



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

## HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

présentée par

EMMANUEL FROMAGER

---

Développements de méthodes en chimie quantique :  
théorie de la fonctionnelle de la densité multi-déterminantale  
pour l'état fondamental et les états excités

---

Soutenue le 11 Octobre 2013 devant le jury composé de :

Dr. Celestino Angeli	Université de Ferrara	
Dr. János G. Ángyán	CNRS - Université de Lorraine, Nancy	Rapporteur
Prof. Mark E. Casida	Université Joseph Fourier, Grenoble	Rapporteur
Prof. Andreas Görling	Friedrich-Alexander Universität, Erlangen	
Prof. Trygve U. Helgaker	CTCC, University of Oslo	
Prof. Vincent Robert	Université de Strasbourg	
Dr. Andreas Savin	CNRS - Université Pierre et Marie Curie, Paris	Rapporteur



à *Mister*



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer les travaux présentés dans ce document : Celestino Angeli, János Ángyán, Mark Casida, Andreas Görling, Trygve Helgaker, Vincent Robert et Andreas Savin.

Mes remerciements les plus chaleureux vont bien sûr à tous les membres du laboratoire de chimie quantique de Strasbourg où j'ai pu m'épanouir scientifiquement depuis 2008. Un merci tout particulier à Chantal Daniel, Vincent Robert et Roberto Marquardt pour leur soutien.

Un grand merci à Hans Jørgen Aagaard Jensen pour m'avoir tant appris (et pour continuer à m'apprendre tant de choses) sur la chimie quantique. Merci surtout pour m'avoir montré comment donner vie à des idées!

Je remercie à nouveau Andreas Savin pour nos nombreux échanges. Merci Andreas pour ton enthousiasme, pour tes nombreux conseils, et pour cette merveilleuse idée de séparer la répulsion électronique en portée :-)

Je souhaite aussi remercier chaleureusement mon collègue Andrew Teale pour m'avoir tant appris sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Merci Andy pour ta patience. Nos discussions ont clairement influencé mes travaux de recherche ces dernières années.

Merci à tous mes collègues et amis de Scandinavie et de Navarre pour tous ces bons moments passés à parler de science autour d'une bière. La liste est trop longue. Chacun se reconnaîtra.

Je tiens enfin à remercier mes proches pour m'avoir soutenu dans cette aventure scientifique. Ma famille bien sûr. Je voudrais aussi remercier chaleureusement les familles Logel et Wagner pour tous ces merveilleux moments passés ensemble. Merci Richarde et Jean-Louis pour m'avoir laissé travailler tranquillement sur votre terrasse. Mes derniers remerciements iront à Audrey. Merci pour ton soutien et ton amour.



# Table des matières

Introduction . . . . .	1
Liste des publications . . . . .	1
<b>A Théorie de l'état fondamental</b>	<b>5</b>
I Extension multi-déterminantale exacte de la théorie de la fonctionnelle de la densité Kohn–Sham . . . . .	5
I.1 Combiner WFT et DFT . . . . .	5
I.2 Décomposition de la répulsion électronique . . . . .	8
I.3 Connexion adiabatique généralisée . . . . .	10
II Modèles hybrides WFT-DFT à séparation de portée . . . . .	13
II.1 Approche MCSCF-DFT . . . . .	14
II.2 Théorie des perturbations auto-cohérente en DFT à séparation de portée . . . . .	17
II.2.a Formulation générale . . . . .	17
II.2.b Étude numérique des effets d'auto-cohérence au second ordre de perturbation . . . . .	18
II.2.c Approche multi-référence . . . . .	19
II.2.d Séparation alternative des énergies d'échange et de corrélation de courte portée . . . . .	21
III Extension multi-configurationnelle de l'approche "optimized effective potential" par séparation de portée . . . . .	23

IV	Rationalisation des fonctionnelles "doubles hybrides" par connexion adiabatique linéaire . . . . .	26
IV.1	Formulation rigoureuse des fonctionnelles "doubles hybrides" à deux paramètres . . . . .	26
IV.2	Analyse des fonctionnelles "doubles hybrides" le long de la connexion adiabatique . . . . .	27
<b>B</b>	<b>Théorie des états excités</b>	<b>31</b>
I	Théorie de la réponse linéaire dépendante du temps . . . . .	31
I.1	TD-DFT multi-configurationnelle à séparation de portée . . . . .	31
I.2	Approche hybride SOPPA-DFT à séparation de portée . . . . .	33
II	Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles . . . . .	34
II.1	Motivation . . . . .	34
II.2	Connexion adiabatique généralisée pour les ensembles : exemple de la molécule d'hydrogène . . . . .	36
<b>C</b>	<b>Applications</b>	<b>39</b>
I	Structure de composés d'actinides . . . . .	39
II	Structure de dimères de métaux de transition . . . . .	41
II.1	Le dimère de manganèse . . . . .	42
II.2	Le dimère de chrome . . . . .	45
II.3	Le dimère de zinc . . . . .	48
III	Modélisation de la métalophilie . . . . .	51
IV	Modélisation des états excités à transfert de charge et des excitations doubles . . . . .	52
<b>D</b>	<b>Projet de recherche</b>	<b>55</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>63</b>



# Introduction

J'ai soutenu en 2005 ma thèse de doctorat portant sur le développement de potentiels effectifs de coeur relativistes ainsi que sur la modélisation de l'interaction spin-orbite en chimie des actinides [EF1-7]. La thèse a été réalisée en cotutelle au laboratoire de physique quantique de Toulouse avec Christian Teichteil et à l'Université de Stockholm avec Ulf Wahlgren.

Suite à ce travail je me suis intéressé à la modélisation de la corrélation électronique en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et tout particulièrement aux effets de corrélation dits statiques, qui donnent un caractère fortement multi-configurationnel à la fonction d'onde électronique, ainsi qu'aux effets de corrélation faibles tels que les forces de dispersion. Ce travail comporte la dérivation de nouveaux formalismes pour le calcul de la structure électronique, leur programmation dans le logiciel de chimie quantique DALTON [1] ainsi que leur calibration. Ces travaux de recherche ont donné lieu à 10 publications [EF8-17] et à la soumission de trois articles pour publication [EF18-20]. Une synthèse est présentée dans ce document.

Le premier chapitre porte sur la combinaison des méthodes DFT et fonction d'onde (WFT) par séparation de la répulsion électronique, et ce pour l'état fondamental. Ce travail a débuté dans le groupe d'Hans Jørgen Aagaard Jensen à l'Université d'Odense (Danemark) où j'ai fait mon premier stage *post*-doctoral de 2005 à 2007. Il s'est poursuivi pendant mon second stage *post*-doctoral de 2007 à 2008 dans le groupe de Kenneth Ruud au centre d'excellence norvégien pour la chimie théorique et informatique (CTCC) de l'Université de Tromsø.

Je me suis aussi intéressé pendant cette période à la modélisation des propriétés moléculaires dans les états excités par les approches hybrides WFT-DFT à séparation de portée, activité que j'ai poursuivie au laboratoire de chimie quantique de l'Institut de Chimie de Strasbourg où je suis maître de conférences depuis 2008. Les résultats obtenus pour les états excités sont présentés dans le second chapitre.

J'ai également tenu à compléter mes développements méthodologiques par des études de calibration portant sur la structure de complexes de métaux de transition et d'actinides ainsi que sur la modélisation des états électroniques à transfert de charge et des excitations doubles. Les résultats sont présentés dans le troisième chapitre.

Le dernier chapitre est consacré à mon projet de recherche. Je souhaite, dans les années à venir, mettre mes efforts dans le développement de méthodes DFT multi-configurationnelles pour les états excités.

Mes activités de recherche ont pu se développer à Strasbourg grâce au travail d'étudiants stagiaires (Odile Franck en 2012 (M1) et 2013 (M2), Yann Schaerer en 2013 (L3)), de doctorants (David Sulzer de 2009 à 2012, Yann Cornaton de 2010 à 2013), d'un doctorant visiteur (Mehboob Alam de l'Université de Calcutta, qui a séjourné plusieurs mois à Strasbourg en 2010 et 2012), et d'une assistante *post-doc* (Alexandrina Stoyanova de 2010 à 2012) que j'ai encadrés. J'ai également eu l'occasion de partager mes travaux dans le cadre d'écoles thématiques (École d'hiver d'Helsinki en chimie théorique en 2010, École des Houches en 2012) et en enseignant à l'École européenne de chimie, polymères et matériaux (ECPM) de Strasbourg.

# Liste des publications

<<http://quantique.u-strasbg.fr/doku.php?id=fr:pageperso:ef:publis>>

- [EF20] *Generalised adiabatic connection in ensemble density-functional theory for excited states: example of the H<sub>2</sub> molecule* - O. Franck and E. Fromager, Mol. Phys. (published online), doi : 10.1080/00268976.2013.858191
- [EF19] *Alternative separation of exchange and correlation energies in multi-configuration range-separated density-functional theory* - A. Stoyanova, A. M. Teale, J. Toulouse, T. Helgaker, and E. Fromager, J. Chem. Phys. **139**, 134113 (2013).
- [EF18] *Assessment of charge-transfer excitations with time-dependent range-separated density functional theory based on long-range MP2 and multiconfigurational self-consistent field wave functions* - E. D. Hedegård, F. Heiden, S. Knecht, E. Fromager, and H. J. Aa. Jensen, J. Chem. Phys. **139**, 184308 (2013).
- [EF17] *Alternative separation of exchange and correlation energies in range-separated density-functional perturbation theory* - Y. Cornaton, A. Stoyanova, H. J. Aa. Jensen, and E. Fromager, Phys. Rev. A **88**, 022516 (2013).
- [EF16] *Analysis of double hybrid density-functionals along the adiabatic connection* - Y. Cornaton, O. Franck, A. M. Teale, and E. Fromager, Mol. Phys. **111**, 1275 (2013).
- [EF15] *Multi-configuration time-dependent density-functional theory based on range separation* - E. Fromager, S. Knecht and H. J. Aa. Jensen, J. Chem. Phys **138**, 084101 (2013).

- [EF14] *Metallophilic interactions in A-frame molecules [S(MPH3)2] (M = Cu, Ag, Au) from range-separated density-functional perturbation theory* - Md M. Alam and E. Fromager, Chem. Phys. Lett. **554**, 37 (2012).
- [EF13] *Rigorous formulation of two-parameter double-hybrid density-functionals* - E. Fromager, J. Chem. Phys. **135**, 244106 (2011).
- [EF12] *Analysis of self-consistency effects in range-separated density-functional theory with Møller-Plesset perturbation theory* - E. Fromager and H. J. Aa. Jensen, J. Chem. Phys. **135**, 034116 (2011).
- [EF11] *Merging multireference perturbation and density-functional theories by means of range separation: Potential curves for Be<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>, and Ca<sub>2</sub>* - E. Fromager, R. Cimiraglia, and H. J. Aa. Jensen, Phys. Rev. A **81**, 024502 (2010).
- [EF10] *On the universality of the long-/short-range separation in multiconfigurational density-functional theory. II. Investigating f<sup>0</sup> actinide species* - E. Fromager, F. Réal, P. Wählin, U. Wahlgren, and H. J. Aa. Jensen, J. Chem. Phys. **131**, 054107 (2009).
- [EF9] *Self-consistent many-body perturbation theory in range-separated density-functional theory: A one-electron reduced-density-matrix-based formulation* - E. Fromager and H. J. Aa. Jensen, Phys. Rev. A **78**, 022504 (2008).
- [EF8] *On the universality of the long-/short-range separation in multiconfigurational density-functional theory* - E. Fromager, J. Toulouse and H. J. Aa. Jensen, J. Chem. Phys., **126**, 074111 (2007).
- [EF7] *Extraction of shape-consistent Spin-Orbit pseudopotential from an effective Spin-Orbit parameter and application to the tellurium atom* - E. Fromager, C. Teichteil and L. Maron, Int. J. Quantum Chem. **106**, 764 (2006).
- [EF6] *On the accuracy of one-component pseudopotential spin-orbit calculations* - E. Fromager, L. Visscher, L. Maron and C. Teichteil, J. Chem. Phys. **123**, 164105 (2005).

[EF5] *Atomic spin-orbit pseudopotential definition and its relation to the different relativistic approximations* - E. Fromager, C. Teichteil and L. Maron, J. Chem. Phys. **123**, 034106 (2005).

[EF4] *Spin-Orbit Effects in Electron Transfer in Neptunyl(VI)-Neptunyl(V) Complexes in Solution* - E. Fromager, V. Vallet, B. Schimmelpfennig, P. Macak, T. Privalov and U. Wahlgren, J. Phys. Chem. A **109**, 4957 (2005).

[EF3] *Electron Transfer in Neptunyl(VI)-Neptunyl(V) Complexes in Solution* - P. Macak, E. Fromager, T. Privalov, B. Schimmelpfennig, I. Grenthe and U. Wahlgren, J. Phys. Chem. A **109**, 4950 (2005).

[EF2] *An analysis of core effects on shape-consistent pseudopotentials* - E. Fromager, L. Maron, C. Teichteil, J-L. Heully, K. Faegri and K. Dyall, J. Chem. Phys. **121**, 8687 (2004).

[EF1] *Electron Transfer in Uranyl(VI)-Uranyl(V) Complexes in Solution* - T. Privalov, P. Macak, B. Schimmelpfennig, E. Fromager, I. Grenthe and U. Wahlgren, J. Am. Chem. Soc. **126**, 9801 (2004).



# A Théorie de l'état fondamental

Les travaux présentés dans ce chapitre portent sur l'extension multi-déterminantale de la DFT standard Kohn–Sham (KS). Le problème de double comptage de la corrélation électronique, qui peut se poser lorsque l'on souhaite combiner une description multi-déterminantale de la fonction d'onde avec la DFT, sera tout d'abord évoqué dans le paragraphe A I. Nous montrerons également comment ce problème peut être surmonté en décomposant la répulsion électronique en deux contributions complémentaires. Différents modèles WFT-DFT basés sur la séparation de portée de l'interaction électronique seront présentés dans le paragraphe A II, ainsi qu'une approche de type *optimized effective potential* (OEP) multi-configurationnelle (voir paragraphe A III). Une rationalisation des fonctionnelles "doubles hybrides" à deux paramètres, qui repose sur une séparation linéaire de l'interaction électronique, sera enfin présentée au paragraphe A IV.

## I Extension multi-déterminantale exacte de la théorie de la fonctionnelle de la densité Kohn–Sham

### I.1 Combiner WFT et DFT

Dans le cadre de l'approximation de Born–Oppenheimer, l'hamiltonien moléculaire peut simplement s'écrire

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne} \tag{A.1}$$

où  $\hat{T}$  désigne l'opérateur d'énergie cinétique des électrons,  $\hat{W}_{ee}$  est l'opérateur associé à la répulsion électronique et  $\hat{V}_{ne} = \int d\mathbf{r} v_{ne}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r})$  décrit le potentiel nucléaire. Une base d'orbitales moléculaires étant choisie, l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}|\tilde{\Psi}\rangle = E|\tilde{\Psi}\rangle \quad (\text{A.2})$$

peut être résolue en appliquant toutes les excitations possibles aux électrons décrits par une fonction d'onde de référence qui, dans le cas simple d'un système à couches fermées, est un déterminant de Slater  $\Phi_0$ . En choisissant les orbitales canoniques Hartree–Fock (HF), on obtient ainsi la fonction d'onde *full configuration interaction* (FCI) qui est exacte dans la base d'orbitales considérée. En pratique, un tel calcul ne peut être réalisé que pour des petites molécules, et ce en raison de son coût extrêmement élevé. Une approche alternative consiste à sélectionner des orbitales occupées et non occupées dans  $\Phi_0$  et à autoriser toutes les excitations impliquant ces dernières. Un espace actif complet (CAS) que l'on notera  $M$  est ainsi défini et l'approche FCI est appliquée dans cet espace, conduisant à une fonction d'onde dite CAS-CI obtenue variationnellement comme suit :

$$\Psi^M = \sum_{i=0}^{\dim(M)-1} C_i \Phi_i = \arg \min_{\Psi \in M} \left\{ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \right\}. \quad (\text{A.3})$$

À noter que, dans l'approche CAS *self-consistent field* (CAS-SCF), les orbitales sont réoptimisées en même temps que les coefficients  $C_i$ . Pour simplifier la discussion et mettre en lumière les problèmes qui se posent lorsque l'on souhaite combiner WFT et DFT, on travaillera dans la suite avec un jeu fixe d'orbitales moléculaires.

L'énergie CAS-CI,  $E^M = \langle \Psi^M | \hat{H} | \Psi^M \rangle$ , est une approximation de l'énergie FCI qui peut être améliorée, par exemple, à l'aide d'approches multi-référence variationnelles ou perturbatives. Une introduction plus détaillée aux méthodes *post-Hartree–Fock* est donnée dans les notes de cours que j'ai présentées à l'École des Houches en juin 2012<sup>1</sup>. La contribution à l'énergie de corrélation qui n'est pas décrite au niveau CAS-CI pourrait en principe être calculée à l'aide d'une fonctionnelle de la densité [2]. En effet, pour

1. <http://quantique.u-strasbg.fr/doku.php?id=fr:pageperso:ef:enseignement>



une densité  $n$   $v$ -représentable dans l'espace actif  $M$ , il est possible de décomposer la fonctionnelle universelle de Levy–Lieb (LL)

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}} | \Psi \rangle \quad (\text{A.4})$$

en deux contributions complémentaires et dépendantes de  $M$

$$F[n] = F^M[n] + \overline{E}_c^M[n], \quad (\text{A.5})$$

où la fonctionnelle de LL "projetée" sur  $M$  est définie comme suit

$$F^M[n] = \min_{\Psi \in M \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}} | \Psi \rangle. \quad (\text{A.6})$$

Si la densité exacte  $\tilde{n} = n_{\tilde{\Psi}}$  de l'état fondamental est  $v$ -représentable dans l'espace actif  $M$ , l'énergie *exacte* peut s'écrire, d'après le principe variationnel de Hohenberg–Kohn (HK) [3], sous la forme

$$\begin{aligned} E &= \min_n \left\{ F[n] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right\} \\ &= F^M[\tilde{n}] + \overline{E}_c^M[\tilde{n}] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

À noter que, dans le cas particulier où  $M$  est réduit au seul déterminant de référence  $\Phi_0$ , ce dernier correspond au déterminant KS  $\tilde{\Phi}^{\text{KS}}$  et l'énergie devient

$$E = \langle \tilde{\Phi}^{\text{KS}} | \hat{T} | \tilde{\Phi}^{\text{KS}} \rangle + \langle \tilde{\Phi}^{\text{KS}} | \hat{W}_{\text{ee}} | \tilde{\Phi}^{\text{KS}} \rangle + E_c[\tilde{n}] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.8})$$

où l'énergie d'échange exacte apparaît explicitement. Une introduction à la DFT-KS est présentée dans les transparents du cours que j'ai donné en décembre 2010 à Helsinki dans le cadre d'une école d'hiver<sup>2</sup>.

Dans le cas général, en introduisant l'opérateur de projection  $\hat{P}$  sur l'espace actif  $M$ , on obtient l'expression variationnelle de l'énergie suivante

$$E = \min_{\Psi} \left\{ \langle \Psi | \hat{P} \hat{H} \hat{P} | \Psi \rangle + \overline{E}_c^M[n_{\hat{P}\Psi}] \right\}. \quad (\text{A.9})$$

---

2. <http://quantique.u-strasbg.fr/doku.php?id=fr:pageperso:ef:enseignement>

La fonction d'onde  $\tilde{\Psi}^M$  pour laquelle le minimum est atteint, et qui reproduit en conséquence la densité *exacte*, vérifie donc

$$\hat{P} \left( \hat{H} + \int d\mathbf{r} \frac{\delta \bar{E}_c^M}{\delta n(\mathbf{r})} [n_{\hat{P}\tilde{\Psi}^M}] \hat{n}(\mathbf{r}) \right) \hat{P} |\tilde{\Psi}^M\rangle = \tilde{\mathcal{E}}^M \hat{P} |\tilde{\Psi}^M\rangle, \quad (\text{A.10})$$

et l'énergie s'écrit

$$E = \langle \tilde{\Psi}^M | \hat{P} \hat{H} \hat{P} | \tilde{\Psi}^M \rangle + \bar{E}_c^M [n_{\hat{P}\tilde{\Psi}^M}]. \quad (\text{A.11})$$

Il est important de noter que, malgré le développement tronqué de la fonction d'onde CAS-CI-DFT obtenue  $\tilde{\Psi}^M$ , par rapport à la solution FCI standard, l'énergie *exacte* est obtenue grâce à la fonctionnelle de corrélation complémentaire  $\bar{E}_c^M [n]$ . L'implémentation de ce type d'approche est complexe car la fonctionnelle dépend de l'espace actif  $M$  qui lui est propre à chaque système moléculaire considéré. De ce point de vue elle n'est pas universelle et donc difficile à modéliser. À noter également que l'utilisation des fonctionnelles de corrélation standard dans cette approche conduirait à un double comptage des effets de corrélation électronique décrits au niveau CAS-CI. Comme nous allons le montrer dans la suite, ce problème peut être surmonté en substituant la décomposition de la répulsion électronique à celle de l'espace des déterminants.

## I.2 Décomposition de la répulsion électronique

Une approche alternative à celle présentée précédemment consiste à séparer l'interaction électronique en deux contributions complémentaires [4]

$$w_{ee}(r_{12}) = 1/r_{12} = w_{ee}^\xi(r_{12}) + \left( w_{ee}(r_{12}) - w_{ee}^\xi(r_{12}) \right), \quad (\text{A.12})$$

où  $\xi$  est un paramètre qui contrôle la séparation. On considère deux valeurs extrêmes  $\xi_0$  et  $\xi_1$  ( $\xi_0 < \xi_1$ ) telles que  $w_{ee}^{\xi_0}(r_{12}) = 0$  et  $w_{ee}^{\xi_1}(r_{12}) = w_{ee}(r_{12})$ . Les méthodes présentées dans ce document reposent sur deux décompositions différentes. L'une est linéaire et est définie comme suit,

$$w_{ee}^\xi(r_{12}) = \xi/r_{12}, \quad \xi_0 = 0, \quad \xi_1 = 1. \quad (\text{A.13})$$

L'autre repose sur la séparation de portée de l'interaction *via* la fonction erreur :

$$w_{ee}^\xi(r_{12}) = \frac{\text{erf}(\xi r_{12})}{r_{12}}, \quad \xi_0 = 0, \quad \xi_1 = +\infty. \quad (\text{A.14})$$

Le formalisme présenté dans la suite est en principe valable pour n'importe quelle interaction partielle  $w_{ee}^\xi(r_{12})$ . D'après l'Eq. (A.12), la fonctionnelle de LL introduite dans l'Eq. (A.4) peut se décomposer sous la forme

$$F[n] = F^\xi[n] + \overline{E}_{\text{Hxc}}^\xi[n], \quad (\text{A.15})$$

où la fonctionnelle de LL en interaction partielle est égale à

$$F^\xi[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^\xi | \Psi \rangle, \quad (\text{A.16})$$

et  $\overline{E}_{\text{Hxc}}^\xi[n]$  désigne l'énergie de Hartree, échange et corrélation (Hxc) complémentaire. D'après le second principe de HK, l'énergie *exacte* de l'état fondamental est obtenue pour la densité exacte  $\tilde{n}$ ,

$$E = F^\xi[\tilde{n}] + \overline{E}_{\text{Hxc}}^\xi[\tilde{n}] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.17})$$

et elle peut être calculée de manière variationnelle comme suit

$$E = \min_{\Psi} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^\xi + \hat{V}_{\text{ne}} | \Psi \rangle + \overline{E}_{\text{Hxc}}^\xi[n_\Psi] \right\}. \quad (\text{A.18})$$

La fonction d'onde  $\tilde{\Psi}^\xi$  pour laquelle le minimum est atteint, et qui par conséquent reproduit la densité *exacte*, vérifie l'équation auto-cohérente

$$\left( \hat{T} + \hat{W}_{ee}^\xi + \hat{V}_{\text{ne}} + \int d\mathbf{r} \frac{\delta \overline{E}_{\text{Hxc}}^\xi}{\delta n(\mathbf{r})} [n_{\tilde{\Psi}^\xi}] \hat{n}(\mathbf{r}) \right) | \tilde{\Psi}^\xi \rangle = \tilde{\mathcal{E}}^\xi | \tilde{\Psi}^\xi \rangle. \quad (\text{A.19})$$

À noter que, pour  $\xi = \xi_0$ , on retrouve les équations KS alors que dans la limite  $\xi = \xi_1$  l'Eq. (A.19) devient l'équation de Schrödinger. Pour  $\xi_0 < \xi < \xi_1$ , une combinaison rigoureuse de la WFT et de la DFT est obtenue. En effet, l'interaction partielle étant traitée explicitement, la solution exacte de l'Eq. (A.19) est multi-déterminantale. N'importe quelle méthode WFT standard peut ainsi être utilisée dans ce contexte. On utilisera la formulation de l'Eq. (A.18) pour les approches variationnelles (HF, CI,

CAS-SCF) et celle de l'Eq. (A.19) pour les méthodes non variationnelles comme, par exemple, les théories *second-order Møller-Plesset* (MP2) ou *coupled cluster* (CC). Il est important de préciser que, une fois le paramètre de séparation  $\xi$  choisi, la fonctionnelle complémentaire  $\bar{E}_{\text{Hxc}}^\xi[\tilde{n}]$  est universelle. En d'autres termes elle est indépendante du calcul WFT employé. C'est une différence importante par rapport à l'approche présentée dans le paragraphe A I.1. De plus, la WFT étant employée ici pour décrire uniquement l'interaction partielle, l'espace actif du calcul CI (ou CAS-SCF), ou le nombre d'excitations dans le calcul CC, peuvent être augmentés jusqu'à atteindre la limite FCI, et ce sans risque de double comptage, puisque la DFT décrit uniquement l'interaction partielle complémentaire ainsi que les termes de couplage entre les deux interactions complémentaires. Le développement de fonctionnelles adaptées à ce type d'approche est discuté dans le paragraphe A I.3

Précisons que tous les modèles hybrides WFT-DFT présentés dans ce document reposent sur cette idée.

### I.3 Connexion adiabatique généralisée

Une expression exacte de la fonctionnelle de la densité complémentaire Hxc introduite dans l'Eq. (A.15) peut être obtenue en généralisant le formalisme de connexion adiabatique [5–11] entre le système sans interaction KS ( $\xi = \xi_0$ ) et le système physique en interaction totale ( $\xi = \xi_1$ ). Pour ce faire, nous considérons les équations de Schrödinger en interaction partielle suivantes

$$\left(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^\xi + \hat{V}^\xi\right)|\Psi^\xi\rangle = \mathcal{E}^\xi|\Psi^\xi\rangle, \quad (\text{A.20})$$

où le potentiel local  $\hat{V}^\xi = \int d\mathbf{r} v^\xi(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r})$  est tel que la densité ne varie pas avec  $\xi$  :

$$n_{\Psi^\xi}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}), \quad \xi_0 \leq \xi \leq \xi_1. \quad (\text{A.21})$$

La fonctionnelle universelle de LL en interaction partielle s’écrit alors

$$\begin{aligned} F^\xi[n] &= \langle \Psi^\xi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^\xi | \Psi^\xi \rangle \\ &= \mathcal{E}^\xi - \int d\mathbf{r} v^\xi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

et, d’après le théorème de Hellmann–Feynman,

$$\frac{dF^\xi[n]}{d\xi} = \langle \Psi^\xi | \frac{\partial \hat{W}_{ee}^\xi}{\partial \xi} | \Psi^\xi \rangle. \quad (\text{A.23})$$

En notant que  $F^{\xi_0}[n]$  correspond à la fonctionnelle  $T_s[n]$  décrivant l’énergie cinétique du système sans interaction KS et que  $F^{\xi_1}[n]$  est la fonctionnelle universelle  $F[n]$  en interaction totale, on obtient l’expression suivante pour l’énergie Hxc standard,

$$\begin{aligned} E_{\text{Hxc}}[n] &= F[n] - T_s[n] \\ &= \int_{\xi_0}^{\xi_1} d\nu \frac{dF^\nu[n]}{d\nu} \\ &= \int_{\xi_0}^{\xi_1} d\nu \langle \Psi^\nu | \frac{\partial \hat{W}_{ee}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^\nu \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

De plus, en reliant le système en interaction partielle aux systèmes en interaction totale et KS, respectivement, on obtient,

$$\begin{aligned} \overline{E}_{\text{Hxc}}^\xi[n] &= F[n] - F^\xi[n] \\ &= \int_{\xi}^{\xi_1} d\nu \frac{dF^\nu[n]}{d\nu} \\ &= \int_{\xi}^{\xi_1} d\nu \langle \Psi^\nu | \frac{\partial \hat{W}_{ee}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^\nu \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

et

$$\begin{aligned} E_{\text{Hxc}}^\xi[n] &= F^\xi[n] - T_s[n] \\ &= \int_{\xi_0}^{\xi} d\nu \frac{dF^\nu[n]}{d\nu} \\ &= \int_{\xi_0}^{\xi} d\nu \langle \Psi^\nu | \frac{\partial \hat{W}_{ee}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^\nu \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

La fonctionnelle  $E_{\text{Hxc}}^\xi[n]$  introduite dans l’Eq. (A.26) décrit uniquement l’interaction partielle et peut être modélisée en considérant, par exemple, un gaz homogène d’électrons et en substituant  $w_{ee}^\xi(r_{12})$  à  $1/r_{12}$  dans les calculs de type CC ou Monte Carlo

quantique (QMC) [12, 13]. Une approximation locale (LDA) peut ainsi être obtenue à partir de la fonctionnelle LDA standard en utilisant la relation exacte déduite des Eqs. (A.24), (A.25), et (A.26),

$$\bar{E}_{\text{Hxc}}^\xi[n] = E_{\text{Hxc}}[n] - E_{\text{Hxc}}^\xi[n]. \quad (\text{A.27})$$

Un dernier point important, qui sera discuté plus en détails dans les paragraphes suivants, concerne la définition exacte des énergies d'échange et de corrélation complémentaires. En théorie KS, l'énergie de Hartree et d'échange exacte est obtenue en remplaçant dans l'intégrant la fonction d'onde  $\Psi^\nu$  par sa valeur obtenue pour la borne inférieure du domaine d'intégration ( $\xi_0$ ), c'est à dire le déterminant KS que l'on notera  $\Phi^{\text{KS}}[n]$ , conduisant ainsi aux expressions

$$E_{\text{Hx}}[n] = \int_{\xi_0}^{\xi_1} d\nu \langle \Psi^{\xi_0} | \frac{\partial \hat{W}_{\text{ee}}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^{\xi_0} \rangle = \langle \Phi^{\text{KS}}[n] | \hat{W}_{\text{ee}} | \Phi^{\text{KS}}[n] \rangle, \quad (\text{A.28})$$

et

$$E_{\text{c}}[n] = \int_{\xi_0}^{\xi_1} d\nu \left[ \langle \Psi^\nu | \frac{\partial \hat{W}_{\text{ee}}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^\nu \rangle - \langle \Psi^{\xi_0} | \frac{\partial \hat{W}_{\text{ee}}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^{\xi_0} \rangle \right]. \quad (\text{A.29})$$

Si l'on adopte la même approche pour la fonctionnelle Hxc en interaction partielle  $E_{\text{Hxc}}^\xi[n]$ , l'énergie de Hartree et d'échange exacte complémentaire s'exprime comme suit, d'après l'Eq. (A.27),

$$\bar{E}_{\text{Hx}}^\xi[n] = \int_{\xi}^{\xi_1} d\nu \langle \Psi^{\xi_0} | \frac{\partial \hat{W}_{\text{ee}}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^{\xi_0} \rangle = \langle \Phi^{\text{KS}}[n] | \hat{W}_{\text{ee}} - \hat{W}_{\text{ee}}^\xi | \Phi^{\text{KS}}[n] \rangle, \quad (\text{A.30})$$

et

$$\bar{E}_{\text{c}}^\xi[n] = \int_{\xi}^{\xi_1} d\nu \left[ \langle \Psi^\nu | \frac{\partial \hat{W}_{\text{ee}}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^\nu \rangle - \langle \Psi^{\xi_0} | \frac{\partial \hat{W}_{\text{ee}}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^{\xi_0} \rangle \right]. \quad (\text{A.31})$$

En revanche, si l'on considère l'expression dans l'Eq. (A.25), la fonction d'onde associée à la borne inférieure du domaine d'intégration n'est pas le déterminant KS mais la fonction d'onde multi-déterminantale (md) qui décrit le système en interaction partielle. Une autre séparation, qui semble finalement plus naturelle et que l'on appellera "md" [13], des énergies d'échange et de corrélation complémentaires peut donc s'écrire

$$\bar{E}_{\text{Hx,md}}^\xi[n] = \int_{\xi}^{\xi_1} d\nu \langle \Psi^\xi | \frac{\partial \hat{W}_{\text{ee}}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^\xi \rangle = \langle \Psi^\xi | \hat{W}_{\text{ee}} - \hat{W}_{\text{ee}}^\xi | \Psi^\xi \rangle, \quad (\text{A.32})$$

et

$$\bar{E}_{\text{c,md}}^\xi[n] = \int_\xi^{\xi_1} d\nu \left[ \langle \Psi^\nu | \frac{\partial \hat{W}_{\text{ee}}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^\nu \rangle - \langle \Psi^\xi | \frac{\partial \hat{W}_{\text{ee}}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^\xi \rangle \right]. \quad (\text{A.33})$$

Notons que les décompositions données dans les Eqs. (A.30)-(A.31) et (A.32)-(A.33) sont *exactes* et *équivalentes*. En pratique, elles donneront des résultats différents compte tenu des approximations utilisées pour le calcul de  $\Psi^\xi$  et de l'énergie complémentaire décrite en DFT.

## II Modèles hybrides WFT-DFT à séparation de portée

Les fonctionnelles hybrides à séparation de portée standard utilisent la séparation de portée de l'interaction électronique uniquement pour l'énergie d'échange. Elles combinent une approche HF de longue portée avec une description en DFT de l'énergie d'échange de courte portée. La corrélation est elle intégralement décrite en DFT. Ces méthodes sont par conséquent mono-déterminantales, comme la DFT-KS. Les méthodes hybrides présentées dans la suite, qui reposent sur une connexion adiabatique non-linéaire, utilisent la séparation de portée non seulement pour l'énergie d'échange mais également pour l'énergie de corrélation. Le traitement explicite de l'interaction de longue portée nécessite alors l'utilisation de méthodes corrélées de longue portée couplées à de la DFT de courte portée. Dans ce contexte, n'importe quelle approche *post*-HF peut ainsi être rigoureusement combinée avec n'importe quelle approximation de la densité (locale, semi-locale, ...). Je discute dans la suite deux types d'approches que j'ai développées et qui diffèrent par le choix de la méthode *post*-HF de longue portée. La première repose sur le modèle *multi-configuration* SCF (MCSCF) et la seconde sur la théorie des perturbations à  $N$  corps. Dans ce dernier cas, des formulations mono- et multi-référence ont été considérées.

## II.1 Approche MCSCF-DFT

Lors de mon séjour *post*-doctoral dans le groupe d'Hans Jørgen Aa. Jensen, j'ai testé une méthode hybride MCSCF-DFT dans laquelle l'interaction de longue portée est décrite par l'approche MCSCF et l'interaction de courte portée traitée en DFT par une fonctionnelle de courte portée complémentaire locale. Cette méthode, que l'on appellera *multi-configuration short-range* DFT (MC-srDFT), a été implémentée par Pedersen et Jensen [14] dans le logiciel DALTON [1]. Nous avons également utilisé une fonctionnelle de courte portée semi-locale combinant la fonctionnelle d'échange de courte portée de Heyd, Scuseria et Ernzerhof [15, 16] et la fonctionnelle de corrélation de courte portée de Toulouse, Colonna et Savin [17]. Cette dernière, qui a été obtenue par interpolation rationnelle entre la fonctionnelle de corrélation standard PBE et le développement asymptotique de l'énergie de courte portée LDA dans la limite  $\mu \rightarrow +\infty$  [18], a été implémentée dans DALTON par Julien Toulouse. Un point important, qui est discuté dans la Ref. [EF8], est le choix du paramètre  $\mu$  de séparation de portée (ce dernier correspond au paramètre  $\xi$  du paragraphe A I.2). Dans la théorie exacte, l'énergie de l'état fondamental est la même quelque soit la valeur de  $\mu$ . Ce n'est plus vrai dès lors que l'on utilise des méthodes approchées de type fonction d'onde et DFT pour décrire les interactions de longue et courte portée, respectivement. Au lieu d'optimiser  $\mu$  de manière semi-empirique, j'ai souhaité définir un critère permettant un choix "optimal" de  $\mu$  du point de vue de la description de la corrélation électronique. Afin de proposer une méthode générale, il est également souhaitable d'avoir une valeur la plus universelle possible. Dans ce travail nous sommes intéressés à des systèmes fortement multi-configurationnels tels que  $H_2$ ,  $N_2$  et  $H_2O$  dans des géométries étirées. Compte tenu de la difficulté d'interpréter les effets de corrélation statique et dynamique en termes de corrélation de longue et courte portée, et donc de les assigner au MCSCF et à la DFT, respectivement, j'ai proposé un critère qui repose sur les systèmes où la corrélation statique est négligeable. Dans ce cas, il est souhaitable que la corrélation électronique, qui est essentiellement de courte portée, soit décrite en DFT. En effet,



cette dernière traite souvent le trou de Coulomb avec une relativement bonne précision et ce à moindre coût. Le paramètre  $\mu$  ne doit donc pas être trop grand, auquel cas une partie importante du trou de Coulomb devrait être traité en MCSCF, ce qui n'est pas optimal en termes de coût de calcul. Il faut cependant que  $\mu$  soit suffisamment grand pour que, lorsque la méthode MCSCF-DFT à séparation de portée est appliquée à un système où la corrélation statique est importante, la fonction d'onde puisse devenir multi-configurationnelle. J'ai ainsi défini le paramètre "optimal"  $\mu_{\text{opt}}$  comme étant la plus grande valeur de  $\mu$ , dans les systèmes sans corrélation statique, pour laquelle la fonction d'onde MCSCF-DFT est bien décrite par un seul déterminant de Slater. J'ai également proposé deux techniques pour obtenir une valeur numérique de  $\mu_{\text{opt}}$  : la première consiste à calculer en fonction de  $\mu$  l'énergie de corrélation de longue portée, en comparant les énergies MCSCF-DFT et HF-DFT à séparation de portée, et à déterminer la valeur de  $\mu$  pour laquelle cette dernière est plus grande qu'une certaine valeur seuil que nous avons fixée à  $1 mE_h$ . Une autre approche consiste à étudier le caractère multi-configurationnel de la fonction d'onde MCSCF-DFT en calculant les nombres d'occupation des orbitales naturelles, puis à déterminer la valeur de  $\mu$  pour laquelle ces derniers ne sont plus égaux à 2. Un seuil de  $10^{-3}$  a été utilisé dans ce cas. Nous avons ainsi obtenu la valeur  $\mu_{\text{opt}} = 0.4$  en considérant quelques systèmes atomiques et moléculaires légers, ce qui est en accord avec les optimisations semi-empiriques réalisées avec les fonctionnelles hybrides à séparation de portée standard. L'étude similaire que nous avons réalisée sur des composés d'actinides montre que cette valeur est acceptable pour les éléments lourds [EF10].

Nous avons finalement montré que, pour  $\mu = 0.4$ , l'approche MCSCF-DFT à séparation de portée peut décrire la corrélation statique dans  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$  dissociés, et ce en permettant à la fonction d'onde de devenir multi-configurationnelle. Même si ces premiers résultats sont encourageants, ils ne sont pas complètement satisfaisants. Les énergies de dissociation sont en effet surestimées de manière significative. Ces erreurs sont induites par les fonctionnelles d'échange-corrélation de courte portée locales et

semi-locales que nous avons utilisées et qui, précisons le, n'incluent pas de polarisation de spin. Ceci est complètement justifié puisque les molécules considérées sont dans des états singulets. Néanmoins, dans le cas de  $H_2$  par exemple, on obtient dans la limite de dissociation deux atomes d'hydrogène, chacun correspondant à un état doublet, même si l'ensemble des deux atomes à distance infinie est décrit par un état singulet. L'avantage de l'approche MCSCF-DFT, par rapport aux méthodes *unrestricted*, est de conserver la symétrie de spin. L'inconvénient est que des erreurs de self-interaction induites par les fonctionnelles de courte portée locales et semi-locales sans polarisation de spin apparaissent dans la limite de dissociation. Cette observation a par la suite motivé l'utilisation d'une décomposition différente de l'énergie d'échange–corrélacion de courte portée. Ce point est discuté dans le paragraphe A III. Un autre problème, qui est apparu en étudiant la dissociation symétrique de la molécule d'eau, concerne la fonction d'onde MCSCF-DFT. Dans la limite de dissociation, cette dernière est contaminée par des configurations correspondant à (i) un état singulet pour l'atome d'oxygène et à deux atomes d'hydrogène dissociés neutres ou à (ii) un état ionique pour les atomes d'hydrogène et un état triplet pour l'oxygène. Une fois de plus, la polarisation de spin locale s'avère difficile à décrire. Le problème est ici encore plus complexe que dans  $H_2$  car l'erreur sur l'énergie est *a priori* due non seulement aux fonctionnelles décrivant l'énergie de courte portée mais également à la fonction d'onde et donc au potentiel de courte portée. C'est la raison pour laquelle je me suis intéressé par la suite à l'utilisation des techniques OEP en DFT multi-déterminantale à séparation portée, et ce afin d'obtenir des potentiels de courte portée plus précis. Ce point sera également abordé dans le paragraphe A III.

À noter que Sharkas *et al.* [19] ont récemment proposé une approche MCSCF-DFT, similaire au modèle MC-srDFT, dans laquelle la séparation de la répulsion électronique est linéaire. Les avantages, par rapport à une approche à séparation de portée, sont que (i) la fonctionnelle d'échange complémentaire exacte est égale à la fonctionnelle d'échange standard multipliée par  $1 - \lambda$  où  $\lambda$  est le paramètre qui contrôle la sépa-

ration de l'interaction, (ii) la fonctionnelle de corrélation complémentaire exacte est obtenue à partir de la fonctionnelle de corrélation standard par simple *scaling* de la densité, (iii) un seul jeu d'intégrales (de portée complète) est nécessaire. Les points (i) et (ii) permettent de formuler rigoureusement une extension multi-configurationnelle des méthodes DFT pures standard (LDA, PBE, BLYP, ...). En pratique, la séparation linéaire présente malgré tout des inconvénients. Tout d'abord la convergence par rapport à la base des orbitales atomiques est en principe plus lente que dans un modèle à séparation de portée puisque seule une fraction  $\lambda$  du trou de Coulomb est traitée en DFT. De plus, le *scaling* de la densité dans les fonctionnelles de corrélation standard ne garantit pas nécessairement une amélioration des résultats. Notons enfin que les deux séparations donnent des courbes de potentiel similaires pour  $H_2$  et  $N_2$  par exemple.

## II.2 Théorie des perturbations auto-cohérente en DFT à séparation de portée

### II.2.a Formulation générale

Une alternative au traitement variationnel de la corrélation de longue portée en DFT à séparation de portée est la théorie des perturbations. Le premier modèle DFT perturbatif (DFPT) à séparation de portée a été formulé par Ángyán *et al.* [20]. Il repose sur la théorie des perturbations *Møller-Plesset du second ordre* (MP2). Suite à la publication de ce travail j'ai souhaité formuler une DFPT auto-cohérente plus générale. J'ai ainsi développé, en collaboration avec Hans Jørgen Aa. Jensen, un formalisme basé sur la matrice densité à un électron réduite qui permet le calcul, à n'importe quel ordre de perturbation, des effets d'auto-cohérence induits par la fonctionnelle de courte portée [EF9]. Cette formulation a été utilisée par la suite pour calculer numériquement les effets d'auto-cohérence au second ordre de perturbation (voir la Ref. [EF12] qui est présentée dans le paragraphe A II.2.b). Je souhaitais également que ce formalisme soit valable pour un choix quelconque d'hamiltonien d'ordre zéro. L'objectif à plus long

terme était de développer une DFPT à séparation de portée multi-référence, ce que nous avons fait par la suite (voir la Ref. [EF11] qui est présentée dans le paragraphe A II.2.c). Une autre application, qui est également présentée dans la Ref. [EF9] mais que je n'ai pour l'instant pas explorée davantage, est une méthode OEP à séparation de portée dans laquelle l'énergie d'échange de longue portée exacte est combinée à une énergie de corrélation de longue portée de type Görling–Levy et à une énergie d'échange–corrélation de courte portée qui serait décrite, en pratique, par les approximations locales et semi-locales évoquées au paragraphe A II.1.

### II.2.b Étude numérique des effets d'auto-cohérence au second ordre de perturbation

Suite au travail formel présenté au paragraphe A II.2.a sur la DFPT à séparation de portée auto-cohérente, j'ai souhaité évaluer numériquement les effets d'auto-cohérence au niveau MP2-srDFT, approche dans laquelle la corrélation de longue portée est traitée en MP2 [EF9]. Il a fallu, pour ce faire, implémenter la matrice densité réduite à un électron au second ordre de perturbation à partir des Eqs. (72) et (80) de la Ref. [EF9]. Ce travail est présenté dans la Ref. [EF12]. Plusieurs résultats importants ont été obtenus. Nous avons tout d'abord montré que, pour des systèmes simples tels que la molécule d'eau dans sa géométrie d'équilibre, la série de Neumann usuelle en théorie des perturbations auto-cohérente [20] diverge dans ce contexte. Une série de Neumann modifiée a ainsi été proposée afin d'obtenir une convergence systématique de la matrice densité à un électron. Nous avons ainsi pu montrer que les effets d'auto-cohérence sur la densité qui sont induits par les fonctionnelles de courte portée locales et semi-locales usuelles sont négligeables, tout comme les effets de corrélation de longue portée sur la densité, dans les systèmes où la corrélation statique n'est pas significative. Dans le cas contraire, la modification de la densité induite par la corrélation de longue portée MP2 reste plus importante que les effets d'auto-cohérence. Si ces derniers sont négligés mais que la densité est remise à jour dans le développement perturbatif de l'énergie DFT de

courte portée, l'énergie totale développée à l'ordre quatre de perturbation se trouve être identique à celle obtenue dans l'approche MP2-srDFT auto-cohérente en approchant la correction de la densité au second ordre par sa contribution MP2 de longue portée pure. Il résulte de cette analyse perturbative la formulation d'une approximation simple qui consiste à négliger l'auto-cohérence au niveau *post*-HF-srDFT tout en mettant à jour la densité, qui est modifiée par la corrélation de longue portée, dans la fonctionnelle de courte portée. Cela revient à introduire les effets d'ordre deux et supérieurs sur la densité dans une fonctionnelle de type Harris–Foulkes [21] (cf. Eq. (C2) dans la Ref. [EF12]) où la densité de référence serait celle obtenue au niveau HF-srDFT, c'est à dire sans corrélation de longue portée.

### II.2.c Approche multi-référence

Une autre application du formalisme présenté au paragraphe A II.2.a est la formulation d'une DFPT multi-référence à séparation de portée dans laquelle la fonction d'onde d'ordre zéro est multi-configurationnelle. Une telle méthode est intéressante pour décrire des systèmes où la corrélation de longue portée est à la fois statique et dynamique, comme dans le dimère de béryllium par exemple. Un des avantages de la méthode MP2-srDFT, en termes d'implémentation, est l'absence de contributions DFT de courte portée dans l'énergie de corrélation d'ordre deux qui se réduit ainsi à une énergie de corrélation MP2 de longue portée. C'est une conséquence directe du théorème de Brillouin, qui est appliqué ici au déterminant HF-srDFT, et qui garantit que la densité reste inchangée au premier ordre de perturbation [EF9]. Par analogie, j'ai étendu le théorème de Brillouin généralisé, qui est formulé pour une fonction d'onde MCSCF standard [22, 23], aux fonctions d'onde MC-srDFT. J'ai ainsi pu montrer, en collaboration avec Renzo Cimiraglia de l'Université de Ferrara en Italie, qu'un traitement post-MC-srDFT de type *second-order n-electron valence state perturbation theory* fortement contracté (sc-NEVPT2) [24, 25] ne modifie pas la densité à l'ordre un de perturbation. L'énergie de corrélation d'ordre deux dans la méthode sc-NEVPT2-

srDFT ainsi obtenue se réduit donc, d'après la Ref. [EF9], à une énergie de corrélation sc-NEVPT2 de longue portée. J'ai ensuite implémenté et testé cette approche en collaboration avec Hans Jørgen Aa. Jensen. Ce travail est présenté dans la Ref. [EF11]. Les courbes d'énergie d'interaction sc-NEVPT2-srDFT obtenues avec une fonctionnelle de courte portée semi-locale et un paramètre de séparation de portée fixé à  $\mu = 0.4$  sont relativement proches des courbes MP2-srDFT pour les systèmes faiblement liés  $\text{Mg}_2$  et  $\text{Ca}_2$ . Ceci était attendu puisque ces derniers ne sont pas multi-configurationnels et, de plus, l'énergie de corrélation MP2 est obtenue lorsque la fonction d'onde MCSCF est remplacée par le déterminant HF dans un traitement perturbatif sc-NEVPT2 conventionnel [25]. En revanche, pour le dimère de béryllium, des différences significatives sont observées entre sc-NEVPT2-srDFT et MP2-srDFT. La corrélation statique, due à la proximité énergétique des orbitales  $2s$  et  $2p$  dans l'atome de béryllium, joue ici un rôle important. Soulignons qu'avec un espace actif réduit à  $2s2p$  pour chaque béryllium la méthode sc-NEVPT2 standard donne une pauvre description de la courbe de potentiel. En revanche, en utilisant le même espace actif dans l'approche sc-NEVPT2-srDFT, la distance de liaison obtenue à l'équilibre est relativement bonne. De plus, l'élargissement de l'espace actif affecte beaucoup moins les résultats par rapport à un calcul sc-NEVPT2 standard. L'énergie d'interaction est cependant surestimée. Toulouse *et al.* [26] ont également observé cette surestimation lorsque la corrélation de longue portée est décrite au niveau CCSD(T). L'erreur peut être attribuée à la fonctionnelle de courte portée semi-locale utilisée. Une amélioration possible consisterait à utiliser la séparation alternative des énergies d'échange et de corrélation de courte portée présentée dans le paragraphe A II.2.d. Il faudrait alors substituer au traitement MP2 de longue portée une description sc-NEVPT2 de longue portée. Ce projet est actuellement en cours.

### II.2.d Séparation alternative des énergies d'échange et de corrélation de courte portée

Malgré les résultats prometteurs obtenus dans le calcul des interactions faibles au niveau MP2-srDFT avec des fonctionnelles de courte portée locales ou semi-locales [20, 27–29]-[EF14], des améliorations doivent être explorées et ce pour gagner en précision. En effet, dans les dimères de gaz rares ou les dimères de métaux alcalino-terreux par exemple, MP2-srDFT sous-estime souvent l'énergie d'interaction à l'équilibre ainsi que la distance d'équilibre [26]. L'approche RSH+lrRPax proposée par Toulouse *et al.* [26, 30], qui consiste à substituer au calcul MP2 de longue portée un calcul *random phase approximation* (RPA) de longue portée incluant l'échange HF dans le noyau, améliore plus ou moins les courbes de potentiel des dimères de gaz rares mais pas celles des dimères de métaux alcalino-terreux [26]. Le calcul de la corrélation de longue portée au niveau CCSD(T) donne de meilleurs résultats sauf pour Be<sub>2</sub>, Ar<sub>2</sub> et Kr<sub>2</sub> qui ont des énergies d'interaction à l'équilibre surestimées [26].

Toutes les méthodes à séparation de portée évoquées précédemment décrivent les énergies complémentaires d'échange et de corrélation de courte portée à l'aide d'une fonctionnelle locale ou semi-locale de la densité. Dans la théorie exacte, l'énergie de Coulomb et d'échange de courte portée s'exprime simplement comme la valeur moyenne de l'interaction de courte portée obtenue pour le déterminant KS, comme en DFT standard (voir Eq. (A.30)). Dans le cadre de la thèse de Yann Cornaton et du stage *post-doctoral* d'Alexandrina Stoyanova, que j'ai respectivement co-encadrée et encadré, nous nous sommes intéressés à une séparation alternative des énergies d'échange et de corrélation de courte portée. Cette dernière a été initialement proposée par Toulouse *et al.* [31] et repose sur la fonction d'onde en interaction de longue portée, que nous souhaitons développer en perturbation comme dans le modèle MP2-srDFT, et non sur le déterminant KS. Une extension "multi-déterminantale" de l'énergie d'échange de courte portée est ainsi définie [32] et peut être, en pratique, traitée explicitement en WFT. L'énergie de corrélation de courte portée complémentaire est alors décrite par

une fonctionnelle de la densité qui est adaptée à cette nouvelle séparation de l'échange et de la corrélation de courte portée (voir Eqs. (A.32) et (A.33)). Nous avons ainsi formulé une théorie des perturbations basée sur cette nouvelle expression de l'énergie de courte portée exacte en conservant le développement perturbatif MP2-srDFT de la fonction d'onde en interaction de longue portée. En négligeant les contributions du second ordre à la densité, nous avons obtenu une expression pour l'énergie qui est assimilable, au second ordre de perturbation, à une fonctionnelle double hybride à séparation de portée (RSDH) et dans laquelle (i) l'énergie d'échange de courte portée est traitée de manière "exacte" et (ii) le couplage entre corrélations de longue et courte portée est décrit au niveau MP2. L'interaction biélectronique totale apparaissant explicitement dans le développement perturbatif, cette fonctionnelle est désignée par l'acronyme RSDHf où "f" signifie "full-range integrals". J'ai implémenté cette méthode dans une version de développement du logiciel DALTON en collaboration avec Hans Jørgen Aa. Jensen. Ce travail est présenté dans la Ref. [EF17]. Des résultats prometteurs ont été obtenus sur les dimères de gaz rares, et ce en utilisant la fonctionnelle locale de corrélation de courte portée complémentaire qui a été développée par Paziani *et al.* [13]. Il est apparu que le couplage entre corrélations de longue et courte portée a un effet non négligeable sur la distance d'équilibre et l'énergie d'interaction correspondante. De plus RSDHf conserve les avantages de MP2-srDFT à savoir une convergence par rapport aux fonctions de base atomiques plus rapide que pour les méthodes WFT ainsi qu'une relativement faible erreur de superposition de bases.

Nous avons également proposé dans la Ref. [EF17] plusieurs améliorations possibles, tout d'abord au niveau du calcul des orbitales. Une alternative intéressante au modèle HF-srDFT, dont sont issues les orbitales utilisées pour calculer l'énergie RSDHf, consisterait à combiner un calcul HF de longue portée avec une approche OEP de courte portée. Cette méthode HF-srOEP est présentée dans la Ref. [EF19] (voir paragraphe A III). Alexandrina Stoyanova a implémenté la méthode MP2-srOEP qui consiste à calculer l'énergie RSDHf à partir des orbitales HF-srOEP. Nous testons



actuellement cette approche sur les dimères de gaz rares. Une extension à deux paramètres de RSDHf, dans laquelle une fraction de l'énergie d'échange de courte portée exacte et de l'énergie de couplage MP2 longue/courte portée est utilisée, a aussi été proposée. Yann Schaerer a commencé à explorer cette voie dans le cadre de son stage de troisième année de licence. Il serait également intéressant de calculer la corrélation électronique de longue portée en RPA dans ce contexte. Enfin, comme je l'ai mentionné au paragraphe A II.2.c, une extension multi-référence de RSDHf peut être formulée en calculant la corrélation de longue portée au niveau sc-NEVPT2. Je travaille actuellement dans ces directions.

### **III Extension multi-configurationnelle de l'approche "optimized effective potential" par séparation de portée**

Comme indiqué au paragraphe A II.1, la séparation de portée de la répulsion électronique permet de combiner rigoureusement MCSCF et DFT. Même si les premiers résultats présentés dans la Ref. [EF8] sont prometteurs, ils montrent également la nécessité de développer des fonctionnelles d'échange-corrélation de courte portée approchées plus précises. Les applications présentées aux paragraphes C I et C II le montrent également. Pour  $H_2$  dans la limite de dissociation, il est en effet nécessaire de corriger l'erreur de self-interaction induite par les fonctionnelles de courte portée locales et semi-locales. Teale *et al.* [11] ont montré par un calcul précis de la connexion adiabatique basée sur la séparation de portée que, dans ce cas particulier, l'énergie de corrélation de courte portée est non nulle et compense, avec le terme d'échange de courte portée, l'énergie de Hartree de courte portée. De ce point de vue, la corrélation statique n'est pas seulement un effet de longue portée. La contribution de courte portée, qui est difficile à modéliser par des fonctionnelles locales ou semi-locales, provient de

la définition des énergies d'échange et de corrélation de courte portée exactes. Celles-ci reposent en effet sur le déterminant KS. Lorsque la corrélation statique devient importante, il semble plus naturel d'utiliser l'état fondamental du système en interaction de longue portée comme référence. Ceci conduit à une séparation alternative des énergies d'échange et de corrélation de courte portée qui a été initialement proposée par Toulouse *et al.* [31] et que nous avons déjà utilisée au paragraphe A II.2.d dans le cadre de la DFPT à séparation de portée. L'expression de l'énergie exacte ainsi obtenue rappelle celle employée dans les approches CAS-DFT [2, 33] puisqu'elle comporte une énergie de type WFT basée sur l'hamiltonien standard et une énergie de corrélation DFT complémentaire (voir Eq. (A.11)). Une différence importante avec le CAS-DFT vient du fait que l'énergie ne peut être obtenue directement par minimisation par rapport à la fonction d'onde. Cela induirait en effet des problèmes de double comptage de la corrélation électronique. Ces derniers sont évités dès lors que la fonction d'onde est calculée à partir d'un hamiltonien en interaction de longue portée.

Dans le cadre du stage *post*-doctoral d'Alexandrina Stoyanova, nous avons développé, en collaboration avec Andrew Teale (Université de Nottingham, Royaume Uni), Julien Toulouse et Trygve Helgaker (Université d'Oslo, Norvège), plusieurs modèles MCSCF-DFT à séparation de portée utilisant cette séparation alternative des énergies d'échange et de corrélation de courte portée. Le premier consiste simplement à utiliser la fonction d'onde MC-srDFT pour calculer l'énergie. Le second consiste à calculer la fonction d'onde MCSCF du système auxiliaire en interaction de longue portée à l'aide d'un OEP de courte portée (srOEP). À noter que ce modèle MC-srOEP diffère de l'approche MCOEP de Weimer *et al.* [34] notamment par le fait que la fonction d'onde MCOEP est construite à partir d'orbitales de type KS, pour lesquelles la réponse linéaire à un changement de potentiel peut s'écrire analytiquement. Dans l'approche MC-srOEP, la réponse linéaire du système en interaction de longue portée doit être calculée au niveau MCSCF, et ce afin d'évaluer le gradient de l'énergie. L'implémentation du gradient analytique au niveau HF de longue portée (méthode HF-srOEP)

est un travail préliminaire qui est présenté dans la Ref. [EF19]. Elle repose sur un formalisme de réponse linéaire qui peut être facilement étendu à un calcul MCSCF de longue portée. Le potentiel HF-srOEP ainsi obtenu peut être utilisé, en première approximation, pour générer une fonction d'onde MCSCF en interaction de longue portée et calculer l'énergie correspondante. Ce modèle MC-sr *Frozen Effective Potential* (MC-srFEP), dans lequel le potentiel n'est pas réoptimisé au niveau MCSCF, a également été implémenté. L'approximation locale de Paziani *et al.* [13] a été utilisée pour l'énergie de corrélation DFT de courte portée complémentaire. Une amélioration significative, par rapport aux résultats MC-srDFT, est observée pour les énergies de dissociation de  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Li_2$  et  $H_2O$ . Le calcul par différence finie de la courbe de potentiel de  $H_2$  au niveau MC-srOEP illustre la nécessité d'optimiser le potentiel de courte portée au niveau MCSCF lorsque la corrélation statique est importante. L'implémentation du gradient analytique MC-srOEP est une suite logique à ce travail. Ce projet est actuellement en cours.

## IV Rationalisation des fonctionnelles "doubles hybrides" par connexion adiabatique linéaire

Le travail présenté dans les deux paragraphes suivants portent sur la rationalisation des fonctionnelles "doubles hybrides", dites à deux paramètres, qui ont été initialement proposées par Grimme [35] et dans lesquelles les fractions d'énergie d'échange exacte  $a_x$  et d'énergie de corrélation MP2  $a_c$  sont indépendantes. C'est une généralisation du travail de Sharkas *et al.* [36] dans lequel la première formulation rigoureuse des fonctionnelles "doubles hybrides" a été donnée dans le cas particulier où  $a_c = a_x^2$ . Ces développements reposent essentiellement sur les DFPTs présentées aux paragraphes A II.2.a et A II.2.d. Le lien entre les "doubles hybrides" à séparation de portée et les "doubles hybrides" standard est réalisé en substituant à la séparation de portée de la répulsion électronique une séparation linéaire [36].

### IV.1 Formulation rigoureuse des fonctionnelles "doubles hybrides" à deux paramètres

En considérant une séparation linéaire de l'interaction électronique ainsi qu'une décomposition de l'énergie d'échange–corrélation complémentaire similaire à celle proposée par Toulouse *et al.* [31] pour la séparation de portée (voir paragraphe A II.2.d), j'ai obtenu une extension à deux paramètres de la fonctionnelle "double hybride" de Sharkas *et al.* [36]. La connexion avec les "doubles hybrides" standard est obtenue en négligeant le *scaling* de la densité dans l'énergie de corrélation DFT complémentaire ainsi que les corrections du second ordre à la densité. Il est important de noter que, dans cette analyse, la condition  $a_c \leq a_x^2$  que satisfont les fonctionnelles "doubles hybrides" semi-empiriques a été obtenue analytiquement. De plus, j'ai pu poser un regard critique sur le calcul des orbitales tel qu'il a été proposé par Grimme [35]. Une procédure plus justifiée consisterait à combiner les approches HF et OEP en se basant sur un système en interaction partielle, à la manière du modèle HF-srOEP introduit au paragraphe A III

dans le cas où une séparation de portée est utilisée. Une alternative moins coûteuse consiste à utiliser, pour le calcul des orbitales, des paramètres modifiés  $a'_x$  et  $a'_c$  qui s'expriment simplement en fonction des paramètres standard  $a_x$  et  $a_c$ . Dans cette variante dite " $\lambda_1$ " des fonctionnelles "doubles hybrides" standard, le changement de fraction d'échange exact  $a_x \rightarrow a'_x$  a un effet notable sur le gap HOMO-LUMO et donc sur la fraction d'énergie de corrélation MP2, comme le montrent les calculs préliminaires réalisés sur  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Be_2$ ,  $Mg_2$  et  $Ar_2$  avec les fonctionnelles B2-PLYP, B2GP-PLYP et PBE0-DH. Il serait intéressant de recalibrer ces fonctionnelles dans leur variante  $\lambda_1$  pour vérifier si, en plus d'être plus justifiées, elles permettent d'améliorer la précision des résultats. En résumé ce travail, qui est présenté dans la Ref. [EF13], apporte une justification théorique des "doubles hybrides" pour lesquelles  $a_c < a_x^2$ .

## IV.2 Analyse des fonctionnelles "doubles hybrides" le long de la connexion adiabatique

La rationalisation des fonctionnelles "doubles hybrides" présentée dans les Refs. [36] et [EF13] repose sur la connexion adiabatique linéaire (voir paragraphes A I.2 et A I.3). Dans un tel formalisme, la densité exacte peut être obtenue à partir d'un système auxiliaire en interaction partielle, justifiant ainsi l'introduction d'un calcul de type MP2 en DFT. La connexion adiabatique est généralement utilisée pour connecter le système sans interaction KS au système réel en interaction totale, permettant ainsi d'obtenir, par intégration sur l'intervalle  $[0, 1]$ , les énergies d'échange et de corrélation standard. L'intégrant d'échange-corrélation devient alors la quantité clé à partir de laquelle des fonctionnelles d'échange-corrélation approchées peuvent en principe être développées. Dans le cadre du stage de M1 d'Odile Franck et de la thèse de Yann Cornaton, nous avons dérivé puis implémenté, en collaboration avec Andrew Teale, l'intégrant d'échange-corrélation associé aux fonctionnelles "doubles hybrides", permettant ainsi une analyse le long de la connexion adiabatique. Dans ce formalisme, la combinaison des approches MP2 et DFT s'interprète en termes de segmentation de la

connexion adiabatique. Pour décrire les fonctionnelles "doubles hybrides" à deux paramètres, trois segments sont nécessaires : un premier qui est essentiellement décrit en MP2, un second combinant contributions MP2 et DFT, et enfin le dernier segment qui est totalement décrit en DFT. Dans le cas particulier de la fonctionnelle "double hybride" de Sharkas *et al.* [36], pour laquelle  $a_c = a_x^2$ , le second segment disparaît. Cette reformulation, en termes d'intégrant d'échange-corrélation segmenté, est une contribution supplémentaire à la rationalisation des fonctionnelles "doubles hybrides". Les courbes d'intégrants de corrélation obtenues avec la fonctionnelle B2-PLYP de Grimme ainsi que sa variante  $\lambda_1$  (voir paragraphe A IV.1) ont été tracées pour  $H_2$ ,  $He_2$ ,  $He-Ne$ ,  $LiH$ ,  $HF$ ,  $N_2$  et  $H_2O$ , et comparées aux courbes précises obtenues au niveau CCSD(T). Il est ainsi possible d'évaluer graphiquement les améliorations apportées par le MP2 par rapport à un intégrant de corrélation purement DFT (LYP dans notre cas) et de visualiser les effets du *scaling* de la densité sur les contributions DFT. Comme l'avaient déjà remarqué Sharkas *et al.* [36], ces derniers n'améliorent pas nécessairement la précision des résultats. Un point important concerne la différence entre les "doubles hybrides" à deux paramètres standard et leur variante  $\lambda_1$  pour laquelle le calcul des orbitales est plus justifié. L'intégrant de corrélation B2-PLYP présente en effet deux discontinuités, à chaque jonction entre segments, ainsi qu'une pente positive dans le second segment. L'intégrant  $\lambda_1$ -B2-PLYP est plus physique puisqu'il ne présente qu'une seule discontinuité, à la jonction entre le second et le troisième segment, et que sa pente est bien négative dans le second segment. Nous avons montré analytiquement et confirmé numériquement que, après intégration, les énergies de corrélation B2-PLYP et  $\lambda_1$ -B2-PLYP ne diffèrent de manière significative qu'en cas de quasi-dégénérescence, c'est à dire pour les systèmes fortement multi-configurationnels, comme la molécule  $H_2$  étirée par exemple. Ceci est lié au fait que, pour B2-PLYP,  $a_x^2 \approx 0.28$  est très proche de  $a_c = 0.27$ . En l'absence de corrélation statique, la différence entre une fonctionnelle "double hybride" et sa variante  $\lambda_1$  pourra être plus marquée dès lors que  $a_c$  diffère plus nettement de  $a_x^2$ , comme pour la fonctionnelle B2GP-PLYP par exemple, qui est

caractérisée par  $a_x^2 \approx 0.42$  et  $a_c = 0.36$  [EF13]. Pour les systèmes de van der Waals He<sub>2</sub> et He-Ne, il est apparu que l'intégrant de corrélation  $\lambda_1$ -B2-PLYP est en fait nettement moins attractif que l'intégrant de corrélation LYP. L'énergie d'échange joue ici un rôle important, permettant à  $\lambda_1$ -B2-PLYP d'être, bien que répulsif, plus attractif que BLYP. Cette étude rationalise en quelque sorte la nécessité d'ajouter des corrections de dispersion même pour un calcul "double hybride" tel que B2-PLYP [35]. Ce travail est présenté dans la Ref. [EF16]. Il serait intéressant de réaliser la même étude pour les fonctionnelles "doubles hybrides" à séparation de portée MP2-srDFT et RSDHf (voir paragraphe A II.2.d). L'extension à deux paramètres de RSDHf proposée dans la Ref. [EF17] pourrait ainsi être rationalisée en termes d'intégrant d'échange–corrélation de longue portée segmenté (voir paragraphes A I.2 et A I.3). Nous avons travaillé dans cette direction avec Yann Schaerer dans le cadre de son stage de L3.





# B Théorie des états excités

Ce chapitre porte sur le développement de méthodes DFT à séparation de portée multi-déterminantales pour le calcul des états excités. Deux approches différentes ont été explorées. La première, qui est présentée dans le paragraphe B I, repose sur la théorie de la réponse linéaire dépendante du temps (TD), conduisant ainsi à une extension multi-déterminantale de la TD-DFT. La seconde, discutée dans le paragraphe B II, est indépendante du temps et repose sur la théorie des ensembles en DFT.

## I Théorie de la réponse linéaire dépendante du temps

### I.1 TD-DFT multi-configurationnelle à séparation de portée

Le travail présenté dans ce paragraphe porte sur l'extension dépendante du temps du modèle MC-srDFT qui a été introduit au paragraphe A II.1. Il a été réalisé en collaboration avec Hans Jørgen Aa. Jensen et Stefan Knecht (ETH Zürich, Suisse) et a donné lieu à la publication de la Ref. **[EF15]**. En se basant sur le formalisme de quasi-énergie [37] et sur la théorie de la réponse linéaire MCSCF standard [38,39], nous avons obtenu par séparation de portée une extension multi-configurationnelle rigoureuse de la TD-DFT. Les équations de réponse linéaire TD-MC-srDFT ont une structure similaire à celle des équations de Casida [40]. Elles comportent tout d'abord un hessien MCSCF en interaction de longue portée dans lequel le potentiel de Hartree, échange et corrélation de courte portée local ou semi-local, qui est calculé pour la densité non perturbée MC-srDFT, est ajouté au potentiel nucléaire. À ce hessien viennent s'ajou-

ter les contributions du noyau de courte portée local ou semi-local qui sont également calculées pour la densité non perturbée MC-srDFT. Une différence importante par rapport à la TD-DFT standard vient du fait que les excitations dans l'espace actif choisi sont traitées explicitement en MCSCF. Le vecteur de réponse linéaire décrit donc non seulement les rotations orbitales mais également les rotations entre configurations. Les dimensions du hessien sont donc augmentées, par rapport à celles des équations de Casida usuelles, ce qui permet en principe de décrire des excitations multiples même en utilisant l'approximation adiabatique pour la partie DFT de courte portée. Nous avons appliqué l'approche TD-MC-srDFT au calcul des états excités singulets de  $H_2$ , Be et du ferrocène, en considérant une approximation locale [12] et semi-locale [28] pour les énergies d'échange et de corrélation de courte portée. Une étude de calibration plus exhaustive est présentée dans la Ref. [EF18] et commentée dans le paragraphe C IV. Le paramètre de séparation de portée a été fixé à  $\mu = 0.4$ , suivant ainsi la prescription du paragraphe A II.1. Les résultats obtenus pour le calcul des états à transfert de charge du ferrocène sont encourageants. Nous avons noté, dans ce cas, l'importance des effets de corrélation de longue portée qui sont, en TD-MC-srDFT, traités explicitement. Le modèle TD-MC-srDFT est également capable de décrire les doubles excitations dans Be ainsi que dans  $H_2$  dissocié. On note, dans ce dernier cas, que l'énergie d'excitation est sous-estimée de manière significative. L'erreur est imputable au potentiel et au noyau de courte portée locaux ou semi-locaux que nous avons utilisés. Une amélioration possible consisterait à utiliser la séparation alternative des énergies d'échange et de corrélation de courte portée qui a été explorée au paragraphe A III dans un formalisme indépendant du temps. Il faut également noter que la valeur  $\mu = 0.4$  est issue de l'analyse des effets de corrélation électronique dans l'état fondamental [EF8,EF10]. Elle devrait donc, en principe, être reconsidérée pour le calcul des états excités. Il serait par exemple intéressant d'adapter au modèle MC-srDFT l'approche de Stein *et al.* [41] qui consiste à optimiser le paramètre  $\mu$  afin de satisfaire au mieux le théorème de Koopmans pour un système neutre et son anion. L'étude de la courbure de l'énergie d'ensemble

comprenant un ou plusieurs états excités (voir paragraphe B II.2) pourrait également permettre de choisir de manière non-empirique la séparation de portée optimale pour le calcul des états excités. Nous travaillons actuellement dans ces directions.

## I.2 Approche hybride SOPPA-DFT à séparation de portée

Pour des systèmes où la corrélation statique n'est pas significative, l'approche TD-HF-srDFT [42]-[EF15], dans laquelle l'interaction de longue portée est décrite au niveau HF, est une approximation raisonnable. La corrélation de longue portée peut alors être introduite, par exemple, *via* un traitement de type *Second Order Polarization Propagation Approximation* (SOPPA) [43]. Les équations de réponse linéaire SOPPA peuvent être obtenues à partir des équations de réponse linéaire MCSCF en développant en théorie des perturbations MP2 la fonction d'onde non perturbée [44]. J'ai ainsi pu formaliser une approche SOPPA-srDFT, dans le cadre d'une collaboration avec Erik D. Hedegård et Frank Heiden, tous deux étudiants (doctorant et stagiaire en master, respectivement) dans le groupe d'Hans Jørgen Aa. Jensen et en collaboration avec Stefan Knecht, alors *post*-doctorant dans le même groupe, et ce en combinant les modèles TD-MC-srDFT et MP2-srDFT décrits respectivement aux paragraphes B I.1 et A II.2.b. Ce travail est présenté dans la Ref. [EF18]. Les équations de réponse linéaire correspondantes sont construites à partir des équations SOPPA standard dans lesquelles la répulsion électronique est remplacée par l'interaction de longue portée et le potentiel de courte portée (calculé pour la densité HF-srDFT non perturbée) est ajouté au potentiel nucléaire. Le noyau de courte portée doit également être développé en perturbation. On obtient à l'ordre zéro le noyau HF-srDFT dans lequel seuls les blocs orbitale-orbitale sont non nuls. Il faudrait en principe tenir compte, à l'ordre un de perturbation, de la contribution aux blocs orbitale-configuration qui est liée à la modification de la densité au cours d'une double excitation. Cette dernière a été négligée dans notre implémentation, l'approche SOPPA-srDFT ayant pour l'instant été testée sur des excitations locales où à transfert de charge n'ayant pas de caractère dou-

blement excité [EF18]. Notons également que, dans le hessien en interaction de longue portée (qui contient le potentiel de courte portée DFT) et le noyau de courte portée, des termes supplémentaires liés aux corrections du second ordre à la densité devraient en principe être pris en compte. Leur contribution ne devrait pas être significative dès lors que le système étudié n'est pas fortement multi-configurationnel [EF12], ce qui est le cas pour les systèmes auxquels SOPPA-srDFT a été appliqué dans la Ref. [EF18]. L'étude de calibration des approches TD-MC-srDFT et SOPPA-srDFT présentée dans la Ref. [EF18] est commentée dans le chapitre C (voir le paragraphe C IV) où diverses applications des modèles srDFT et TD-srDFT sont présentées. Les résultats obtenus sont clairement encourageants. Plusieurs améliorations pourraient malgré tout être apportées au modèle SOPPA-srDFT. L'implémentation du noyau de courte portée complet, comprenant les contributions aux blocs orbitale-configuration liées aux doubles excitations mentionnées précédemment, est prévue. L'effet de ces contributions pourra par exemple être évalué en calculant les premiers états excités dans le chromophore du rétinol. Ces derniers ont en effet un caractère fortement doublement excité [EF18]. Il serait également intéressant de développer une approche hybride SOPPA-DFT à séparation de portée basée sur le modèle RSDHf. Nous travaillons actuellement dans ces directions.

## II Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles

### II.1 Motivation

Même si le modèle TD-MC-srDFT est une amélioration significative de la TD-DFT conventionnelle, notamment parce qu'il permet de décrire les excitations multiples, il conserve néanmoins les limitations des approches de type réponse linéaire, à savoir qu'il repose sur la fonction d'onde de l'état fondamental. Ceci devient problématique lorsque

L'on souhaite modéliser, par exemple, des intersections coniques. Lors de son séjour à Strasbourg en 2012, Mehboob Alam (doctorant à l'Université de Calcutta, Inde) a réalisé des calculs TD-MC-srDFT sur l'éthylène pyramidalisé [45] et, comme attendu pour un calcul standard TD-MCSCF, aucune intersection conique n'a été trouvée. Pour la reproduire, il est en effet nécessaire d'optimiser au niveau *state-average* MCSCF (SA-MCSCF) l'état fondamental et le premier état excité. Ces derniers sont alors décrits par un même jeu d'orbitales moyennées. Une limitation importante du modèle SA-MCSCF est le manque de corrélation dynamique. Il peut être comblé, par exemple, en théorie des perturbations multi-référence quasi-dégénérée. L'approche *state-average* CASPT2 (SA-CASPT2) est la plus connue. Une méthode *state-average* MC-srDFT serait donc une alternative intéressante au modèle SA-MCSCF puisque la corrélation dynamique de courte portée y serait décrite en DFT, permettant ainsi de s'affranchir d'un traitement *post-SA-MCSCF* de la corrélation.

Un tel modèle peut être formulé rigoureusement dans le cadre de la DFT pour les ensembles avec séparation de portée, comme l'ont montré récemment Pastorczak *et al.* [46] Même si l'idée est séduisante, son implémentation reste difficile car elle nécessite, en principe, le développement de fonctionnelles d'échange-corrélation de courte portée adaptées à l'ensemble considéré. Pour contourner cette difficulté, Pastorczak *et al.* [46] ont utilisé les fonctionnelles de courte de portée standard, qui décrivent l'état fondamental, et approché les énergies des états excités en utilisant les densités de chaque état et non la densité de l'ensemble, ce qui est discutable.

Le travail présenté dans la suite porte sur la formulation d'une connexion adiabatique généralisée pour les ensembles dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation exacte de l'ensemble est exprimée en fonction de l'énergie d'échange-corrélation de l'état fondamental. Ce formalisme pourrait être utilisé pour développer des fonctionnelles de courte portée approchées pour les ensembles.

## II.2 Connexion adiabatique généralisée pour les ensembles : exemple de la molécule d'hydrogène

Le principe variationnel de Rayleigh–Ritz implique, dans sa version la plus utilisée, une seule fonction d'onde d'essai normée  $\Psi$  et s'écrit :

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_1, \quad (\text{B.1})$$

où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien d'un système électronique quelconque et  $E_1$  désigne ici l'énergie de l'état fondamental exact  $\tilde{\Psi}_1$ . Theophilou [47] puis Gross, Oliveira et Kohn (GOK) [48] ont étendu ce principe variationnel aux ensembles. Dans le cas particulier d'un ensemble de deux états non dégénérés, il s'énonce de la manière suivante :

$$w_1 \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle + w_2 \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle \geq w_1 E_1 + w_2 E_2, \quad (\text{B.2})$$

où  $\{\Psi_1, \Psi_2\}$  est un jeu d'essai de fonctions d'onde orthonormées et  $E_2$  désigne l'énergie du premier état excité exact  $\tilde{\Psi}_2$  avec  $E_2 > E_1$ . Les poids  $w_1$  et  $w_2$  définissant l'ensemble sont tels que

$$w_1 \geq w_2 \geq 0. \quad (\text{B.3})$$

Une conséquence importante du principe variationnel de GOK est que l'énergie de l'ensemble ( $w_1 E_1 + w_2 E_2$  dans le cas de deux états) est une fonctionnelle de la densité de l'ensemble ( $w_1 n_{\tilde{\Psi}_1} + w_2 n_{\tilde{\Psi}_2}$  dans le cas de deux états). En se basant sur cette extension du théorème de Hohenberg–Kohn aux ensembles et par analogie avec la DFT-KS, Gross *et al.* [49] ont proposé une approche dite GOK-DFT dans laquelle la densité de l'ensemble est obtenue à partir d'un système auxiliaire sans interaction. L'énergie d'échange–corrélacion de l'ensemble est alors décrite par une fonctionnelle de la densité qui dépend des poids attribués à chaque état inclus dans l'ensemble. L'approche GOK-DFT permet en principe un calcul exact des énergies d'excitation, en dérivant par l'exemple l'énergie de l'ensemble par rapport aux poids. Elle n'a cependant été appliquée qu'au calcul d'états excités d'atomes et de petites molécules, et ce en raison

de l'absence de fonctionnelles d'échange–corrélation adaptées.

Peu de travaux ont été publiés sur le développement de fonctionnelles d'échange–corrélation pour les ensembles. Nagy [50] ainsi que Paragi *et al.* [51,52] ont par exemple proposé de construire de telles fonctionnelles à partir des fonctionnelles standard qui décrivent l'état fondamental. La dépendance aux poids était alors déterminée de manière semi-empirique, en reproduisant des énergies d'ensemble expérimentales.

Le travail présenté dans la Ref. [EF20] a pour objectif de rationaliser cette approche et de permettre un développement plus rigoureux des fonctionnelles d'échange–corrélation approchées pour les ensembles. Pour ce faire j'ai proposé un formalisme de connexion adiabatique généralisé pour les ensembles (GACE) dans lequel la densité de l'ensemble est maintenue fixe non seulement lorsque l'intensité de l'interaction  $\lambda$  varie de 0 à 1, mais également lorsque les poids définissant l'ensemble varient. Ce formalisme est présenté dans la Ref. [EF20] pour un ensemble de deux états non dégénérés mais il peut être en principe étendu à n'importe quel ensemble. J'ai ainsi obtenu, en intégrant par rapport au poids et à densité fixe, une relation exacte entre la fonctionnelle d'échange–corrélation de l'ensemble et celle décrivant l'état fondamental. J'ai également pu reformuler, en développant l'énergie de l'ensemble au second ordre par rapport au poids, la condition exacte de Levy [53] sur la fonctionnelle. Dans le cadre du stage de M2 d'Odile Franck, nous avons construit analytiquement une GACE pour  $H_2$  en base minimale et ainsi proposé une fonctionnelle approchée simple pour les ensembles. Des résultats encourageants ont été obtenus avec une grande base pour le calcul de la première énergie d'excitation  $^1\Sigma_g^+$  dans la molécule d'hydrogène étirée. Enfin, en considérant une GACE non linéaire basée sur la séparation de portée de la répulsion électronique, j'ai pu relier de manière exacte la fonctionnelle d'échange–corrélation de courte portée pour l'ensemble à celle décrivant l'état fondamental. Par analogie avec la GACE linéaire évoquée précédemment et le travail de Toulouse *et al.* [17] sur les fonctionnelles de courte portée pour l'état fondamental, il serait intéressant de développer la fonctionnelle de l'ensemble en série de Taylor par rapport au poids et au paramètre

de séparation de portée  $\mu$ , et ce afin de proposer des fonctionnelles approchées. Je travaille actuellement dans cette direction.



# C Applications

Ce chapitre porte sur les études de calibration des méthodes hybrides WFT-DFT à séparation de portée présentées dans les chapitres A et B, et implémentées dans une version de développement du logiciel DALTON [1]. Les calculs de structure de composés d'actinides et de dimères de métaux de transition seront tout d'abord présentés dans les paragraphes C I et C II, respectivement. La modélisation de l'attraction métal-métal sera ensuite abordée dans le paragraphe C III. La description des états électroniques à transfert de charge ainsi que des états doublement excités sera enfin discutée dans le paragraphe C IV.

## I Structure de composés d'actinides

Le travail présenté dans ce paragraphe porte sur l'application de la méthode MC-srDFT au calcul de structure des composés d'actinide isoélectroniques  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{PaO}_2^+$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UN}_2$ ,  $\text{CUO}$  et  $\text{NpO}_2^{3+}$ . Il a été réalisé en collaboration avec Hans Jørgen Aa. Jensen, ainsi que Florent Réal et Pernilla Wåhlin qui étaient respectivement *post*-doctorant et doctorante dans le groupe d'Ulf Wahlgren (Stockholm, Suède). Il a donné lieu à la publication de la Ref. [EF10]. L'objectif était tout d'abord de vérifier si la valeur "optimale"  $\mu_{\text{opt}} = 0.4$  du paramètre de séparation de portée (voir le paragraphe II.1) restait valable pour les éléments lourds. Nous avons pour ce faire considéré les composés de thorium, de protactinium et d'uranium dans lesquels la corrélation statique n'est pas significative. Les calculs ont été réalisés avec des potentiels effectifs de

coeur relativistes (RECPs) et en tous électrons en utilisant l'hamiltonien de Douglas–Kroll–Hess au second ordre. Deux fonctionnelles de courte portée, l'une locale (srLDA), l'autre semi-locale (srPBE), ont été testées. En suivant la même approche que dans la Ref. [EF8], nous avons obtenu  $\mu_{\text{opt}} = 0.3$  en notant malgré tout que la valeur  $\mu = 0.4$  restait acceptable puisque, dans ce cas, la corrélation dynamique est essentiellement décrite par la fonctionnelle de corrélation de courte portée. La méthode MC-srDFT ( $\mu = 0.3$ ) a ensuite été appliquée au calcul des géométries d'équilibre. Ces dernières sont en bon accord avec les résultats WFT et DFT standard et très similaires aux géométries HF-srDFT ( $\mu = 0.3$ ), comme attendu.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés au neptunyle (VII)  $\text{NpO}_2^{3+}$  pour lequel les effets de corrélation statique commencent à se manifester en raison de la charge importante du noyau qui rend ce dernier "gourmand" en électrons  $f$  [54]. C'est un système intéressant car toutes les méthodes DFT standard donnent une géométrie coudée à l'équilibre alors que pour les méthodes WFT, y compris HF, la molécule est linéaire. Ce "problème de coudage" a pu être analysé à l'aide des méthodes HF-srDFT et MC-srDFT en faisant varier le paramètre de séparation de portée  $\mu$ . L'espace actif utilisé pour le calcul MC-srDFT correspond à 12 électrons distribués dans 12 orbitales. Nous avons tout d'abord constaté qu'en partant de  $\mu = 0$  (LDA standard), la linéarité de la molécule est obtenue à partir de  $\mu = 0.45$  au niveau HF-srLDA. Pour cette valeur, la courbe de potentiel est extrêmement plate autour de  $180^\circ$ . Il est intéressant de préciser que, pour l'uranyle (VI)  $\text{UO}_2^{2+}$ , la géométrie d'équilibre est linéaire en LDA tout comme en MCSCF mais la fréquence de vibration est sous-estimée et la courbe de potentiel relativement plate autour de  $180^\circ$ . L'introduction d'échange exact dans l'énergie permet d'augmenter la fréquence de vibration et, pour  $\text{NpO}_2^{3+}$ , de favoriser la structure linéaire. Une bonne description de l'énergie d'échange est donc importante ici. Nous avons ensuite observé, au niveau MC-srLDA, que la linéarité n'est obtenue qu'à partir de  $\mu = 0.60$ . Par conséquent, pour  $0.45 \leq \mu \leq 0.6$ , le traitement MCSCF de longue portée favorise le coudage alors que la géométrie HF-srLDA est linéaire.

MCSCF est donc ici, dans le formalisme à séparation de portée, moins précis que HF. Les mêmes conclusions sont obtenues avec la fonctionnelle srPBE. La mauvaise description, par les fonctionnelles de courte portée utilisées, du couplage entre corrélation de longue et courte portée pourrait expliquer ce résultat inattendu. En résumé, l'approche MC-srDFT ne résout pas le "problème de coupage" du neptunyle (VII) en DFT. Elle permet en revanche une analyse détaillée du rôle joué par les fonctionnelles d'échange et de corrélation dans le coupage, et permet ainsi d'entrevoir des améliorations possibles. L'approche MC-srOEP introduite au paragraphe A III serait une alternative intéressante au modèle MC-srDFT pour ce type de problèmes.

## II Structure de dimères de métaux de transition

Le travail présenté dans ce paragraphe a été réalisé dans le cadre de la thèse de David Sulzer que j'ai co-encadrée. Il porte sur l'application des approches MP2-srDFT, NEVPT2-srDFT et RSDHf aux dimères de métaux de transition  $\text{Mn}_2$ ,  $\text{Cr}_2$  et  $\text{Zn}_2$ . La fonctionnelle de courte portée locale de Toulouse *et al.* [12] ainsi que la fonctionnelle semi-locale de Goll *et al.* [28] ont été utilisées. Les effets relativistes ont été décrits à l'aide de l'hamiltonien de Douglas–Kroll–Hess. Des bases ANO-RCC [55] contractées [7s6p4d3f2g] de qualité quadruple  $\zeta$  ont été utilisées pour les trois dimères. Pour  $\text{Zn}_2$  une base plus large [9s8p7d5f1g] que l'on appellera simplement ANO-RCC-L a également été testée et les erreurs de superposition de base (BSSE) corrigées par la méthode des contreponds. L'état fondamental des trois dimères a été décrit comme un état  $^1\Sigma_g^+$ . Les espaces actifs employés dans les calculs MCSCF et MC-srDFT sont (i) 14 électrons dans 12 orbitales (4s3d) pour  $\text{Mn}_2$  [56] (ii) 12 électrons dans 12 orbitales (4s3d) pour  $\text{Cr}_2$  [57] et (iii) 4 électrons dans 10 orbitales (4s4p5s) pour  $\text{Zn}_2$  [58]. La version fortement contractée des méthodes NEVPT2 et NEVPT2-srDFT a été utilisée. Un article est actuellement en cours de rédaction. Les conclusions importantes de ce travail sont présentées dans la suite.

## II.1 Le dimère de manganèse

Le dimère de manganèse est un système de van der Waals difficile à décrire tant en WFT qu'en DFT en raison de son caractère fortement multi-configurationnel. Pour rappel la configuration électronique fondamentale du manganèse est  $3d^54s^2$ . Angeli *et al.* [56] ont montré par des calculs NEVPT2 et NEVPT3 que l'état fondamental du dimère est un état  $^1\Sigma_g^+$  qui redonne les deux états fondamentaux  $^6S+^6S$  atomiques dans la limite de dissociation et pour lequel la distance de liaison à l'équilibre est de l'ordre de 3.7–3.8 Å et l'énergie d'interaction à l'équilibre de l'ordre de 2.6–2.9  $mE_h$ . Les courbes d'énergie d'interaction obtenues avec les méthodes à séparation de portée multi-référence sont présentées dans la Fig. C.1. Pour la valeur usuelle du paramètre de séparation de portée  $\mu = 0.4$ , la courbe NEVPT2-srDFT est beaucoup plus proche de la courbe DFT, qui est fortement attractive ( $R_e \approx 1.6$  Å), que de celle obtenue en NEVPT2. L'énergie d'interaction est moins surestimée mais la distance d'équilibre n'est pas améliorée. Il est important de préciser que l'erreur ne vient pas du traitement NEVPT2 de longue portée, qui modifie relativement peu l'énergie d'interaction, mais du calcul MC-srDFT. Notons enfin qu'en augmentant le paramètre  $\mu$  la courbe NEVPT2-srDFT doit tendre vers la courbe NEVPT2. Il est remarquable que, pour une valeur aussi grande que  $\mu = 4.0$ , l'énergie d'interaction NEVPT2-srDFT n'ait pas encore convergé, comme le montre la Fig. C.1. En effet, le puit peu profond de la courbe NEVPT2 standard n'est pas correctement reproduit à  $\mu = 4.0$ . Afin d'interpréter ces résultats, il est nécessaire d'analyser la fonction d'onde MC-srDFT. Les nombres d'occupation des orbitales naturelles MC-srLDA sont présentés dans le tableau C.1. À la distance d'équilibre  $R = 3.6$  Å, on observe que, pour  $\mu = 0.4$ , la structure électronique n'est pas correctement décrite. En effet, les orbitales liantes sont plus occupées que les anti-liantes ce qui conduit à un ordre de liaison effectif de 1.29. Ceci explique le caractère fortement attractif des méthodes MC-srDFT ( $\mu = 0.4$ ). Dans la limite de dissociation, les configurations atomiques  $3d^64s^1$ , qui sont des configurations excitées en MCSCF pur, sont obtenues pour l'état fondamental MC-srLDA ( $\mu = 0.4$ ).

L'erreur sur les énergies d'interaction est donc essentiellement due à une mauvaise description de la fonction d'onde et donc au potentiel d'échange–corrélacion de courte portée local ou semi-local que nous utilisons. Pour  $\mu = 4.0$ , la structure électronique est correctement décrite à l'équilibre et dans la limite de dissociation. En faisant varier  $\mu$  de 0.4 à 4.0 pour une distance d'équilibre fixe  $R = 3.6 \text{ \AA}$ , nous avons constaté un changement de configuration pour l'état fondamental à  $\mu = 1.3$ . Pour cette valeur du paramètre de séparation de portée, il existe en effet deux fonctions d'onde MC-srDFT dégénérées. L'une, notée  $1.3^-$  dans le tableau C.1, redonne la configuration atomique excitée  $3d^6 4s^1$  dans la limite de dissociation, et l'autre, notée  $1.3^+$ , correspond à la configuration atomique correcte  $3d^5 4s^2$  à l'équilibre et dans la limite de dissociation. En conclusion, l'approche NEVPT2-srDFT ne permet pas de décrire correctement  $\text{Mn}_2$  dans son état fondamental lorsque des fonctionnelles de courte portée locales ou semi-locales sont utilisées. L'erreur vient essentiellement du potentiel de courte portée qui ne permet pas d'obtenir la bonne structure électronique. L'approche MC-srOEP présentée au paragraphe A III, complétée par un calcul NEVPT2 de longue portée serait, de ce point de vue, une alternative intéressante au calcul NEVPT2-srDFT.

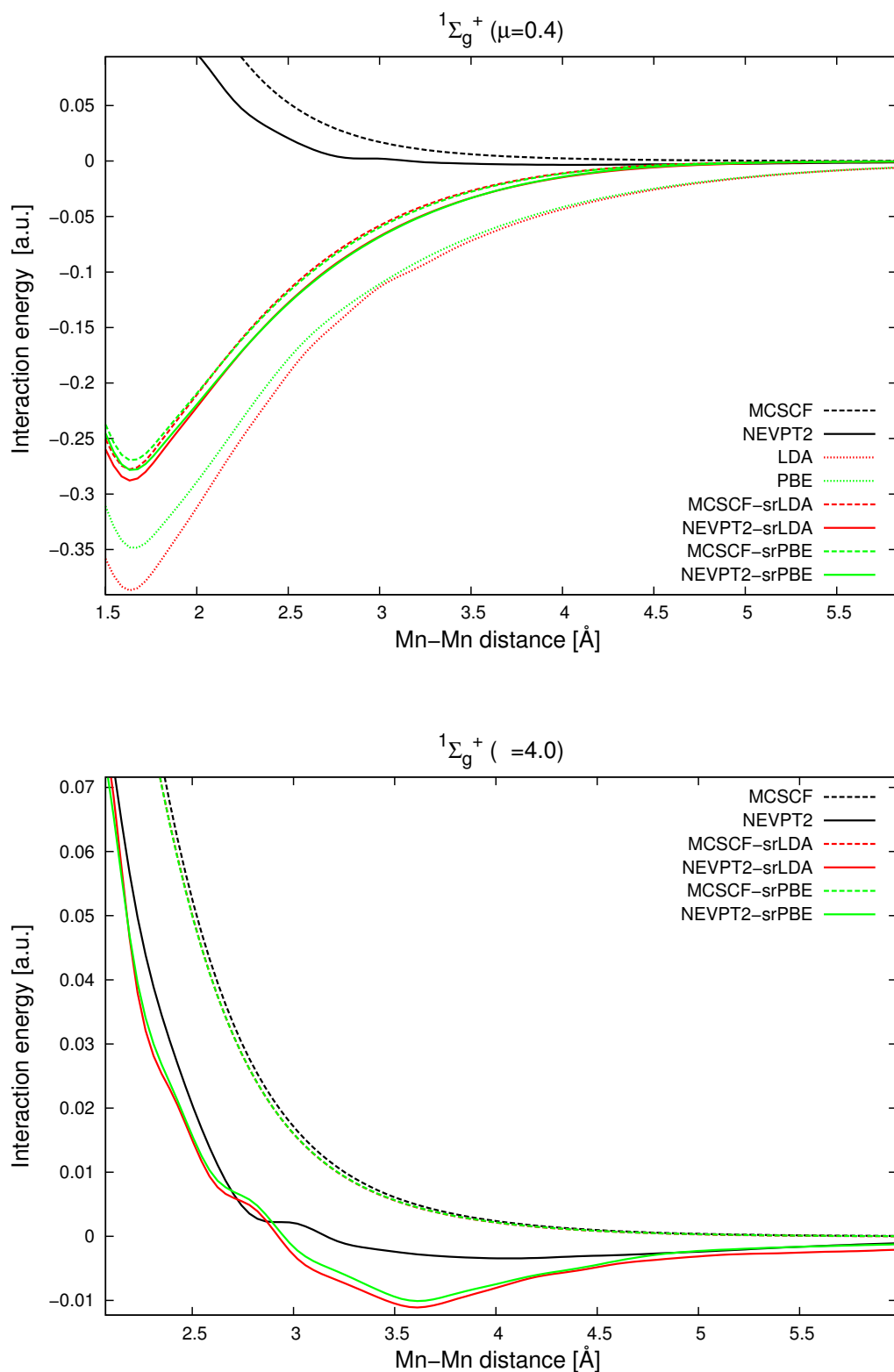


FIGURE C.1 – Énergies d'interaction de  $Mn_2$  obtenues avec les méthodes à séparation de portée MC-srDFT et NEVPT2-srDFT pour  $\mu = 0.4$  et  $\mu = 4.0$ . Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec les méthodes standard MCSCF et NEVPT2 (limites  $\mu \rightarrow +\infty$ ) ainsi que les approches restricted Kohn–Sham LDA et PBE (limites  $\mu = 0$ ).

TABLE C.1 – Nombres d’occupation des orbitales naturelles MC-srLDA de  $\text{Mn}_2$  calculés pour  $\mu = 0.4, 1.3$  et  $4.0$  ainsi que pour un calcul MCSCF standard (limite  $\mu \rightarrow +\infty$ ). Les résultats obtenus pour une distance de liaison de  $3.6 \text{ \AA}$  et dans la limite de dissociation sont donnés sous la forme  $\dots/\dots$ ; les deux solutions "1.3<sup>-</sup>" et "1.3<sup>+</sup>" sont dégénérées au niveau MC-srLDA lorsque la distance de liaison vaut  $3.6 \text{ \AA}$ .

$\mu$	0.4	1.3 <sup>-</sup>	1.3 <sup>+</sup>	4.0	$+\infty$
$4s_\sigma$	1.80/1.00	1.57/1.00	2.00/2.00	2.00/2.00	2.00/2.00
$3d_{\sigma z^2}$	1.36/1.20	1.21/1.20	1.02/1.00	1.02/1.00	1.00/1.00
$3d_{\delta(x^2-y^2)}$	1.25/1.20	1.20/1.20	1.00/1.00	1.00/1.00	1.00/1.00
$3d_{\pi_x}$	1.32/1.20	1.23/1.20	1.01/1.00	1.01/1.00	1.00/1.00
$3d_{\pi_y}$	1.32/1.20	1.23/1.20	1.01/1.00	1.01/1.00	1.00/1.00
$3d_{\delta_{xy}}$	1.25/1.20	1.20/1.20	1.00/1.00	1.00/1.00	1.00/1.00
$4s_\sigma^*$	0.21/1.00	0.43/1.00	2.00/2.00	2.00/2.00	2.00/2.00
$3d_{\sigma z^2}^*$	1.16/1.20	1.17/1.20	0.98/1.00	0.98/1.00	1.00/1.00
$3d_{\delta(x^2-y^2)}^*$	1.14/1.20	1.19/1.20	1.00/1.00	1.00/1.00	1.00/1.00
$3d_{\pi_x}^*$	1.03/1.20	1.19/1.20	0.99/1.00	0.99/1.00	1.00/1.00
$3d_{\pi_y}^*$	1.04/1.20	1.19/1.20	0.99/1.00	0.99/1.00	1.00/1.00
$3d_{\delta_{xy}}^*$	1.14/1.20	1.19/1.20	1.00/1.00	1.00/1.00	1.00/1.00

## II.2 Le dimère de chrome

Le dimère de chrome est un autre exemple de systèmes difficiles à décrire tant en WFT qu’en DFT [59], notamment en raison de la nature complexe de la liaison chimique Cr–Cr qui implique des interactions  $4s-4s$  et  $3d-3d$ . Pour rappel la configuration électronique fondamentale du chrome est  $3d^5 4s^1$ . L’état fondamental du dimère a été identifié expérimentalement comme étant un état  $^1\Sigma_g^+$  avec une distance d’équilibre  $R_e = 1.68 \text{ \AA}$  et une énergie de liaison de l’ordre de  $D_e = 0.054-0.058 E_h$ . Un des avantages de la NEVPT2 pour ce type de systèmes, par rapport à l’approche

standard CASPT2, est l'absence d'états intrus dans le développement perturbatif de l'énergie [25]. La méthode MC-srDFT est *a priori* une alternative intéressante à la NEVPT2 puisqu'elle décrit à la fois la corrélation statique et la corrélation dynamique de courte portée au niveau SCF. Les courbes d'énergie d'interaction MC-srDFT et NEVPT2-srDFT sont présentées dans la Fig. C.2. On constate tout d'abord que, pour la valeur usuelle  $\mu = 0.4$ , les résultats MC-srDFT et NEVPT2-srDFT sont très proches ce qui était attendu puisque la corrélation dynamique de longue portée n'est pas significative dans  $\text{Cr}_2$ . La fonctionnelle srPBE améliore peu les résultats srLDA. On note également que, comme pour  $\text{Mn}_2$ , la courbe NEVPT2-srDFT est plus proche de celle obtenue en DFT que de celle calculée en NEVPT2. Pour  $\mu = 2.0$ , le double puit obtenu en NEVPT2 est reproduit au niveau MC-srDFT mais le traitement de longue portée NEVPT2, qui rajoute une part importante de corrélation dynamique compte tenu de la valeur relativement grande de  $\mu$ , fait disparaître le second puit et surestime l'énergie de liaison. Afin d'interpréter ces résultats, nous avons analysé la fonction d'onde MC-srLDA ( $\mu = 0.4$ ). Les nombres d'occupation des orbitales naturelles sont présentés dans le tableau C.2. À la distance d'équilibre expérimentale  $R = 1.68 \text{ \AA}$ , la structure électronique est qualitativement correcte, ce qui n'était pas le cas pour  $\text{Mn}_2$ . La fonction d'onde MC-srLDA est quasi-monodéterminantale, contrairement à celle obtenue en MCSCF, donnant ainsi un ordre de liaison effectif 5.63 plus proche de 6 que l'ordre obtenu en MCSCF (4.53). Pour  $R = 3.0 \text{ \AA}$ , l'ordre de liaison diminue (3.8) mais pas autant qu'en MCSCF (0.9) où la "liaison"  $3d-3d$  est déjà rompue et la "liaison"  $4s-4s$  étirée. On note enfin que, dans la limite de dissociation, les configurations atomiques excitées  $3d^4 4s^2$  contaminent la fonction d'onde MC-srLDA ( $\mu = 0.4$ ). Dans un calcul MCSCF standard les configurations atomiques fondamentales  $3d^5 4s^1$  sont correctement reproduites. En conclusion, l'approche MC-srDFT surestime nettement l'énergie d'interaction de  $\text{Cr}_2$  à l'équilibre. De plus, elle ne permet pas de décrire le double puit caractéristique de la rupture successive des "liaisons"  $3d-3d$  puis  $4s-4s$ . Comme pour  $\text{Mn}_2$ , ces erreurs sont liées à la mauvaise description de la structure électronique



et donc au potentiel d'échange–corrélacion de courte portée local ou semi-local utilisé. L'approche MC-srOEP sera une alternative intéressante au MC-srDFT également pour ce système.

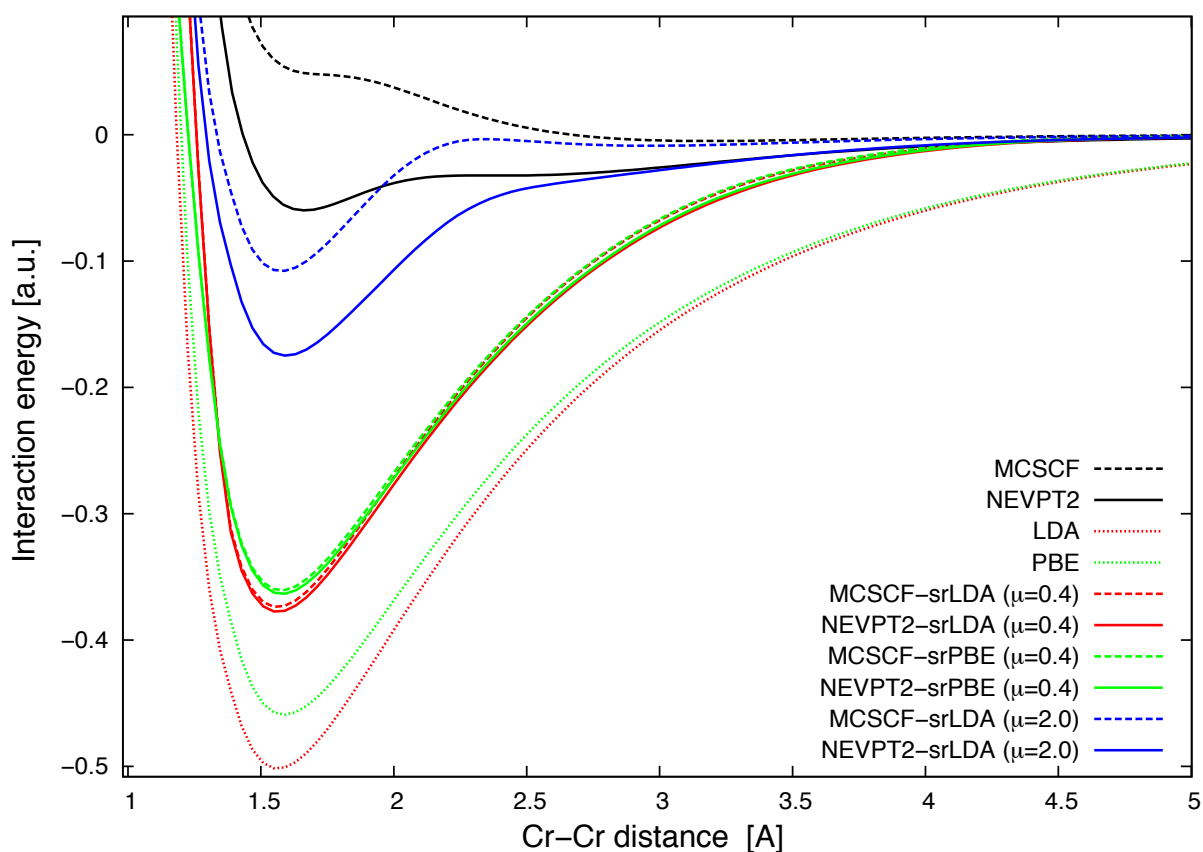


FIGURE C.2 – Énergies d'interaction de  $\text{Cr}_2$  obtenues avec les méthodes à séparation de portée MC-srDFT et NEVPT2-srDFT pour  $\mu = 0.4$  et  $\mu = 2.0$ . Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec les méthodes standard MCSCF et NEVPT2 (limites  $\mu \rightarrow +\infty$ ) ainsi que les approches restricted Kohn–Sham LDA et PBE (limites  $\mu = 0$ ).

TABLE C.2 – Nombres d’occupation des orbitales naturelles MC-srLDA ( $\mu = 0.4$ ) de  $\text{Cr}_2$  obtenus pour des distances de liaison égales à 1.68 et 3.0 Å ainsi que dans la limite de dissociation. Les résultats sont comparés à ceux obtenus au niveau MCSCF standard (limite  $\mu \rightarrow +\infty$ ).

Cr-Cr (Å)	1.68		3.0		$+\infty$	
$\mu$	0.4	$+\infty$	0.4	$+\infty$	0.4	$+\infty$
$4s_\sigma$	1.96	1.90	1.91	1.65	1.29	1.0
$3d_{\sigma z^2}$	1.94	1.78	1.62	1.07	0.94	1.0
$3d_{\delta(x^2-y^2)}$	1.91	1.60	1.51	1.01	0.94	1.0
$3d_{\pi_x}$	1.95	1.82	1.63	1.07	0.94	1.0
$3d_{\pi_y}$	1.95	1.82	1.63	1.07	0.94	1.0
$3d_{\delta_{xy}}$	1.91	1.60	1.51	1.02	0.94	1.0
$4s_\sigma^*$	0.041	0.10	0.098	0.35	1.29	1.0
$3d_{\sigma z^2}^*$	0.060	0.21	0.41	0.93	0.94	1.0
$3d_{\delta(x^2-y^2)}^*$	0.085	0.39	0.47	0.98	0.94	1.0
$3d_{\pi_x}^*$	0.046	0.18	0.37	0.93	0.94	1.0
$3d_{\pi_y}^*$	0.046	0.18	0.37	0.93	0.94	1.0
$3d_{\delta_{xy}}^*$	0.085	0.40	0.47	0.98	0.94	1.0

### II.3 Le dimère de zinc

Pahl *et al.* [60] ont récemment obtenu des valeurs précises de la distance d’équilibre ( $R_e = 3.826$  Å) et de l’énergie d’interaction à l’équilibre ( $D_e = 1.03$  m $E_h$ ) de  $\text{Zn}_2$  en réalisant des calculs CCSD(T) extrapolés dans la limite de base complète avec correction des triples excitations et du couplage spin-orbite obtenu au niveau quatre-composantes. Il apparaît dans la Fig. C.3 que MP2 surestime l’énergie d’interaction. L’erreur augmente avec la taille de la base. À l’inverse CCSD(T) et NEVPT2 sous-estiment l’interaction entre les deux atomes de zinc. Les résultats MP2 obtenus dans la plus grande base

ANO-RCC-L indiquent clairement que nos calculs CCSD(T) et NEVPT2 ne sont pas convergés par rapport à la base et gagneraient en précision en utilisant des bases plus grandes. L'approche MP2-srLDA est elle nettement moins sensible à l'élargissement de la base et, dans la base ANO-RCC-L, donne une énergie d'interaction plus précise que MP2. Elle surestime en revanche de manière significative la distance de liaison. RSDHf améliore nettement les résultats MP2-srLDA. Notons que, pour les approches MP2-srDFT et NEVPT2-srDFT, l'approximation semi-locale de courte portée (srPBE) donne de moins bons résultats que l'approximation locale (srLDA). De plus, les énergies d'interaction MP2-srDFT et NEVPT2-srDFT sont très proches, ce qui contraste avec les résultats obtenus par les méthodes standard MP2 et NEVPT2, qui eux sont très différents. L'utilisation d'une fonction d'onde non-perturbée MCSCF au lieu du déterminant HF a clairement un effet sur le développement perturbatif de l'énergie à l'ordre deux. Ce n'est en revanche pas le cas dès lors que l'on décrit la corrélation dynamique de courte portée en DFT. Il est d'ailleurs intéressant de comparer les méthodes HF et HF-srDFT, qui sont toutes deux répulsives, aux méthodes MCSCF, MC-srLDA et MC-srPBE qui sont liantes et pour lesquelles les distances de liaison sont respectivement 5.66 Å, 3.9 Å et 3.8 Å. Les distances de liaison NEVPT2, NEVPT2-srLDA et NEVPT2-srPBE sont respectivement 4.3 Å, 3.4 Å et 3.3 Å. Les résultats MC-srDFT confirment que la liaison entre les deux atomes de zinc est partiellement covalente, comme l'avait déjà montré Yu et Dolg [61] au niveau MCSCF standard. De plus, en décrivant la corrélation dynamique de courte portée en DFT, le modèle MC-srDFT est nettement plus liant que le MCSCF. La dispersion, qui est décrite en théorie des perturbations, contribue également à la liaison. En conclusion, les effets de corrélation de longue et courte portée jouent tous deux un rôle important dans  $Zn_2$ . Lorsque la corrélation dynamique de courte portée est décrite en DFT, le traitement NEVPT2 de longue portée n'apporte pas d'amélioration notable par rapport à un calcul MP2 de longue portée.

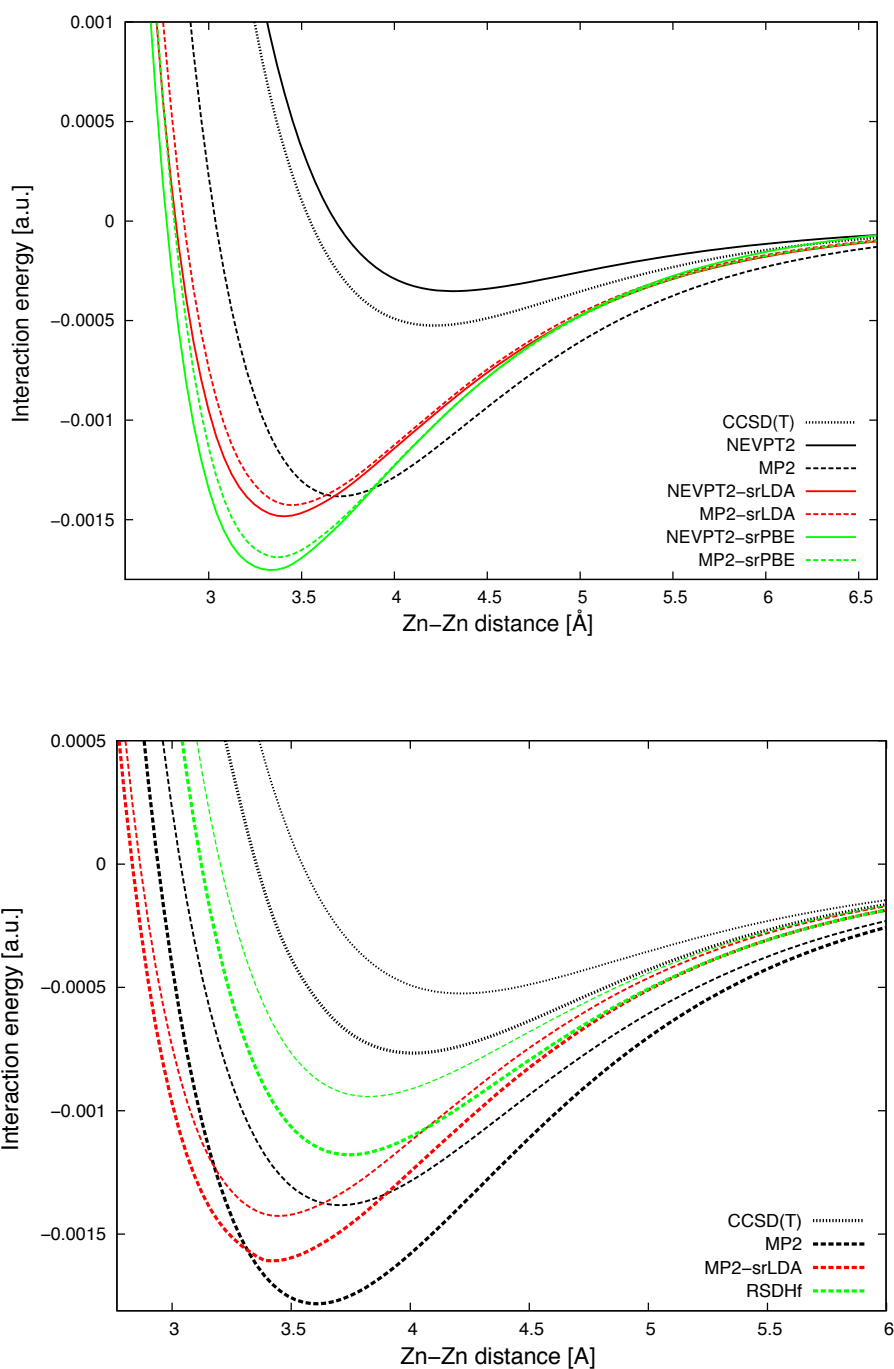


FIGURE C.3 – Énergies d'interaction de  $Zn_2$  corrigées de la BSSE et obtenues en fonction de la distance de liaison avec les méthodes à séparation de portée MP2-srDFT et NEVPT2-srDFT ( $\mu = 0.4$ ) ainsi que les méthodes standard MP2, NEVPT2 et CCSD(T) dans la base ANO-RCC (figure du haut). La figure du bas illustre l'effet de la base. Les courbes fines et épaisses sont obtenues dans les bases ANO-RCC et ANO-RCC-L, respectivement. Les résultats RSDHf sont également tracés.

### III Modélisation de la métallophilie

Le travail discuté dans ce paragraphe a été réalisé en collaboration avec Mehboob Alam qui est doctorant à l'Université de Calcutta (Inde) et que j'ai encadré lors de ses séjours à Strasbourg. Nous nous sommes intéressés à la description de l'attraction métallophilique dans les complexes  $S(MPH_3)_2$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ) à l'aide des approches MP2-srDFT et NEVPT2-srDFT. Les résultats sont présentés dans la Ref. [EF14]. Ce projet avait plusieurs motivations. Nous sommes partis du constat que la méthode MP2 standard n'est pas toujours adaptée à la modélisation de l'interaction métal-métal [62] mais qu'en la combinant à la DFT par séparation de portée, il est possible de décrire correctement l'aurophilie [29]. De plus, Riedel *et al.* [63] ont observé dans leurs calculs CCSD(T) que les amplitudes  $T_1$  augmentaient dans les complexes  $S(MPH_3)_2$  lorsque l'on remplace l'or par de l'argent puis par du cuivre. Il nous semblait ainsi pertinent d'appliquer la méthode NEVPT2-srDFT et de comparer aux résultats MP2-srDFT. Les approximations de courte portée locale (srLDA) et semi-locale (srPBE) ont été testées et le choix du paramètre de séparation de portée  $\mu$  a été discuté.

La valeur usuelle  $\mu = 0.4$  ne permet pas de séparer strictement les contributions ioniques et dispersives à l'interaction métal-métal des effets de corrélation à plus courte portée (trou de Coulomb). Le calcul des angles  $\angle M-S-M$  à l'équilibre montre néanmoins que la méthode MP2-srDFT ( $\mu = 0.4$ ) est capable de décrire les interactions métallophiliques, améliorant ainsi non seulement la DFT standard mais également la méthode MP2 grâce au traitement de la corrélation électronique "intramoléculaire" par la fonctionnelle de courte portée. À noter que la variation de l'énergie de corrélation de longue portée MP2-srDFT en fonction de l'angle de liaison est similaire à celle obtenue par Riedel *et al.* [63] en sommant les contributions ioniques et dispersives issues de calculs MP2 et CCSD en base d'orbitales localisées. Les calculs NEVPT2-srDFT donnent des résultats très similaires. Les courbes d'énergie de corrélation de longue portée NEVPT2-srDFT et MP2-srDFT tracées en fonction de l'angle de liaison sont en fait parallèles de sorte que les angles NEVPT2-srDFT et MP2-srDFT à l'équilibre

sont identiques. On note malgré tout que l'écart entre les courbes est plus marqué pour le cuivre que pour l'argent, et qu'il est très faible pour l'or. Même s'il est difficile de relier cette observation à celle de Riedel *et al.* [63] concernant le diagnostique  $T_1$ , elle indique qu'une approche multi-référence à séparation de portée telle que NEVPT2-srDFT est pertinente pour la modélisation de la métallophilie.

## IV Modélisation des états excités à transfert de charge et des excitations doubles

Le travail discuté dans la suite est une étude de calibration des méthodes TD-MC-srDFT et SOPPA-srDFT qui ont été introduites aux paragraphes B I.1 et B I.2. Les calculs ont été réalisés par Erik D. Hedegård et Frank Heiden, tous deux étudiants (doctorant et stagiaire en master, respectivement) dans le groupe de Hans Jørgen Aa. Jensen et en collaboration avec Stefan Knecht, alors *post*-doctorant dans le même groupe. J'ai participé à l'analyse des résultats et à l'encadrement d'Erik D. Hedegård pour la rédaction de l'article (voir la Ref. [EF18]). Le premier objectif de ce travail était d'évaluer la performance des méthodes TD-srDFT dans le calcul des états à transfert de charge. Pour ce faire nous nous sommes basés sur l'étude de calibration de la fonctionnelle hybride CAM-B3LYP réalisée par Peach *et al.* [64] En sélectionnant plusieurs molécules parmi celles étudiées dans la Ref. [64], notamment des di- et tripeptides, nous avons étudié au total 24 excitations singulet dont 10 sont locales et 14 sont à transfert de charge. Les calculs TD-MC-srDFT ont été réalisés en fixant la valeur du paramètre de séparation de portée  $\mu$  à 0.4 (voir paragraphe A II.1). La fonctionnelle de courte portée semi-locale de Goll, Werner et Stoll [28] a été utilisée. Même si TD-CAM-B3LYP reste en moyenne la méthode la plus précise pour les excitations considérées, l'approche TD-MC-srDFT permet une bonne description à la fois des excitations locales et des excitations à transfert de charge. Il est intéressant de noter que

la corrélation électronique de longue portée, qui est décrite au niveau MCSCF, a un effet significatif sur les énergies d'excitation (-0.81 eV et +0.5 eV pour, respectivement, des excitations locales et à transfert de charge dans un dipeptide par exemple). Cet effet n'est en fait jamais quantifié dans les fonctionnelles hybrides telles que B3LYP ou CAM-B3LYP puisque ces dernières décrivent la totalité de l'énergie de corrélation en DFT. À noter également que l'espace actif en TD-MC-srDFT peut être réduit de manière significative par rapport à celui utilisé dans un calcul TD-MCSCF standard, du fait de la description en DFT de la corrélation dynamique à courte portée.

Nous avons également testé sur quelques molécules l'approche mono-référence SOPPA-srDFT introduite au paragraphe B I.2. Alors que la méthode standard SOPPA sous-estime systématiquement les énergies d'excitation considérées, la méthode hybride SOPPA-srDFT donne généralement de bons résultats, parfois meilleurs que TD-MC-srDFT. SOPPA-srDFT est donc une alternative intéressante au modèle TD-MC-srDFT lorsque, comme dans cette étude, les effets de corrélation statique ne sont pas significatifs.

Un second aspect de ce travail concerne la modélisation des excitations multiples. Le chromophore du rétinol auquel nous avons appliqué la méthode TD-MC-srDFT est un système pour lequel la TD-DFT standard n'est pas adaptée, non seulement en raison des effets de corrélation statique importants dans l'état fondamental, mais également en raison du caractère fortement doublement excité des premiers états excités  $S_1$  et  $S_2$ . Ce dernier, qui n'apparaît pas dans le spectre TD-DFT standard du fait de l'approximation adiabatique, est d'ailleurs presque assimilable à une double excitation. Le modèle TD-MC-srDFT décrit relativement bien les deux états, et ce en utilisant un espace actif réduit (6 électrons dans 6 orbitales). Le premier a une force d'oscillateur nettement supérieure à celle du second ce qui est en accord avec l'expérience et les travaux théoriques antérieurs. La suite naturelle de ce travail est l'application des méthodes TD-MC-srDFT et SOPPA-srDFT au calcul de transitions singulet  $\rightarrow$  triplet. Il faudra, pour ce faire, implémenter la polarisation de spin dans le noyau de courte

portée (voir Eq. (40) de la Ref. [EF15] et la Ref. [42]).



# D Projet de recherche

## Théories de la fonctionnelle de la densité multi-configurationnelles pour les états excités

### *Introduction*

L'objectif de ce projet de recherche est de développer de nouvelles méthodes numériques destinées au calcul des spectres d'absorption moléculaires et à la modélisation de processus photochimiques. Ce travail comporte la dérivation formelle de nouveaux modèles de chimie quantique, leur programmation ainsi que leur calibration. Les méthodes standard pour le calcul des propriétés moléculaires dans l'état fondamental reposent soit sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans laquelle l'énergie s'exprime sous la forme d'une fonctionnelle de la densité électronique, soit en théorie dite de la fonction d'onde (WFT), où l'énergie est calculée en résolvant l'équation de Schrödinger pour les électrons. Les propriétés dans les états excités peuvent être décrites, en DFT ou en WFT, *via* la théorie de la réponse linéaire et non-linéaire dépendante du temps (TD). Les deux approches sont en principe exactes mais, en pratique, des formulations approchées doivent être utilisées. Il est important de noter qu'aucun des modèles (TD) DFT et WFT standard n'est actuellement satisfaisant pour le calcul des propriétés moléculaires. En effet la DFT et la WFT ont toutes deux des avantages et des inconvénients en termes de coût de calcul et de précision. Il est,

de ce point de vue, intéressant de combiner le meilleur de chaque approche. Le développement de méthodes hybrides WFT-DFT est au coeur de ce projet. Un aspect important est la description de la corrélation statique qui rend la fonction d'onde électronique fortement multi-configurationnelle. Ce type de corrélation électronique, qui se manifeste par exemple lorsqu'une liaison chimique est étirée, n'est pas décrite de manière adéquate en DFT standard. La version multi-configurationnelle de l'approximation Hartree-Fock, que l'on appelle *Multi-Configurational Self-Consistent Field method* (MCSCF), permet en revanche de décrire la corrélation statique en WFT [65]. Un traitement *post*-MCSCF, par exemple au niveau *Complete Active Space second-order perturbation theory* (CASPT2) [65], est alors nécessaire pour modéliser la corrélation électronique à courte portée (trou de Coulomb) qui est, d'autre part, généralement bien décrite en DFT.

Il y a clairement un intérêt à combiner la DFT avec le MCSCF afin de développer de nouveaux outils de calcul, pour la spectroscopie et la photochimie, qui soient au moins aussi précis que le CASPT2, mais dont le coût de calcul est beaucoup plus faible, de manière à pouvoir les appliquer à des systèmes moléculaires de grande taille. Même si l'idée est séduisante, peu de groupes travaillent actuellement dans cette direction. C'est en effet une tâche difficile ne serait-ce qu'au niveau formel. En effet, la corrélation statique, que nous souhaitons décrire au niveau MCSCF, est une notion floue pour laquelle il n'y a pas de définition mathématique claire. Dans un calcul MCSCF standard, l'utilisateur choisit les orbitales moléculaires actives, en utilisant son intuition chimique, de sorte que l'espace actif qui doit contenir toutes les configurations dominantes dans la fonction d'onde, dépend du système moléculaire considéré. Il est par conséquent impossible de définir une fonctionnelle de la densité universelle pour l'énergie de corrélation qui complète une énergie MCSCF donnée. Le développement de fonctionnelles dépendantes de l'espace actif est complexe car il nécessite de résoudre le problème de double comptage par la DFT de la corrélation traitée en MCSCF. Une alternative possible, dans laquelle ce problème est surmonté, consiste à combiner

le MCSCF avec la DFT en décomposant, par exemple, la répulsion électronique en contributions de longue portée et de courte portée [EF8]. L'interaction de longue portée usuelle est de la forme  $\text{erf}(\mu r_{12})/r_{12}$ , où  $r_{12}$  est la distance inter-électronique, et  $\text{erf}$  désigne la fonction erreur. La séparation de portée est alors contrôlée par le paramètre  $\mu$ . Un traitement MCSCF de longue portée complété par une description DFT de courte portée (srDFT) ne peut compter deux fois de la corrélation électronique. Dans ce type d'approche, appelée MC-srDFT, les propriétés dans les états excités peuvent être décrites en théorie de la réponse dépendante du temps [EF15]. Un des atouts du modèle MC-srDFT, par rapport aux approches WFT et DFT standard, est qu'il décrit le trou de Coulomb en DFT tout en permettant une description multi-configurationnelle de la densité pour les interactions à longue portée. Néanmoins, une limitation importante du modèle MC-srDFT vient du fait que la corrélation statique n'est pas nécessairement un effet purement de longue portée [66]. Il est donc nécessaire de développer des fonctionnelles d'échange et de corrélation de courte portée approchées suffisamment précises pour que le MC-srDFT soit fiable. De plus, par analogie avec le modèle *state-average* MCSCF [65], une extension multi-états du modèle MC-srDFT devrait être explorée afin de modéliser, par exemple, les intersections coniques.

Je propose dans ce projet de développer de nouvelles méthodes hybrides MCSCF-DFT basées sur la séparation de portée. La différence significative par rapport aux modèles MC-srDFT et TD-MC-srDFT évoqués précédemment est l'utilisation d'une décomposition différente de l'énergie en contributions de type MCSCF et DFT. Afin d'améliorer de manière auto-cohérente l'énergie et la fonction d'onde tout en évitant les problèmes de double comptage, je souhaite combiner un traitement de type *optimized effective potential* (OEP) de courte portée avec une description MCSCF de longue portée. Une telle combinaison du MCSCF avec les OEPs n'a jamais été explorée jusqu'à maintenant. Une version dépendante du temps sera ensuite développée, et ce afin de modéliser les propriétés moléculaires dans les états excités. La formulation d'une approche MCSCF-DFT multi-états basée sur les ensembles est également proposée,

et ce afin de pouvoir calculer des intersections coniques. Les différents modèles seront programmés dans le code de chimie quantique DALTON [1]. Ce projet méthodologique constitue une des thématiques de recherche du Laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg (LCQS). L'objectif à long terme est de proposer une alternative aux méthodes de calcul de structure électronique standard (DFT, TD-DFT, CASPT2) qui sont utilisées au LCQS pour modéliser la réactivité des complexes polymétalliques, le magnétisme et les phénomènes de transport dans les matériaux, les processus photochimiques ainsi que la dynamique quantique des noyaux.

*Combiner la DFT et la TD-DFT avec les approches MCSCF et OEP*

Le premier objectif du projet est de programmer un nouveau modèle MCSCF-DFT avec séparation de portée dans lequel l'énergie d'échange et de corrélation de courte portée n'est plus décrite par une fonctionnelle dépendant explicitement de la densité électronique, comme dans l'approche MC-srDFT, mais comme une contribution dépendant non seulement de la densité mais également de la fonction d'onde. Cette forme de l'énergie de courte portée, initialement proposée par Toulouse *et al.* [31], combine une énergie d'échange exacte de courte portée dite "multi-déterminantale" ("md"), car elle est définie comme la valeur moyenne de l'interaction de courte portée pour une fonction d'onde de type MCSCF, avec une énergie de corrélation de courte portée complémentaire dépendant uniquement de la densité. Cette dernière, que l'on appellera fonctionnelle "md" de corrélation de courte portée, diffère de la fonctionnelle de corrélation de courte portée usuelle, qui est utilisée dans l'approche MC-srDFT, puisqu'elle est adaptée à la définition multi-déterminantale de l'énergie d'échange exacte de courte portée. En pratique, la fonctionnelle de Paziani *et al.* [13], qui est basée sur l'approximation locale de la densité (LDA), sera utilisée. Il est important de préciser que, dans cette nouvelle approche, l'énergie de l'état fondamental ne peut être obtenue

simplement en minimisant l'énergie par rapport à la fonction d'onde comme dans un calcul standard MCSCF ou MC-srDFT. En effet une telle minimisation induirait des problèmes de double comptage [EF13,EF19]. Cette difficulté peut être contournée en utilisant des OEPs. Dans le modèle MC-srOEP proposé, l'énergie, qui comporte les termes "md" d'échange exact (dépendant de la fonction d'onde) et de corrélation (dépendant de la densité) de courte portée, est alors minimisée par rapport à un potentiel local de courte portée. En pratique, ce dernier s'écrira sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes de sorte que les coefficients associés à chaque gaussienne pourront être utilisés comme paramètres variationnels. La fonction d'onde MC-srOEP sera déduite, à chaque itération de l'optimisation du potentiel, d'un calcul MCSCF en interaction de longue portée. Le gradient analytique de l'énergie MC-srOEP, qui sera utilisé dans une optimisation de type quasi-Newton [67], sera implémenté à partir du module d'optimisation de la fonction d'onde MC-srDFT, dont la fonction n'est autre que de résoudre une équation de réponse linéaire. Cette approche n'a pour l'instant été implémentée que pour un calcul en interaction de longue portée de type Hartree-Fock [EF19].

Une version dépendante du temps de l'approche MC-srOEP sera ensuite développée. Ce travail se fera en trois étapes. La première consiste à dériver les équations de réponse linéaire dépendantes du temps pour une version approchée de la méthode MC-srOEP, que nous appellerons *Range-Separated Multi-Configuration Hybrid with full-range integrals* (RSMCHf). Cette dernière consiste simplement à utiliser l'expression de l'énergie MC-srOEP en remplaçant la fonction d'onde MC-srOEP par la fonction d'onde MC-srDFT. De ce point de vue, RSMCHf correspond à un calcul MC-srOEP sans itérations (et donc non convergé) où le potentiel local de départ est le potentiel d'échange-corrélation srDFT calculé pour la densité MC-srDFT. Cette approche n'est bien sûr pas variationnelle, contrairement à la DFT standard ou au MC-srDFT [EF8]. Sa version dépendante du temps peut être formulée à partir d'un lagrangien dans le formalisme de quasi-énergie, comme en théorie de la réponse linéaire Coupled Cluster [37].

Les contraintes associées aux coefficients de Lagrange seront ici les équations TD-MC-srDFT obtenues en écrivant que les dérivées de la quasi-énergie TD-MC-srDFT par rapport aux rotations orbitales et configurationnelles sont égales à zéro [EF15]. Le modèle TD-RSMCHf sera ensuite programmé. Cette tâche consistera à modifier le code de réponse linéaire TD-MC-srDFT de manière à calculer les coefficients de Lagrange. La méthode sera enfin calibrée pour le calcul de propriétés de réponse linéaire (énergies d'excitation, forces d'oscillateur, polarisabilités dynamiques, ...). L'implémentation du modèle TD-MC-srOEP pourra alors être réalisée. Les approches TD-MC-srOEP et TD-RSMCHf sont très similaires puisqu'elles peuvent être formulées à partir d'un lagrangien utilisant la même expression pour la quasi-énergie. Elles diffèrent essentiellement par une contrainte qui est l'évolution au cours du temps du potentiel local srOEP. D'après le principe variationnel dépendant du temps [EF15], cette dernière est obtenue, dans le cadre de l'approximation adiabatique, en écrivant que la dérivée de la quasi-énergie par rapport aux coefficients du srOEP est nulle. Dans le cas particulier où le paramètre de séparation de portée  $\mu$  est égal à zéro, on obtient, en négligeant la fonctionnelle "md" de corrélation de courte portée, l'approche TD-EXX de Bartlett [68], dans laquelle le noyau d'échange exact (EXX) peut être dérivé analytiquement car il est déduit de la réponse du système auxiliaire non interagissant Kohn-Sham (KS) à la modification du potentiel local. Pour des valeurs non nulles de  $\mu$ , la réponse d'un système auxiliaire en interaction de longue portée doit être calculée. La solution n'étant plus analytique, il est alors nécessaire d'utiliser le formalisme lagrangien mentionné précédemment. La programmation du modèle TD-MC-srOEP consistera donc à modifier le code TD-RSMCHf de sorte que l'évolution du potentiel local srOEP au cours du temps soit incluse dans le lagrangien. Des études de calibration comprenant la détermination d'une valeur optimale de  $\mu$  pour les états excités seront alors réalisées.

*Théorie de la fonctionnelle de la densité multi-états basée sur les ensembles*

La seconde partie du projet consiste à développer de nouveaux modèles DFT pour les états excités qui ne reposent pas sur la théorie de la réponse dépendante du temps, dans l'esprit des travaux récents de Ziegler *et al.* [69, 70] sur l'approche *Self-Consistent Constricted variational* DFT. Pour ce faire, nous travaillerons dans le cadre de la DFT pour les ensembles (EDFT) [48, 49]. Le développement de fonctionnelles d'échange–corrélation pour les ensembles étant une tâche difficile, la plupart des travaux publiés sur la EDFT sont essentiellement formels. Les avancées récentes dans le calcul de la connexion adiabatique permettent aujourd'hui de calculer des énergies d'échange et de corrélation très précises pour de petites molécules dans l'état fondamental [66]-[EF16]. Une approche similaire, basée sur le calcul de la transformée de Legendre–Fenchel pour la densité de l'ensemble, a récemment été proposée et dérivée analytiquement pour la molécule d'hydrogène en base minimale [EF20]. Une étude numérique complémentaire sera réalisée pour d'autres systèmes moléculaires en collaboration avec Andrew Teale de l'Université de Nottingham (Royaume Uni). L'objectif est de développer rigoureusement des fonctionnelles approchées d'échange–corrélation pour les ensembles.

Dans un second temps, une connexion adiabatique non linéaire, basée sur la séparation de portée de la répulsion électronique, sera considérée [EF20]. L'objectif sera alors de formuler une approche MC-srDFT multi-états qui permettrait, par exemple, de modéliser les intersections coniques. Un travail préliminaire consistera à implémenter en collaboration avec Stefan Knecht de l'ETH (Zürich, Suisse) une version multi-états simple de la méthode *Configuration Interaction-srDFT* (CI-srDFT), que l'on appellera *Multi-State-CI-srDFT* (MS-CI-srDFT). Cette dernière diffère du modèle MC-srDFT par le fait que les fonctions d'onde sont optimisées pour un jeu donné et fixé d'orbitales moléculaires. Des poids étant attribués à l'état fondamental et aux états excités, une densité d'ensemble peut être construite puis insérée dans le potentiel d'échange–corrélation srDFT qui est habituellement utilisé dans les calculs MC-

srDFT pour l'état fondamental. Ce dernier est une approximation du potentiel exact d'échange–corrélacion de courte portée de l'ensemble puisque, pour une densité donnée, il ne dépend pas des poids qui définissent l'ensemble. Les coefficients des configurations peuvent alors être optimisés de manière auto-cohérente pour tous les états inclus dans le calcul MS-CI-srDFT. L'implémentation consistera essentiellement à modifier le dit "vecteur sigma" dans le module LUCITA [71] du programme DALTON pour qu'il contienne les contributions srDFT associées à l'ensemble. Au niveau MS-CI-srDFT, les énergies d'excitation correspondent simplement à la différence des énergies auxiliaires CI en interaction de longue portée qui se réduisent, dans la limite  $\mu \rightarrow +\infty$ , aux énergies CI standard. D'autre part, pour  $\mu = 0$ , les énergies d'excitation se réduisent à une somme de différences d'énergies orbitales KS car la dépendance en poids de la fonctionnelle d'échange–corrélacion de courte portée pour l'ensemble a été négligée [EF20]. Il sera intéressant d'étudier, pour de petits systèmes moléculaires, la variation des énergies d'excitation MS-CI-srDFT en fonction des poids et de  $\mu$ , et ce afin de proposer des fonctionnelles srDFT approchées pour les ensembles (srEDFT), c'est à dire dépendantes des poids de chaque état inclu dans l'ensemble. Pour ce faire nous pourrons, par exemple, utiliser les énergies d'excitation CI standard comme référence. Ce travail sera complété par une étude plus précise, en collaboration avec Andrew Teale, le long de la connexion adiabatique non linéaire. Le modèle CI-srEDFT ainsi obtenu sera implémenté, en modifiant le code MS-CI-srDFT, et appliqué au calcul d'intersections coniques (dans l'éthylène pyramidalisé par exemple).



# Bibliographie

- [1] Dalton, a molecular electronic structure program, release dalton2011 (2011), see <http://daltonprogram.org/>.
- [2] S. GUSAROV, P.-Å MALMQVIST, R. LINDH ET B. O. ROOS. *Theor. Chem. Acc.* 112 (2004), 84.
- [3] P. HOHENBERG ET W. KOHN. *Phys. Rev.* 136 (1964), B864.
- [4] A. SAVIN. *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*. Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 327.
- [5] D C LANGRETH ET J P PERDEW. *Solid State Commun.* 17 (1975), 1425.
- [6] O GUNNARSSON ET B I LUNDQVIST. *Phys. Rev. B* 13 (1976), 4274.
- [7] O. GUNNARSSON ET B. I. LUNDQVIST. *Phys. Rev. B* 15 (1977), 6006.
- [8] D C LANGRETH ET J P PERDEW. *Phys. Rev. B* 15 (1977), 2884.
- [9] A SAVIN, F COLONNA ET R POLLET. *Int. J. Quantum Chem.* 93 (2003), 166.
- [10] W YANG. *J. Chem. Phys.* 109 (1998), 10107.
- [11] A. M. TEALE, S. CORIANI ET T. HELGAKER. *J. Chem. Phys.* 133 (2010), 164112.
- [12] J. TOULOUSE, A. SAVIN ET H. J. FLAD. *Int. J. Quantum Chem.* 100 (2004), 1047.
- [13] S. PAZIANI, S. MORONI, P. GORI-GIORGI ET G. B. BACHELET. *Phys. Rev. B* 73 (2006), 155111.

- [14] J. K. PEDERSEN. *Description of correlation and relativistic effects in calculations of molecular properties*. Thèse de Doctorat, University of Southern Denmark, 2004.
- [15] J. HEYD, G. E. SCUSERIA ET M. ERNZERHOF. *J. Chem. Phys.* *118* (2003), 8207.
- [16] J. HEYD ET G. E. SCUSERIA. *J. Chem. Phys.* *120* (2004), 7274.
- [17] J. TOULOUSE, F. COLONNA ET A. SAVIN. *Phys. Rev. A* *70* (2004), 062505.
- [18] P. GORI-GIORGI ET A. SAVIN. *Phys. Rev. A* *73* (2006), 032506.
- [19] K. SHARKAS, A. SAVIN, H. J. AA. JENSEN ET J. TOULOUSE. *J. Chem. Phys.* *137* (2013), 044104.
- [20] J. G. ÁNGYÁN, I. C. GERBER, A. SAVIN ET J. TOULOUSE. *Phys. Rev. A* *72* (2005), 012510.
- [21] W. FOULKES ET R. HAYDOCK. *Phys. Rev. B* *39* (1989), 12520.
- [22] BERNARD LEVY ET GASTON BERTHIER. *Int. J. Quantum Chem.* *2* (1968), 307.
- [23] T. HELGAKER, P. JØRGENSEN ET J. OLSEN. *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley, Chichester, 2004, pp. 598–647.
- [24] C. ANGELI, R. CIMIRAGLIA, S. EVANGELISTI, T. LEININGER ET J. P. MALRIEU. *J. Chem. Phys.* *114* (2001), 10252.
- [25] CELESTINO ANGELI, RENZO CIMIRAGLIA ET JEAN-PAUL MALRIEU. *J. Chem. Phys.* *117* (2002), 9138.
- [26] JULIEN TOULOUSE, WUMING ZHU, JÁNOS G. ÁNGYÁN ET ANDREAS SAVIN. *Phys. Rev. A* *82* (2010), 032502.
- [27] I. C. GERBER ET J. G. ÁNGYÁN. *J. Chem. Phys.* *126* (2007), 044103.
- [28] E. GOLL, H. J. WERNER ET H. STOLL. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *7* (2005), 3917.

- [29] R. F. LIU, C. A. FRANZESE, R. MALEK, P. S. ZUCHOWSKI, J. G. ÁNGYÁN, M. S. SZCZESNIAK ET G. CHALASINSKI. *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011), 2399.
- [30] JULIEN TOULOUSE, IANN C. GERBER, GEORG JANSEN, ANDREAS SAVIN ET JÁNOS G. ÁNGYÁN. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 096404.
- [31] J. TOULOUSE, P. GORI-GIORGI ET A. SAVIN. *Theor. Chem. Acc.* 114 (2005), 305.
- [32] P. GORI-GIORGI ET A. SAVIN. *Int. J. Quantum Chem.* 109 (2009), 1950.
- [33] J. GRÄFFENSTEIN ET D. CREMER. *Chem. Phys. Lett.* 316 (2000), 569.
- [34] MARTIN WEIMER, FABIO DELLA SALA ET ANDREAS GÖRLING. *J. Chem. Phys.* 128 (2008), 144109.
- [35] STEFAN GRIMME. *J. Chem. Phys.* 124 (2006), 034108.
- [36] KAMAL SHARKAS, JULIEN TOULOUSE ET ANDREAS SAVIN. *J. Chem. Phys.* 134 (2011), 064113.
- [37] OVE CHRISTIANSEN, POUL JØRGENSEN ET CHRISTOF HÄTTIG. *Int. J. Quantum Chem.* 68 (1998), 1.
- [38] JEPPE OLSEN ET POUL JØRGENSEN. *J. Chem. Phys.* 82 (1985), 3235.
- [39] POUL JØRGENSEN, HANS JØRGEN AAGAARD JENSEN ET JEPPE OLSEN. *J. Chem. Phys.* 89 (1988), 3654.
- [40] M. CASIDA. dans *Recent Advances in Density Functional Methods*, D. P. Chong, Ed. World Scientific, Singapore, 1995.
- [41] TAMAR STEIN, HELEN EISENBERG, LEEOR KRONIK ET ROI BAER. *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), 266802.
- [42] ELISA REBOLINI, ANDREAS SAVIN ET JULIEN TOULOUSE. *Mol. Phys.* 111 (2013), 1219.
- [43] JENS ODDERSHEDE, POUL JØRGENSEN ET DANNY L. YEAGER. *Comput. Phys. Rep.* 2 (1984), 33.

- [44] MARTIN J. PACKER, ERIK K. DALSKOV, THOMAS ENEVOLDSEN, H. J. AA. JENSEN ET JENS ODDERSHEDE. *J. Chem. Phys.* 105 (1996), 5886.
- [45] M. BARBATTI, J. PAIER ET H. LISCHKA. *J. Chem. Phys.* 121 (2004), 11614.
- [46] EWA PASTORCZAK, NIKITAS I. GIDOPOULOS ET KATARZYNA PERNAL. *Phys. Rev. A* 87 (2013), 062501.
- [47] A K THEOPHILOU. *J. Phys. C (Solid State Phys.)* 12 (1979), 5419.
- [48] E. K. U. GROSS, L. N. OLIVEIRA ET W. KOHN. *Phys. Rev. A* 37 (1988), 2805.
- [49] E. K. U. GROSS, L. N. OLIVEIRA ET W. KOHN. *Phys. Rev. A* 37 (1988), 2809.
- [50] Á NAGY. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 29 (1996), 389.
- [51] G. PARAGI, I.K. GYÉMÁNT ET V.E. VAN DOREN. *Chem. Phys. Lett.* 324 (2000), 440.
- [52] G. PARAGI, I.K. GYÉMÁNT ET V.E. VAN DOREN. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 571 (2001), 153.
- [53] MEL LEVY. *Phys. Rev. A* 52 (1995), R4313.
- [54] M. STRAKA, K. G. DYALL ET P. PYYKKÖ. *Theor. Chem. Acc.* 106 (2001), 393.
- [55] BJÖRN O. ROOS, ROLAND LINDH, PER-ÅKE MALMQVIST, VALERA VERYAZOV ET PER-OLOF WIDMARK. *J. Phys. Chem. A* 109 (2005), 6575.
- [56] CELESTINO ANGELI, ALEX CAVALLINI ET RENZO CIMIRAGLIA. *J. Chem. Phys.* 128 (2008), 244317.
- [57] K. ANDERSSON, B. O. ROOS, P. Å. MALMQVIST ET P. O. WIDMARK. *Chem. Phys. Lett.* 230 (1994), 391.
- [58] K. ELLINGSEN, T. SAUE, C. POUCHAN ET O. GROPEN. *Chem. Phys.* 311 (2005), 35.
- [59] KENTA HONGO ET RYO MAEZONO. *Int. J. Quantum Chem.* 112 (2012), 1243.
- [60] ELKE PAHL, DETLEV FIGGEN, ANASTASIA BORSHEVSKY, KIRK PETERSON ET PETER SCHWERDTFEGER. *Theor. Chem. Acc.* 129 (2011), 651.

- [61] MING YU ET MICHAEL DOLG. *Chem. Phys. Lett.* 273 (1997), 329.
- [62] E. O'GRADY ET N. KALTSOYANNIS. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004), 680.
- [63] S. RIEDEL, P. PYYKKÖ, R. A. MATA ET H. J. WERNER. *Chem. Phys. Lett.* 405 (2005), 148.
- [64] M. J. PEACH, P. BENFIELD, T. HELGAKER ET D. J. TOZER. *J. Chem. Phys.* 128 (2008), 044118.
- [65] FRANCESCO AQUILANTE, THOMAS BONDO PEDERSEN, VALERA VERYAZOV ET ROLAND LINDH. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science* 3 (2013), 143.
- [66] ANDREW M TEALE, SONIA CORIANI ET TRYGVE HELGAKER. *J. Chem. Phys.* 133 (2010), 164112.
- [67] W. YANG ET Q. WU. *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), 143002.
- [68] SO HIRATA, STANISLAV IVANOV, IRENEUSZ GRABOWSKI ET RODNEY J. BARTLETT. *J. Chem. Phys.* 116 (2002), 6468.
- [69] TOM ZIEGLER, MICHAEL SETH, MYKHAYLO KRYKUNOV, JOCHEN AUTSCHBACH ET FAN WANG. *J. Chem. Phys.* 130 (2009), 154102.
- [70] MYKHAYLO KRYKUNOV ET TOM ZIEGLER. *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013), 2761.
- [71] STEFAN KNECHT, HANS JØRGEN AA. JENSEN ET TIMO FLEIG. *J. Chem. Phys.* 128 (2008), 014108.

