionnelle d'échange. Comme nous le verrons par la suite, cette approche permet d'introduire la composante de courte portée de l'échange exacte dans le calcul de l'énergie.

2.2.1 Le formalisme de base

Nous avons vu que dans l'approche DFT à séparation de porté, l'énergie est calculée comme la somme de la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien de longue portée sur la fonction d'onde $\Psi^{lr,\mu}$ et de la fonctionnelle de Hartree-échange-corrélation de courte portée complémentaire (équation 72). Dans cette approche, nous allons exprimer l'énergie de l'état fondamental comme la somme de la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien complet sur la fonction d'onde $\Psi^{lr,\mu}$ et d'une fonctionnelle complémentaire. Contrairement à l'approche classique de la DFT à séparation de portée, l'utilisation de l'hamiltonien complet permet, en plus de ce qui était déjà utilisé, de prendre en compte la contraction de $\Psi^{lr,\mu}$ sur l'opérateur $\hat{W}_{ee}^{sr,\mu}$. Ce terme supplémentaire dans la partie fonction d'onde fait apparaitre l'énergie de Hartree-échange de courte portée associée à la fonction d'onde $\Psi^{lr,\mu}$, seul le terme résiduel de corrélation de courte portée doit alors être approché par une fonctionnelle de la densité d'où sa dénomination de fonctionnelle de corrélation multidéterminantale de courte portée.

$$E_0 = \left\langle \Psi^{lr,\mu} \middle| \hat{H} \middle| \Psi^{lr,\mu} \right\rangle + \bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu}\left[n_{\Psi^{lr,\mu}}\right] \tag{91}$$

En utilisant l'égalité entre les équations (72) et (91), on montre que

$$\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu}[n] = \left\langle \Psi^{lr,\mu}[n] \middle| \hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{V}_{ne} \middle| \Psi^{lr,\mu}[n] \right\rangle - \left\langle \Psi^{lr,\mu}[n] \middle| \hat{H} \middle| \Psi^{lr,\mu}[n] \right\rangle + \bar{E}_{\mathrm{Hxc}}^{sr,\mu}[n], \tag{92}$$

soit,

$$\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu}[n] = \bar{E}_{\mathrm{c}}^{sr,\mu}[n] - \left\langle \Psi^{lr,\mu}[n] \middle| \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} \middle| \Psi^{lr,\mu}[n] \right\rangle + \bar{E}_{\mathrm{Hx}}^{sr,\mu}[n]. \tag{93}$$

L'énergie de Hartree-échange de courte portée complémentaire peut être réexprimée en fonction du déterminant Kohn-Sham $\Phi[n]$:

$$\bar{E}_{\mathrm{Hx}}^{sr,\mu}[n] = \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} | \Phi[n] \rangle \,. \tag{94}$$

Ainsi, on trouve l'expression de la fonctionnelle de corrélation multidéterminantale de courte portée :

$$\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{sr,\mu}[n] = \bar{E}_{\mathrm{c}}^{sr,\mu}[n] - \left\langle \Psi^{lr,\mu}[n] \middle| \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} \middle| \Psi^{lr,\mu}[n] \right\rangle + \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} | \Phi[n] \rangle \,. \tag{95}$$

Sous cette forme l'approche à corrélation multidéterminantale n'est pas auto-cohérente, il ne s'agit que d'une reformulation de l'expression de l'énergie après avoir effectuer le calcul auto-cohérent de la DFT à séparation de portée présenté en fin de première section. Cette reformulation permet de maximiser l'information obtenue via la fonction d'onde. L'intérêt est ici que, de façon générale, la fonction d'onde obtenue en utilisant une fonctionnelle approchée est plus proche de la fonction d'onde exacte que ne l'est la fonctionnelle approchée de la fonctionnelle exacte [32]. Réduire le poids de la fonctionnelle au profit de la fonction d'onde dans le calcul de l'énergie devrait donc conduire à des résultats de meilleur qualité.

Formellement il est possible de rendre cette approche auto-cohérente, toutefois, le potentiel associé à la dérivé fonctionnelle de la fonctionnelle $\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu}$ étant faible, nous pouvons considéré négligeable le gain obtenu par l'utilisation d'une approche auto-cohérente en regard de l'erreur causée par nos approximations de cette fonctionnelle [32]. C'est pourquoi mon travail a porté uniquement sur l'approche non auto-cohérente.

2.2.2 Approximation LDA pour l'approche à corrélation multidéterminantale

La première tâche qui a été accomplie à l'occasion de mon travail sur cette approche a été l'implémentation d'une approximation LDA à cette fonctionnelle. Par souci de compacité on peut réécrire l'expression de la fonctionnelle de corrélation multidéterminantale de courte portée comme :

$$\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu}[n] = \bar{E}_{\mathrm{c}}^{sr,\mu}[n] + \Delta^{lr\text{-}sr,\mu}[n], \tag{96}$$

où l'expression de $\Delta^{lr\text{-}sr,\mu}[n]$ découle de façon triviale de l'équation (95).

On peut alors obtenir une approximation $\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu,\mathrm{LDA}}$ en utilisant une paramétrisation de $\bar{E}_{\mathrm{c}}^{sr,\mu}[n]$ et $\Delta^{lr\text{-}sr,\mu}[n]$ à partir du gaz d'électrons uniforme [26]. Ces paramétrisations ont été obtenues en utilisant notamment la densité de paires à coalescence du gaz d'électrons uniforme et le comportement à grand μ connu de ces fonctionnelles. Notons que la paramétrisation de $\bar{E}_{\mathrm{c}}^{sr,\mu,\mathrm{LDA}}[n]$ utilisée est la même que celle utilisée dans la fonctionnelle de corrélation de courte portée complémentaire sr-LDA.

2.2.3 Développement à grand μ de la fonctionnelle de corrélation multidéterminantale de courte portée

Notre objectif a ensuite été l'amélioration de cette fonctionnelle en dépassant l'approche LDA. Nous avons pour cela cherché à développer une approximation de la fonctionnelle $\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu}$ basée sur les développements exacts de $\bar{E}_{\mathrm{c}}^{sr,\mu}[n]$ et $\Delta^{lr\text{-}sr,\mu}[n]$ pour μ tendant vers l'infini.

Le développement au troisième ordre en $\mu \to \infty$ de l'énergie de corrélation de courte portée complémentaire $\bar{E}_{\mathrm{c}}^{sr,\mu}[n]$ est donné dans la référence [33] :

$$\bar{E}_{\mathrm{c}}^{sr,\mu}[n] = f_c(0)\frac{\pi}{\mu^2} + f(0)\frac{4\sqrt{2\pi}}{3\mu^3} + O\left(\frac{1}{\mu^4}\right), \tag{97}$$

où $f(0)$ est liée à la densité de paires à coalescence $n_2(\mathbf{r},\mathbf{r})$ par la relation

$$f(0) = \frac{1}{2}\int n_2(\mathbf{r},\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r}, \tag{98}$$

et $f_{\mathrm{c}}(0)$ à la densité de paires de corrélation à coalescence $n_{2,\mathrm{c}}(\mathbf{r},\mathbf{r}) = n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}) - n_{2,\mathrm{KS}}(\mathbf{r},\mathbf{r})$ par la même relation.

Le développement du terme mixte par particule $\Delta^{lr\text{-}sr,\mu,part}[n]$ est donné dans la référence [26] pour le gaz d'électrons homogène en fonction du rayon de Wigner-Seitz $r_s(\mathbf{r}) = (4\pi n(\mathbf{r})/3)^{-1/3}$, et des fonctions de distribution à coalescence totale et de corrélation $g(0,r_s,\zeta)$ et $g_c(0,r_s,\zeta)$ avec $g(0,r_s,\zeta) = n_2/n^2$ et $g_c(0,r_s,\zeta) = g(0,r_s,\zeta) - \frac{1}{2}(1-\zeta^2)$ et où ζ est la polarisation de spin $\zeta = (n_\alpha - n_\beta)/n$. Pour un UEG non complètement polarisé ($\zeta \neq 1$), on a alors :

$$\Delta^{lr\text{-}sr,\mu,ueg}\Big|_{\mu\to\infty} = -\frac{3g_c(0,r_s,\zeta)}{8r_s^3\mu^2} - \frac{g(0,r_s,\zeta)(2\sqrt{2}-1)}{2\sqrt{\pi}r_s^3\mu^3} + O\left(\frac{1}{\mu^4}\right). \tag{99}$$

Cette expression peut être étendue à un système réel. Ainsi,

$$\Delta^{lr\text{-}sr,\mu} = \int n(\mathbf{r})\Delta^{lr\text{-}sr,\mu,part}\,\mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{100}$$

En utilisant l'expression des différentes variables définies dans le paragraphe précédent on montre que

$$\Delta^{lr\text{-}sr,\mu}\Big|_{\mu\to\infty} = -f_c(0)\frac{\pi}{\mu^2} - f(0)\frac{8\sqrt{2\pi}+4\sqrt{\pi}}{3\mu^3} + O\left(\frac{1}{\mu^4}\right). \tag{101}$$

Les termes en μ^{-2} des développements de $\bar{E}_{\mathrm{c}}^{sr,\mu}[n]$ et $\Delta^{lr\text{-}sr,\mu}[n]$ se compensent parfaitement. Ainsi, pour $\mu \to \infty$,

$$\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr}}[n] = f(0)\frac{4\sqrt{\pi}(1-\sqrt{2})}{3\mu^3} + O\left(\frac{1}{\mu^4}\right). \tag{102}$$

C'est cette condition que nous avons choisi d'imposer à la fonctionnelle que nous avons développée au cours de mon stage.

2.2.4 Correction de la densité de paires à coalescence

L'utilisation de cette condition exacte nécessite d'avoir accès à la densité de paires à coalescence du système étudié. C'est cet objectif qui a motivé l'implémentation des routines de calcul de la densité de paires, par l'intermédiaire de la matrice densité à deux corps, dans *Quantum Package*. Toutefois, un simple calcul de la densité de paires à coalescence à partir de la fonction d'onde $\Psi^{lr,\mu}$ n'est pas suffisant. En effet cette fonction d'onde ne contient pas les effets de corrélation à courte portée, la densité de paires obtenue à partir de cette fonction d'onde n'est donc pas équivalente à la densité de paire du système réel.

Pour palier à ce problème j'ai implémenté deux méthodes permettant de corriger l'effet de la séparation de portée sur la densité de paires à coalescence, toutes deux tirée de la référence [33]. La première utilise le fait qu'à grand μ la DFT à séparation de portée se réduit à une méthode purement fonction d'onde. Ainsi, pour $\mu \to \infty$, la densité de paire à coalescence $n_2^{\mu}(\mathbf{r},\mathbf{r})$ obtenue via la fonction d'onde $\Psi^{lr,\mu}$, tend vers celle du système réel. L'étude de cette convergence permet d'obtenir une correction de la densité de paires à coalescence valable à grand μ :

$$f^{\mu}(0) = f(0)\left(1+\frac{2}{\sqrt{\pi}\mu}\right) + O\left(\frac{1}{\mu^2}\right), \tag{103}$$

où sous forme locale

$$n_2^{\mu}(\mathbf{r},\mathbf{r}) = n_2(\mathbf{r},\mathbf{r})\left(1+\frac{2}{\sqrt{\pi}\mu}\right) + O\left(\frac{1}{\mu^2}\right). \tag{104}$$

La limite de validité de cette correction est évidente de par sa divergence pour $\mu \to 0$. La seconde correction que j'ai mise en place est valide pour toute valeur de μ. Elle consiste à approximer la correction sur la densité de paires à coalescence du système par le rapport de la densité de paires à coalescence du gaz d'électrons uniforme et celle du gaz d'électron soumis uniquement à l'interaction de longue portée :

$$f(0) = f^{\mu}(0)\frac{\int n(\mathbf{r})^2 g(0, r_s(\mathbf{r}), \mu=\infty)\,\mathrm{d}\mathbf{r}}{\int n(\mathbf{r})^2 g(0, r_s(\mathbf{r}), \mu)\,\mathrm{d}\mathbf{r}}, \tag{105}$$

et sous forme locale

$$n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}) = n_2^{\mu}(\mathbf{r},\mathbf{r})\frac{g(0, r_s(\mathbf{r}), \mu=\infty)}{g(0, r_s(\mathbf{r}), \mu)}. \tag{106}$$

2.2.5 La fonctionnelle $\bar{E}_{c,md}^{sr,\mu,on\,top,pbe}$

La condition exacte que nous avons choisie d'imposer à notre fonctionnelle n'est valable qu'à grande valeur de μ et présente le défaut de diverger rapidement à faible valeur de μ en raison de sa forme en $(1/\mu^3)$.

Pour régler le problème des petites valeurs de μ nous avons choisi d'imposer une seconde condition à notre fonctionnelle, sa limite en $\mu \to 0$. Bien entendu nous ne connaissons pas la limite exacte de la fonctionnelle $\bar{E}_{c,md}^{sr,\mu}$ en $\mu = 0$, cela serait équivalent à connaître l'expression exacte de la fonctionnelle de corrélation KS. Nous avons donc choisi d'utiliser la meilleure approximation dont nous disposions, l'énergie de corrélation PBE.

Nous voulions donc que la fonctionnelle que nous avons développé respecte en $\mu \to \infty$ la forme limite donnée par l'équation (102) en fonction de la densité de paires à coalescence (*on top*) et tende vers E_c^{PBE} à $\mu = 0$ d'où la dénomination $\bar{E}_{c,md}^{sr,\mu,on\,top,PBE}$. Nous avons pour cela proposé d'utiliser la forme suivante :

$$\bar{E}_{c,md}^{sr,\mu,on\,top,PBE}[n] = \int \varepsilon_{c,md}^{sr,\mu,on\,top,PBE}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}))\, d\mathbf{r}, \tag{107}$$

avec

$$\varepsilon_{c,md}^{sr,\mu,on\,top,PBE}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), n_2(\mathbf{r},\mathbf{r})) = \frac{\varepsilon_c^{PBE}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{1 + \beta(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), n_2(\mathbf{r},\mathbf{r}))\mu^3}. \tag{108}$$

Cette forme assure la limite PBE en $\mu = 0$. On définit alors β de façon à retrouver la limite en $\mu \to \infty$:

$$\beta(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), n_2(\mathbf{r},\mathbf{r})) = \frac{3\varepsilon_c^{PBE}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))}{2\sqrt{\pi}(1-\sqrt{2})n_2(\mathbf{r},\mathbf{r})}. \tag{109}$$

C'est cette fonctionnelle qui a été implémentée dans *Quantum Package*.

2.2.6 Résultats

Dans cette partie je vais présenter les résultats obtenus avec l'approche à corrélation multi-déterminantale. Les résultats que je vais présenter ont été obtenus en utilisant une fonction d'onde provenant d'un calcul DFT à séparation de portée convergé au niveau FCI en utilisant la fonctionnelle sr-PBE. Ces résultats FCI+Ec-md correspondent à l'équation (91). Les deux méthodes de correction de la densité de paires se sont montrée systématiquement équivalente c'est pourquoi le détail n'est pas fait par la suite.

La figure 8 montre l'énergie FCI+Ec-md des atomes d'hélium et de carbone en fonction de μ pour des bases triple zeta. L'approximation LDA de la fonctionnelle de corrélation multidéterminantale de courte portée (courbes vertes) donne des résultats mitigés concernant l'énergie totale. Ceux-ci sont très bon à grands μ, comparables ou meilleurs que l'énergie FCI. Mais ils sont aussi très mauvais à faible valeur de μ où l'énergie de corrélation est largement surestimée. Cela s'explique car cette fonctionnelle $\bar{E}_{c,md}^{sr,\mu,LDA}$ se réduit à la fonctionnelle de corrélation LDA classique à $\mu = 0$. Cette dernière est en effet connu pour sur estimer l'énergie de corrélation (généralement d'un facteur 2), ce large excès est dans le cadre de la DFT traditionnelle contrebalancé par la compensation d'erreur avec la fonctionnelle d'échange ce qui n'est pas le cas ici car nous utilisons l'échange exact.

C'est en combinaison avec la fonctionnelle $\bar{E}_{c,md}^{sr,\mu,on\,top,PBE}$ que l'approche à corrélation multi-déterminantale montre tout son potentiel. Les résultats obtenus avec cette fonctionnelle sont en effet systématiquement comparables ou meilleurs que le FCI sur l'ensemble de la plage de μ étudiée. L'approche à corrélation multidéterminantale associée à notre fonctionnelle $\bar{E}_{c,md}^{sr,\mu,on\,top,PBE}$ marque donc une nette amélioration vis à vis des méthodes présentées.

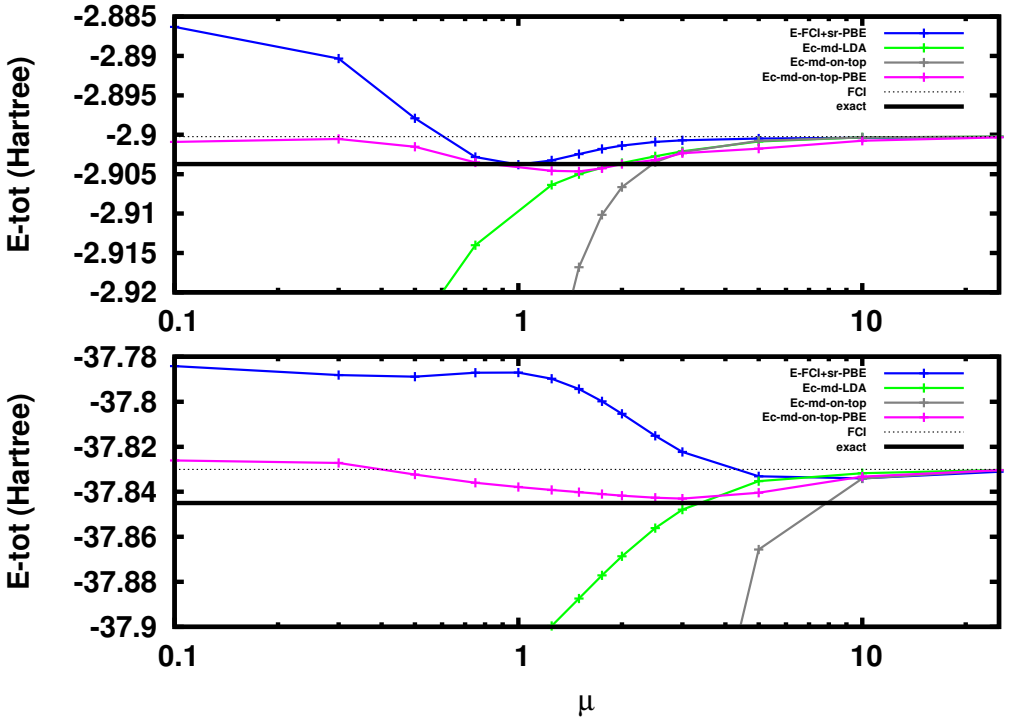

Fig. 8. Énergie FCI+Ec-md-LDA et FCI+Ec-md-on-top-PBE pour les atomes d'hélium avec une base cc-pVTZ (haut) et de carbone avec une base cc-pCVTZ (bas) en fonction du paramètre μ. La courbe FCI+sr-PBE, l'énergie FCI et le comportement exact à grand μ (Ec-md-on-top) correspondant à l'équation (102) sont donnés pour comparaison.

La figure 9 montre la courbe d'énergie de la molécule de H_2 obtenue par la méthode FCI+Ec-md pour $\mu = 0.05$ et $\mu = 0.5$. La figure 10 montre la même chose dans le cas de la molécule Li_2 pour $\mu = 0.5$ et la figure 11 pour Be_2 avec $\mu = 0.75$.

Pour des valeurs de μ intermédiaires les deux approximations de la fonctionnelle de corrélation multidéterminantale de courte portée donnent dans de bon résultats pour l'hydrogène. On peut remarquer à $\mu = 0.5$ que la fonctionnelle $\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu,\mathrm{LDA}}$ tend à sous estimé l'énergie du plateau. Cela provient d'une sur corrélation par l'approximation LDA à la dissociation. Cette erreur est corigée par notre fonctionnelle $\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu,\mathrm{on\,top,PBE}}$ grâce à son utilisation de la densité de paire. En effet, à la dissociation la densité de paire de la molécule de H_2 s'annule entrainant l'annulation conjointe de la fonctionnelle $\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu,\mathrm{on\,top,PBE}}$ évitant l'erreur de sur corrélation observé avec l'approximation LDA.

Le comportement de l'approche à corrélation multidéterminantale pour de très faible valeur de μ peut sembler étrange à première vue. Celui-ci s'explique par le fait qu'à faible valeur de μ le fort poids de la DFT conduit à une énergie fortement surestimé comme cela est illustré par exemple par la courbe PBE. Toutefois à dissociation complète, l'apparition de la dégénérescence entre les orbitales liante et anti-liante permet d'obtenir par symétrie la bonne fonction d'onde et donc de corriger l'erreur de corrélation statique.

Enfin le cas des molécules Li_2 et Be_2 illustre de nouveau les excellentes performances de la fonctionnelle $\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu,\mathrm{on\,top,PBE}}$, principalement en comparaison des autres fonctionnelles à notre disposition. Elle permet dans le cas illustré ici de reproduire fidèlement le profil de la courbe mais aussi sa position donnant alors une approximation extrêmement fiable à la fois de l'énergie totale mais aussi de l'énergie de dissociation de la molécule. Cette fiabilité manifeste pour l'étude de la dissociation de petites molécules provient de l'utilisation de la densité de paires à coalescence qui contient beaucoup d'informations relatives aux phénomènes de dissociation [34].

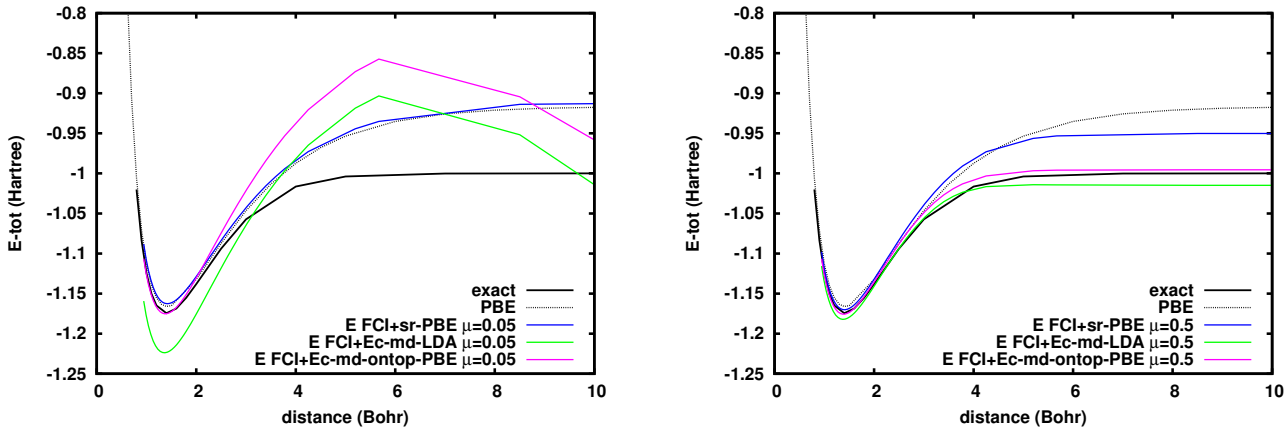

Fig. 9. Courbe d'énergie FCI+Ec-md-LDA et FCI+Ec-md-on-top-PBE de H_2 en fonction de la distance H-H pour $\mu = 0.05$ (gauche) et $\mu = 0.5$ (droite) avec une base cc-pVTZ. La courbe obtenue avec la fonctionnelle sr-PBE est donnée pour comparaison.

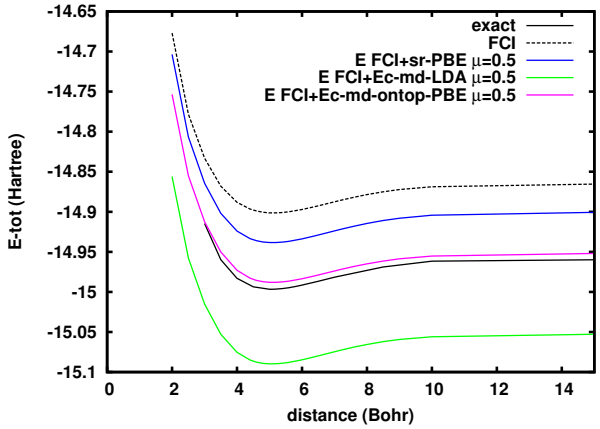

Fig. 10. Courbe d'énergie FCI+Ec-md-LDA et FCI+Ec-md-on-top-PBE de Li_2 en fonction de la distance Li-Li pour $\mu = 0.5$ avec une base cc-pVDZ.

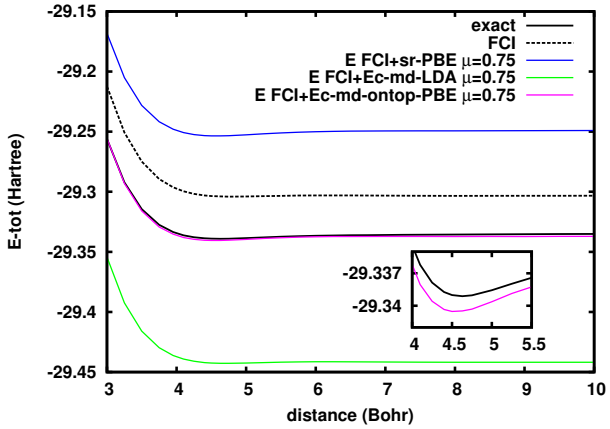

Fig. 11. Courbe d'énergie FCI+Ec-md-LDA et FCI+Ec-md-on-top-PBE de Be_2 en fonction de la distance Be-Be pour $\mu = 0.75$ avec une base cc-pCVDZ.

2.2.7 Bilan

L'approche à corrélation multidéterminantale donne comme on l'a vu des résultats extrêmement prometteurs sur les systèmes étudiés. Couplée à la fonctionnelle $\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu,\mathrm{on\,top},\mathrm{PBE}}$ dépendant explicitement de la densité de paires à coalescence, elle permet d'obtenir des résultats de qualité FCI ou meilleure, sur une très large plage de valeurs de μ, à la fois sur l'énergie totale et sur les énergies de dissociation et les distances d'équilibre.

Conclusion et perspectives

Mon travail lors de ce stage à été l'occasion d'enrichir significativement la liste des fonctionnelles disponibles dans *Quantum Package*, avec l'implémentation d'une fonctionnelle GGA pour la DFT traditionnelle et la DFT à séparation de portée ainsi que l'implémentation de fonctionnelles adaptées à l'approche à corrélation multidéterminantale.

Les différents tests que j'ai été amené à effectuer ont montré le caractère supérieur, déja bien connu, des fonctionnelles GGA vis à vis des fonctionnelles LDA, ainsi que la capacité de la méthode DFT à séparation de porté à traiter efficacement les systèmes soumis au phénomène de corrélation forte.

La production principale de ce stage est le développement d'une fonctionnelle adaptée à l'approche à corrélation multidéterminantale résiduelle utilisant la densité de paires à coalescence. Lors du développement de cette fonctionnelle nous avons mis en place une méthodologie permettant d'introduire rigoureusement la dépendance en fonction de la densité de paires à coalescence dans l'expression de la fonctionnelle.

Nous avons montré que sur des systèmes simples (atomes de la première période, et molécules diatomiques homo-nucléaires), cette fonctionnelle donne des résultats systématiquement comparables ou meilleurs que le FCI sur des propriétés telles que l'énergie totale, la distance d'équilibre et l'énergie de dissociation. Cela restant vrai sur une large plage de valeurs de μ. Il sera à l'avenir très intéressant de poursuivre les tests sur cette fonctionnelle sur des systèmes de plus grande taille et sur un éventail plus large de propriétés. Il serait aussi intéressant d'étudier son comportement lors de l'utilisation de fonctions d'onde obtenues à des niveaux autres que FCI.

À l'heure actuelle l'utilisation de notre fonctionnelle $\bar{E}_{\mathrm{c,md}}^{\mathrm{sr},\mu,\mathrm{on\,top},\mathrm{PBE}}$ souffre de la nécessité d'intégrer numériquement la densité de paires à coalescence sur l'ensemble de l'espace. Pour le moment cela n'est pas un problème trop important car nous n'utilisons pas une approche auto-cohérente, mais elle pourrait devenir plus limitante lorsque ce sera le cas. C'est pourquoi l'optimisation de cette étape d'intégration dans *Quantum Package* est l'un des prochains objectifs envisagés.

Enfin, les résultats très prometteurs que nous avons obtenus montrent qu'une exploration plus étendue de cette approche à corrélation multidéterminantale serait intéressante. En particulier la mise en place d'une méthode auto-cohérente utilisant ces fonctionnelles de corrélation à référence multidéterminantale devrait conduire à des résultats encore meilleurs.

Références

[1] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, 1996.

[2] Pablo Echenique and J. L. Alonso. A mathematical and computational review of Hartree–Fock SCF methods in quantum chemistry. *Molecular Physics*, 105(23-24) :3057–3098, 2007.

[3] Anthony Ferté. *Suppression du moment dipolaire de la molécule d'eau via une impulsion laser infrarouge optimisée*. Rapport de stage de M1, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) Paris VI, 2017.

[4] Emmanuel Giner. *Méthodes d'interaction de configurations et Monte Carlo quantique : marier le meilleur des deux mondes*. PhD thesis, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2014.

[5] Bernard Huron, P. Rancurel, and Jean Paul Malrieu. Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions. *Journal of Chemical Physics*, 58 :5745, 1973.

[6] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3 B 864), 1964.

[7] Mel Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12), 1979.

[8] Mel Levy. Electron densities in search of hamiltonians. *Physical Review A*, 26(3), 1982.

[9] Elliott H. Lieb. Density functionals for coulomb systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 24(3), 1983.

[10] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), 1965.

[11] Reiner M. Dreizler and Eberhard K. U. Gross. *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer-Verlag, 1990.

[12] Julien Toulouse. Introduction to density functional theory. `http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/toulouse/enseignement/introduction_dft.pdf`, 2017.

[13] Viktor N. Staroverov. Density-functional approximations for exchange and correlation. Published as Chapter 6 in *A Matter of Density : Exploring the Electron Density Concept in the Chemical, Biological, and Materials Sciences*, edited by N. Sukumar (John Wiley & Sons, Hoboken, NJ), :125-156, 2013.

[14] Kieron Burke and John P. Perdew. Real-space analysis of the exchange-correlation energy. *International Journal of Quantum Chemistry*, 56(4) :199–210, 1995.

[15] Jianwei Sun, Adrienn Ruzsinszky, and John P. Perdew. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Physical Review Letters*, 115(3), 2015.

[16] Takao Tsuneda, Toshihisa Suzumura, and Kimihiko Hirao. A reexamination of exchange energy functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 111(13), 1999.

[17] Andreas Savin and Heinz-Jürgen Flad. Density functionals for the yukawa electron-electron interaction. *International Journal of Quantum Chemistry*, 56(4), 1995.

[18] Tosio Kato. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 10(2), 1957.

[19] Christof Hättig, Wim Klopper, Andreas Kôhn, and David P. Tew. Explicitly correlated electrons in molecules. *Chemical Reviews*, 112(1) :4–74, 2011.

[20] Odile Franck, Bastien Mussard, Eleonora Luppi, and Julien Toulouse. Basis convergence of range-separated density-functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 142, 2015.

[21] Thierry Leininger, Hermann Stoll, Hans-Joachim Werner, and Andreas Savin. Combining long-range configuration interaction with short-range density functionals. *Chemical Physics Letters*, (3-4) :151–160, 1997.

[22] Andreas Savin. Beyond the kohn-sham determinant. Published in *Recent Advances in Density Functional Theory*, edited by D. P. Chong (World Scientific), 1996.

[23] Julien Toulouse. *Extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité par décomposition de l'interaction électronique en contributions de longue portée et de courte portée*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) Paris VI, 2005.

[24] `https://github.com/LCPQ/quantum_package`.

[25] Andreas Savin. On degeneracy, near-degeneracy and density functional theory. Published in *Recent Developments of Modern Density Functional Theory*, edited by J. M. Seminario (Elsevier), :327-357, 1996.

[26] Simone Paziani, Saverio Moroni, Paola Gori-giorgi, and Giovanni B. Bachelet. Local-spin-density functional for multideterminant density functional theory. *Physical Review B*, 73(15), 2006.

[27] John P. Perdew, Andreas Savin, and Kieron Burke. Escaping the symmetry dilemma through a pari-density interpretation of spin-density functional theory. *Physical Review A*, 51(6).

[28] Laura Gagliardi, Donald G. Truhlar, Giovanni Li Manni, Rebecca K. Carlson, Chad E. Hoyer, and Junwei Lucas Bao. Multiconfiguration pair-density functional theory : A new way to treat strongly correlated systems. *Accounts of Chemical Research*, 50(1), 2016.

[29] Erich Goll, Hans-Joachim Werner, Hermann Stoll, Thierry Leininger, Paola Gori-Giorgi, and Andreas Savin. A short-range gradient-corrected spin density functional in combination with long-range coupled-cluster methods : Application to alkali-metal rare-gas dimers. *Chemical Physics*, 329 :276, 2006.

[30] Axel D. Becke. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. *Journal of Chemical Physics*, 88(4) :2547–2553, 1988.

[31] Vyacheslav Ivanovich. Lebedev and Dimitri N. Laikov. A quadrature formula for the sphere of the 131st algebraic order of accuracy. *Doklady Mathematics*, 59(3) :477–481, 1999.

[32] Julien Toulouse, Paola Gori-Giorgi, and Andreas Savin. A short-range correlation energy density functional with multi-determinantal reference. *Theoretical Chemistry Accounts*, 114(4-5) :305–308, 2005.

[33] Paola Gori-Giorgi and Andreas Savin. Properties of short-range and long-range correlation energy density functionals from electron-electron coalescence. *Physical Review A*, 73(3), 2006.

[34] Rebecca K. Carlson, Donald G. Truhlar, and Laura Gagliardi. On-top pair density as a measure of left-right correlation in bond breaking. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(29) :5540–5547, 2017.