AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm



ED 412 SESAMES : Synthèses, Expériences, Simulation, Applications : de la Molécule aux Édifices Supramoléculaires

THÈSE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

soutenue publiquement le 05.07.2018

par **Julien Claudot**

Développements et applications de méthodes pour la description de l'énergie de corrélation dans les molécules et les solides.

Composition du jury

Président :	Prof. Émilie GAUDRY	Université de Lorraine
Rapporteurs :	Prof. Mébarek ALOUANI	IPCMS, Strasbourg
	Dr. Julien TOULOUSE	Université Sorbonne
Examinateurs :	Dr. Maria HELLGREN	Université Sorbonne
Directeurs :	Dr. Sébastien LEBÈGUE	Université de Lorraine
	Dr. Dario ROCCA	Université de Lorraine

Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques - UMR 7019 - Université de Lorraine
54500 Vandoeuvre-les-Nancy, France

Hoc unum scio, me nihil scire.

Socrate

Resumé

Les fonctionnelles de la densité couramment utilisées ont rencontrées un succès spectaculaire dans la modélisation des systèmes physiques, chimiques, et biologiques. Toutefois, elles se sont avérées inadaptées pour décrire certaines situations, comme par exemple les forces de dispersion de London ou les phénomènes de corrélation forte. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à des développements récents de la formulation de l'énergie de corrélation exprimée à partir du théorème de fluctuation-dissipation et connexion adiabatique, visant à pallier ces problèmes. En particulier, différentes implémentations des méthodes au-delà de l'approximation de la phase aléatoire, qui permettent la prise en compte de la contribution d'échange dans le calcul de l'énergie de corrélation, ont été comparées. Ensuite, afin de réduire drastiquement la complexité numérique, une procédure d'orthogonalisation des vecteurs utilisées pour représenter la matrice diélectrique a été développée. Ces méthodes ont ensuite été appliquées au calcul de l'énergie de liaison de petits complexes moléculaires. La formulation de l'énergie de corrélation de la théorie de perturbation de Møller-Plesset dans le contexte matrice diélectrique est aussi présentée et testée. En parallèle, des calculs utilisant les méthodes semi-empiriques numériquement efficaces ont été conduits sur trois ensembles de molécules afin d'en tester les performances concernant les énergies de liaisons en les comparant aux valeurs de références disponibles dans la littérature.

Mots-clés :

interaction de van der Waals ; énergie de corrélation ; Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ; approximation de la phase aléatoire RPA ; extrapolation des différences d'énergies ; méthode de Tkatchenko-Scheffler ; densité électronique ; théorie de la perturbation de Møller-Plesset

Abstract

Commonly used density functionals have encountered a spectacular success in the modelling of physical, chemical or biological systems. However, they have proven to be unsuitable to describe some situations, such as London's dispersion forces or strong correlation behaviour. In this thesis, we have been interested in recent developments in the formulation of the correlation energy from the adiabatic connection fluctuation dissipation theorem, to overcome these problems. In particular, different implementations of methods beyond the random phase approximation, which allow to take into account the exchange contribution in the computation of the correlation energy, have been compared. Then, in order to drastically decrease the numerical complexity, an orthogonalization procedure of the vectors used to represent the dielectric matrix has been developed. Then these approaches were applied to the calculation of the binding energy of small molecular complexes. The formulation of the correlation energy of the Møller-Plesset perturbation theory within the dielectric matrix context is also presented and tested. In parallel, calculations using numerically efficient semi-empirical methods were conducted over three molecular sets in order to test their performances regarding the binding energies by comparing them to reference values available in the literature.

Keywords :

van der Waals interactions ; correlation energy ; Density functional theory DFT ; Random phase approximation RPA ; size-consistent energy differences extrapolation technique ; Tkatchenko-Scheffler method ; electronic density ; Møller-Plesset perturbation theory

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été, en partie, réalisé au Laboratoire de Cristallographie Résonance Magnétique et Modélisation (CRM² UMR 7036) puis au Laboratoire de Physique et Chimie Théorique (LPCT UMR 7019).

Je tiens à remercier tout particulièrement Sébastien Lebègue qui a dirigé ce travail en prenant soin de m'ouvrir les portes à de nouvelles expériences en m'invitant régulièrement à le suivre autour du monde. Je remercie aussi Dario Rocca qui a toujours été présent pour répondre à mes questions en partageant son expérience.

Je remercie également les rapporteurs de cette thèse, Maria Hellgren, Mébarek Alouani et Julien Toulouse, pour le temps et l'attention passée à juger mon travail. Ainsi que Émilie Gaudry pour m'avoir initié à la DFT durant mes années de master et pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

De ces trois années faites de rencontres et de collaborations, je pense surtout aux personnes qui ont acceptées de m'initier au monde scientifique. En particulier Antonio Monari et Saron Catak de l'université de Bogazici à Istanbul, sans qui je n'aurai pas pu m'essayer à la transmission des connaissances. Je pense aussi à Tim Gould et John Dobson, pour leur accueil formidable à l'université de Brisbane pendant ces quelques semaines qui s'inscriront comme un souvenir impérissable dans ma vie.

À Anant Dixit, post-doc pendant deux années, pour sa patience et les nombreuses discussions partagées sur nos problèmes communs, je lui exprime toute ma gratitude. Je pense aussi à Camille et Jeanne pour leur relecture assidue de ce manuscrit, elles qui m'ont retiré une grosse épine du pied lors de ces intenses semaines de rédaction. Bien-sûr j'ai en tête ma famille pour leur soutien et leur compréhension durant ces trois années.

Enfin, je ne pouvais terminer sans avoir une pensée spéciale pour tous mes amis ayant une place toute particulière dans mon coeur et qui m'ont permis de prendre mon envol dans la vie.

Table des matières

Liste des figures iv
Liste des tables vii

1 Introduction générale **1**

2 La théorie de la fonctionnelle de la densité **5**
2.1 L'approche de Hartree 6
2.2 Approche de Hartree-Fock 7
2.2.1 Principe d'exclusion de Pauli 8
2.2.2 Le problème de la corrélation 9
2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité 9
2.4 Théorèmes fondamentaux 10
2.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn 10
2.4.2 Ansatz de Kohn et Sham 11
2.5 Approximation du potentiel d'échange-corrélation 13
2.5.1 L'approximation de la densité locale 13
2.5.2 L'approximation des gradients généralisée 14
2.6 Les pseudo-potentiels 15
2.6.1 Théorème de Bloch et ondes planes 15
2.6.2 Pseudopotentiels et ondes planes 16
2.6.3 Projector Augmented Wave 17
2.7 Limitations de la DFT 18
2.8 Conclusion 20

3 Application de méthodes empiriques et semi-empiriques **21**
3.1 Les différentes corrections apportées à la DFT 22
3.1.1 La famille des fonctionnelles non-locales van der Waals . . 22
3.1.2 La méthode de Tkatchenko et Scheffler 24

3.1.3 Le schéma à plusieurs corps (MBD) . . . 27
3.2 Paramètres de calculs . . . 30
3.3 Résultats pour l'ensemble A24 . . . 31
3.4 Résultats pour l'ensemble "blindtest" . . . 34
3.5 Résultats pour l'ensemble L7 . . . 35
3.6 Conclusion . . . 38

4 Formulation de l'énergie de corrélation dans le cadre du théorème ACFD 42
4.1 Aspect historique . . . 43
4.2 Théorème de fluctuation-dissipation avec connexion adiabatique (ACFDT) . . . 45
4.3 Approximation de la phase aléatoire : RPA . . . 49
4.4 Reformulation . . . 50
4.5 Inclusion de l'échange dans l'énergie de corrélation . . . 51
4.5.1 Approximation "Electron-Hole Time Dependent Hartree-Fock - eh-TDHF" . . . 52
4.5.2 Approximation "Adiabatic Connection Second-Order Screened Exchange - AC-SOSEX" . . . 53

5 Implémentation numérique et application des méthodes RPA et beyond-RPA 55
5.1 Implémentation numérique dans une base d'ondes planes . . . 57
5.1.1 Paramètres des calculs . . . 61
5.1.2 Convergence en fonction de la base auxiliaire . . . 61
5.1.3 Résultats pour un ensemble de réactions chimiques . . . 63
5.2 Améliorer l'efficacité numérique . . . 66
5.2.1 La procédure d'orthogonalisation de Gram-Schmidt . . . 69
5.2.2 Influence du seuil . . . 71
5.2.3 Influence de la procédure GSO sur le calcul d'énergie de liaison . . . 72
5.3 Application sur deux ensembles de molécules . . . 74
5.3.1 Résultats pour l'ensemble A24 . . . 74
5.3.2 Résultats pour l'ensemble S22 . . . 76
5.4 Conclusion . . . 80

6 Méthodes pour converger l'énergie de corrélation **81**
6.1 Convergence de l'énergie de corrélation 82
6.1.1 Convergence des différences d'énergies 82
6.1.2 Convergence à la limite de l'ensemble de base d'ondes planes 86
6.1.3 Notes sur les deux approches 88
6.2 Résultats pour l'ensemble A24 90
6.3 Résultats pour les complexes Méthane-Formaldéhyde (MFC) . . . 92
6.4 Résultats pour un ensemble de réactions chimiques 95
6.5 Conclusion 97

7 Énergie de corrélation dans la théorie de perturbation de Møller-Plesset dans une base d'ondes planes **98**
7.1 Rappels théoriques 100
7.2 Formulation basée sur la matrice diélectrique 101
7.3 Résultats pour trois dimères 102
7.4 Conclusion 104

8 Conclusion générale et perspectives **106**

A Détails des énergies pour les méthodes de convergence **110**

B Publications, communications et autres activités **116**
B.1 Publications 116
B.2 Communications 117
B.2.1 Posters 117
B.2.2 Présentations orales 117
B.2.3 Autres 117
B.3 Séminaires suivis 118

Bibliographie **119**

Table des figures

1.1 L'échelle de Jacob appliquée à la chimie quantique d'après Perdew et Schmidt. La partie à gauche de l'échelle présente les variables utilisées, de bas en haut, la densité électronique, le gradient de la densité électronique, l'énergie cinétique de Kohn-Sham, les orbitales de Kohn-Sham occupées puis inoccupées. Cette figure est reproduite exactement depuis [2]. 3

2.1 Séparation de l'espace en deux régions. 18
2.2 Illustration des pseudo-fonctions d'onde $|\tilde{\phi}_c\rangle$, produit d'une partie radial avec des harmoniques sphériques, par rapport à la pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}_c\rangle$ dans le cas de l'atome de Platine. Ici, R_a^{Pt} correspond à la notation r_c dans le texte, le rayon de la sphère d'augmentation. 19

3.1 Erreur en kcal/mol pour le set A24 pour les fonctionnelles van der Waals non-locales, TS et MBD et leurs variantes par rapport aux valeurs de référence CCSDT(Q)/CBS[3]. 33
3.2 Erreur en kcal/mol pour le set "blindtest" pour les fonctionnelles van der Waals non-locales, TS et MBD et leurs variantes par rapport aux valeurs de référence CCSD(T)/CBS[5] 36
3.3 Erreur en kcal/mol pour le set A7 de Sedlak *et al.*[4] pour les fonctionnelles van der Waals non-locales, TS et MBD et leurs variantes par rapport aux valeurs de référence QCISD(T)/CBS[4].[4] 38
3.4 Erreur moyenne absolue MAE et erreur moyenne absolue en pourcentage MAPE de l'énergie de liaison en kcal/mol pour l'ensemble des molécules (41 molécules) composant les trois sets. 40

4.1 Extrait du premier papier de Bohm et Pines[73], dans lequel ils explicitent les raisons de la création de la RPA. 45

5.1 Convergence de l'énergie de corrélation en fonction de la taille de la base auxiliaire pour la réaction C_2H_2+$H_2O \rightarrow CH_3CHO$. L'énergie qui y figure est calculée comme : $\Delta E_c = E_c^{CH_3CHO} - E_c^{C_2H_2} - E_c^{H_2O}$. 62
5.2 Erreur moyenne absolue (MAE), erreur moyenne (ME) et déviation maximum absolue (|MAX|) obtenue pour le set de 16 réactions chimiques, pour les méthodes PBE, HF@PBE, RPA, AC-SOSEX et eh-TDHF, calculées par rapport aux valeurs de référence CCSD(T)[121] 65
5.3 Erreur moyenne absolue (MAE), erreur moyenne (ME) et déviation maximum absolue (|MAX|) obtenue pour le set de 16 réactions chimiques, pour les méthodes PBE, HF@PBE, RPA, AC-SOSEX et eh-TDHF. Les erreurs présentées sur cette figure correspondent à celle de l'implémentation dans une base d'ondes planes par rapport à celle dans une base localisée. 67
5.4 Cette figure illustre comment le nombres de vecteurs impliqués dans le calcul de la matrice diélectrique peut être réduit à l'aide de la procédure GSO. La méthode originale requiert $N_{aux} \times N_v$ qui augmente de manière quadratique avec le nombre d'électrons. La méthode GSO requiert N_{ortho} éléments de matrices qui augmente de manière linéaire avec le nombre d'électrons. 70
5.5 Erreur en kcal/mol pour chaque complexe composant A24 entre les énergies de liaison obtenue avec la version originale du code et la version GSO. 73
5.6 Erreur en kcal/mol pour le set A24 pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX calculées par rapport aux valeurs de référence CCSDT(Q)[3]. L'erreur entre les valeurs CCSD(T) et CCSDT(Q) est aussi représentée dans un soucis d'exhaustivité. . . 75
5.7 Erreur en kcal/mol pour le set S22 pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX calculées par rapport aux valeurs de référence CCSD(T)[125]. L'erreur entre les valeurs CCSD(T), de Jurečka *et al.*[123], et CCSD(T) de Takatani *et al.*[125], est aussi représentée (courbe noire) dans un soucis d'exhaustivité. 78

6.1 Énergie d'interaction en kcal/mol du dimère formaldéhyde pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX en fonction du nombre de vecteurs de la base auxiliaire par bande N_{aux}/N_v. Les pointillés illustre, respectivement pour chaque méthode, l'énergie extrapolée CBS d'après l'équation 6.7. 85

6.2 Énergie de corrélation (points rouge) du monomère formaldéhyde obtenue au niveau RPA en fonction de $1/N_{aux}$. Ces points sont inclus dans un intervalle $N_{aux} = 21 \times N_v = 252$ et $N_{aux} = 70 \times N_v = 840$. La ligne continue (violet) correspond au *fit* linéaire CBS sur l'ensemble de l'intervalle de points. Les lignes en pointillés correspondent à des *fits* partiels (avec les 5 ou 10 premiers points), démontrant la rapidité de convergence avec un écart à la limite de base d'onde de l'ordre de 5 kcal/mol. 87

6.3 Erreurs moyennes absolues (MAEs) pour le set A24 pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX pour les énergies extrapolées $E_A^{CBS(11,30)}$, $E_A^{CBS(21,40)}$ et $E_A^{CBS(31,50)}$ puis $E_A^{N_{aux}=30}$, $E_A^{N_{aux}=40}$ et $E_A^{N_{aux}=50}$. Toutes ces valeurs ont été calculées par rapport à $E_A^{CBS(41,70)}$. 91

6.4 Erreurs moyennes absolues (MAEs) pour les configurations MFC pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX pour les énergies extrapolées $E_A^{CBS(11,30)}$, $E_A^{CBS(21,40)}$ et $E_A^{CBS(31,50)}$ puis $E_A^{N_{aux}=30}$, $E_A^{N_{aux}=40}$ et $E_A^{N_{aux}=50}$. Toutes ces valeurs ont été calculées par rapport à $E_A^{CBS(41,70)}$. 93

6.5 Surface d'énergie potentielle en kcal/mol pour les complexes méthane-formaldéhyde pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX extrapolées au niveau CBS. 94

6.6 Erreurs moyennes absolues (MAEs) pour le set de réaction de Heßelmann[121] pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX pour les énergies extrapolées $E_A^{CBS(11,30)}$, $E_A^{CBS(21,40)}$ et $E_A^{CBS(31,50)}$ puis $E_A^{N_{aux}=30}$, $E_A^{N_{aux}=40}$ et $E_A^{N_{aux}=50}$. Toutes ces valeurs ont été calculées par rapport à $E_A^{CBS(41,70)}$. 96

7.1 Convergence de la contribution de corrélation à l'énergie d'interaction du dimère NH_3 en fonction de la taille de la base auxiliaire. Les différentes courbes correspondent à des valeurs de cut-off E_{cut} différentes ainsi qu'à des tailles de mailles élémentaires différentes. 103

Liste des tableaux

3.1 Énergies de liaison (en kcal/mol) pour le set A24 obtenues avec les fonctionnelles PBE, vdW-DF2, rev-vdW-DF2, vdW-DF-cx, TS, TS+SCS, MBD@rsSCS et MBD@rsSCS/FI. L'erreur moyenne absolue (MAE), l'erreur moyenne (ME), la déviation maximum absolue (|MAX|) et l'erreur moyenne absolue en pourcentage (MAPE) sont calculées par rapport aux valeurs de référence CCSDT(Q)/CBS[3] 32

3.2 Énergies de liaison (en kcal/mol) pour le set proposé par Taylor *et al.*[5] obtenues avec les fonctionnelles PBE, vdW-DF2, rev-vdW-DF2, vdW-DF-cx, TS, TS+SCS, MBD@rsSCS et MBD@rsSCS/FI. L'erreur moyenne absolue (MAE), l'erreur moyenne (ME), la déviation maximum absolue (|MAX|) et l'erreur moyenne absolue en pourcentage (MAPE) sont calculées par rapport aux valeures de référence CCSDT(Q)/CBS[5]. 35

3.3 Énergies de liaison (en kcal/mol) pour le set L7 obtenues avec les fonctionnelles PBE, vdW-DF2, rev-vdW-DF2, vdW-DF-cx, TS, TS+SCS, MBD@rsSCS et MBD@rsSCS/FI. L'erreur moyenne absolue (MAE), l'erreur moyenne (ME), la déviation maximum absolue (|MAX|) et l'erreur moyenne absolue en pourcentage (MAPE) sont calculées par rapport aux valeurs de référence QCISD(T)/CBS[4]. 37

5.1 Énergies de réactions en kcal/mol pour les 16 réactions du set de Heßelmann[121] obtenues avec les méthodes : PBE, HF@PBE, RPA, AC-SOSEX et eh-TDHF. Les valeurs d'erreur moyenne absolue (MAE), erreur moyenne (ME) et déviation maximum absolue (|MAX|) ont été calculées par rapport aux valeurs de référence CCSD(T)[121] indiquées dans la dernière colonnes. Les résultats obtenus avec les deux implémentations (base d'ondes planes PW et bases localisées Gaussian) sont présentés. 64
5.2 Énergie de liaison du dimère formaldéhyde calculée pour différentes méthodes : RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX pour différentes initialisation du seuil de la procédure GSO. DT indique le seuil par défaut. La dernière ligne présente le temps total pris par chaque calcul. 72
5.3 Erreur moyenne absolue (MAE) et déviation maximum absolue (|MAX|) en kcal/mol pour le set A24 entre les résultats du code original avec la version GSO. 73
5.4 Énergie d'interaction en kcal/mol pour le set A24 obtenue avec les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX. Les valeurs d'erreur moyenne absolue (MAE), d'erreur moyenne (ME) et déviation maximum absolue (|MAX|) pour les méthodes RPA, eh-TDHF, AC-SOSEX et CCSD(T) ont été calculées par rapport aux valeurs de référence CCSDT(Q)[3]. 77
5.5 Énergie d'interaction en kcal/mol pour le set S22 obtenue avec les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX. Les valeurs d'erreur moyenne absolue (MAE), d'erreur moyenne (ME) et déviation maximum absolue (|MAX|) pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX ont été calculées par rapport aux valeurs de référence CCSD(T)[125]. 79

7.1 Énergie d'interaction MP2 en kcal/mol obtenue avec une implémentation dans une base d'ondes planes et comparés aux résultats de la littérature pour des bases localisées (Gaussian type orbitals - GTO). Les énergies ont été extrapolées à la limite CBS. La dernière colonne présente ces mêmes énergies corrigées (CP - *counterpoise correction*) pour prendre en compte l'erreur de superposition des bases (BSSE).[144]. 104

A.1 Énergie d'interaction et valeurs d'erreurs (MAE - ME - |MAX|) en kcal/mol obtenues pour la méthode RPA appliquée au set A24. CBS a été utilisé pour $E_{\text{RPA}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\text{RPA}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\text{RPA}}^{CBS(31,50)}$ et la différence d'énergie pour $E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=30}$, $E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=40}$ et $E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=50}$. L'énergie extrapolée CBS $E_{\text{RPA}}^{CBS(41,70)}$ a été utilisé comme référence. 110

A.2 Énergie d'interaction et valeurs d'erreurs (MAE - ME - |MAX|) en kcal/mol obtenues pour la méthode eh-TDHF appliquée au set A24. CBS a été utilisé pour $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(31,50)}$ et la différence d'énergie pour $E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=30}$, $E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=40}$ et $E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=50}$. L'énergie extrapolée CBS $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(41,70)}$ a été utilisé comme référence. . . . 111

A.3 Énergie d'interaction et valeurs d'erreurs (MAE - ME - |MAX|) en kcal/mol obtenues pour la méthode AC-SOSEX appliquée au set A24. CBS a été utilisé pour $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(31,50)}$ et la différence d'énergie pour $E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=30}$, $E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=40}$ et $E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=50}$. L'énergie extrapolée CBS $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(41,70)}$ a été utilisé comme référence. 112

A.4 Énergie d'interaction et valeurs d'erreurs (MAE - ME - |MAX|) en kcal/mol obtenues pour la méthode RPA appliquée aux configurations MFC. CBS a été utilisé pour $E_{\text{RPA}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\text{RPA}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\text{RPA}}^{CBS(31,50)}$ et la différence d'énergie pour $E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=30}$, $E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=40}$ et $E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=50}$. L'énergie extrapolée CBS $E_{\text{RPA}}^{CBS(41,70)}$ a été utilisé comme référence. 112

A.5 Énergie d'interaction et valeurs d'erreurs (MAE - ME - |MAX|) en kcal/mol obtenues pour la méthode eh-TDHF appliquée aux configurations MFC. CBS a été utilisé pour $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(31,50)}$ et la différence d'énergie pour $E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=30}$, $E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=40}$ et $E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=50}$. L'énergie extrapolée CBS $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(41,70)}$ a été utilisé comme référence. 113

A.6 Énergie d'interaction et valeurs d'erreurs (MAE - ME - |MAX|) en kcal/mol obtenues pour la méthode AC-SOSEX appliquée aux configurations MFC. CBS a été utilisé pour $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(31,50)}$ et la différence d'énergie pour $E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=30}$, $E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=40}$ et $E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=50}$. L'énergie extrapolée CBS $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(41,70)}$ a été utilisé comme référence. 113

A.7 Énergie de réaction en kcal/mol pour l'ensemble de réaction chimique de Heßelmann[121] obtenue avec la méthode RPA pour différents intervalles d'extrapolation. 114

A.8 Énergie de réaction en kcal/mol pour l'ensemble de réaction chimique de Heßelmann[121] obtenue avec la méthode eh-TDHF pour différents intervalles d'extrapolation. 114
A.9 Énergie de réaction en kcal/mol pour l'ensemble de réaction chimique de Heßelmann[121] obtenue avec la méthode AC-SOSEX pour différents intervalles d'extrapolation. 115

Chapitre 1

Introduction générale

Le domaine de la "chimie théorique", apparu au sortir de la seconde guerre mondiale s'est rapidement développé et a connu un essor important à partir des années 1960 en parallèle des progrès fait dans le domaine numérique. Cette vaste discipline recouvre l'ensemble des théories fondamentales utilisées pour déterminer ou prédire les comportements physiques existants au niveau atomique ou plus généralement dans la matière. La "chimie quantique" en particulier, s'inscrit dans le contexte de l'application de la mécanique quantique aux problèmes de la chimie. A partir de l'équation de Schrödinger et des approximations dérivées de celle-ci, les propriétés des édifices moléculaires découlant du comportement des électrons dans ces molécules peuvent être déterminées.

Néanmoins, cette équation fondamentale de la mécanique quantique, permettant l'interprétation du comportement des électrons et des noyaux dans la matière, ne peut être résolue que par des méthodes numériques, seul le cas de l'atome d'hydrogène pouvant être résolue analytiquement. C'est pourquoi les progrès dans le domaine numérique sont ainsi corrélés avec ceux dans le domaine de la chimie théorique. Cette avancée constante dans la compréhension de nouveaux systèmes physiques grâce à des méthodes toujours plus précises mais aussi toujours plus coûteuses a permis la démocratisation de ce genre de procédures dans les laboratoires. Certains points restent tout de même problématiques, en particulier le cas des interactions de longue portée qui seront discutées dans ce manuscrit.

Ces interactions de longue portée ou de "van der Waals" jouent un rôle prépondérant dans la stabilité des systèmes physiques. Bien qu'elle soient plutôt faibles,

ce sont elles qui exercent, en plus des interactions plus fortes de types ioniques ou covalentes, un rôle structurant à l'intérieur de la matière. Cela se démontre par la variété des systèmes dans lesquels sont impliquées ces types d'interactions. Pour ne citer que les exemples les plus connus, le domaine de la biologie est directement concerné avec des cas comme l'ADN où la compréhension des mécanismes impliquant des interactions de van der Waals est absolument nécessaire, ou encore leurs rôles dans les processus "hôte-récepteur" mettant en jeu des protéines ou des réactions chimiques.

Cependant, l'intérêt que l'on trouve, dans le domaine de la chimie quantique, à ces interactions, est leur capacité à mettre à mal de nombreuses méthodes développées de nos jours, en particulier celles développées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'inclusion de celles-ci dans les méthodes *ab initio* ou dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité est source de nombreux problèmes, leurs description engendrant généralement des coûts de calculs très supérieurs pour une précision, dans les résultats, peu satisfaisante. C'est pourquoi, Björkman *et al.*[1] en 2012 se demandait : "*Are we van der Waals ready ?*".

Aujourd'hui la théorie de la fonctionnelle de la densité permet d'obtenir avec précision des propriétés physiques comme par exemple les énergies de liaison, la structure d'un système et ce, pour les cas de molécules ou de solides. Seulement, cette affirmation ne peut être transposée à l'étude de cas incluant des interactions de van der Waals où cette théorie à ses niveaux d'approximations les plus simples échoue à décrire correctement la physique en jeu. La raison de cet échec est connue, les interactions à longue portée engendrent des effets de corrélation électronique ayant un caractère non local. Or, la théorie de la fonctionnelle de la densité dans des approximations locales ou semi-locales l'empêchent intrinsèquement d'être efficace pour ce genre de situation.

Afin d'inclure ces contributions de corrélation non locales, de nombreuses méthodes corrigées ont été proposées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces approximations ayant pour finalité de proposer des procédures permettant d'atteindre la précision chimique de 1 kcal/mol ont été hiérarchisées par Perdew et Schmidt en 2001[2]. Ce classement, appelé "l'échelle de Jacob" illustré par la figure 1.1, présente les différentes approximations en fonction de leur précision et de leur coût numérique. L'objectif de cette thèse peut ainsi se décrire comme une exploration de l'échelle de Jacob afin de fournir

des éléments de réponse à la question de Björkman.

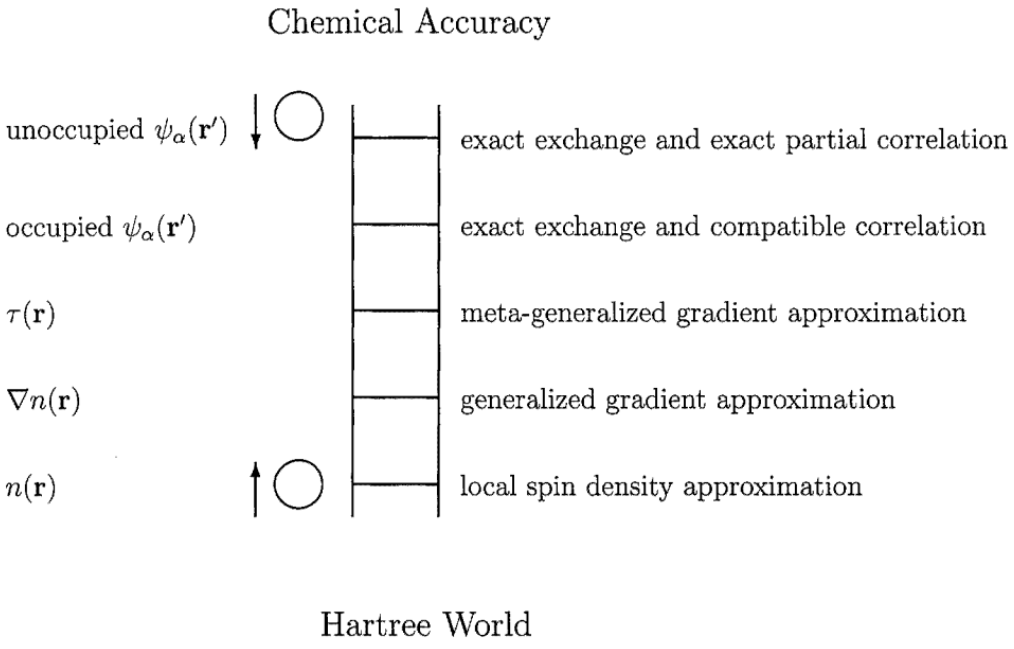


Figure 1.1 – L'échelle de Jacob appliquée à la chimie quantique d'après Perdew et Schmidt. La partie à gauche de l'échelle présente les variables utilisées, de bas en haut, la densité électronique, le gradient de la densité électronique, l'énergie cinétique de Kohn-Sham, les orbitales de Kohn-Sham occupées puis inoccupées. Cette figure est reproduite exactement depuis [2].

Dans le chapitre 2, nous introduisons le formalisme du point de vue de la chimie quantique, basé sur une approche Hartree-Fock qui ne prend pas en compte par définition les corrélations électroniques puis le formalisme d'un point de vue physique de la théorie de la fonctionnelle de la densité et présentons les approches exposées dans les deux premiers rangs de l'échelle de Jacob : l'approximation de la densité locale et l'approximation du gradient généralisé.

Le chapitre 3 présentera de manière succincte le contexte dans lequel ont été proposées différentes fonctionnelles corrigées afin de prendre en compte les interactions à longue portée. Dans l'optique de réaliser un travail de *benchmark* de ces méthodes, nous les avons appliquées aux calculs d'énergies de liaisons de petits complexes moléculaires largement utilisés dans la littérature et que l'on peut trouver dans les ensembles de molécules A24[3], L7[4] ou dans l'ensemble proposé par Taylor *et al.*[5].

Par la suite, les chapitres 4 et 5 permettront d'explorer le dernier échelon de l'échelle de Jacob. L'expression de l'énergie de corrélation dans le cadre du théorème de fluctuation-dissipation et connexion adiabatique nous permettra, à l'aide d'un formalisme basé sur les fonctions de réponse du système, d'expliciter premièrement l'approximation de la phase aléatoire (*Random Phase Approximation* RPA), puis deuxièmement, en incluant des effets d'échange à l'aide d'un kernel choisi, les méthodes eh-TDHF (*electron-hole Time Dependent Hartree-Fock*) et AC-SOSEX (*Adiabatic-Connection Second Ordre Screened Exchange*). L'implémentation de celles-ci dans un contexte d'ondes planes permettra en outre d'intégrer une procédure permettant la réduction de l'effort numérique de ces méthodes, nous offrant ainsi l'occasion d'étendre leur domaine d'applicabilité. Un parallèle clair, grâce à la formulation basée sur la matrice diélectrique et grâce à une implémentation en ondes planes adaptée, sera établi avec la théorie de la perturbation de Møller-Plesset au second ordre dans le chapitre 7.

L'utilisation de base localisée ou, dans notre cas, de base d'ondes planes impliquant un nombre limité de fonctions dans ces bases, le chapitre 6 fournira les éléments constitutifs de la technique d'extrapolation à la limite de base (*Complete Basis Set* CBS). Par ailleurs, nous présenterons aussi une méthode relativement efficace permettant d'extrapoler les différences d'énergie de corrélation en s'appuyant sur une propriété de cohérence de la taille des systèmes engagés.

Enfin, nous conclurons ce manuscrit en mettant en valeur les principaux enseignements que l'on peut tirer de nos travaux, puis nous proposerons quelques perspectives envisagées comme prolongement de cette thèse.

Chapitre 2

La théorie de la fonctionnelle de la densité

Sommaire

2.1 L'approche de Hartree 6
2.2 Approche de Hartree-Fock 7
2.2.1 Principe d'exclusion de Pauli 8
2.2.2 Le problème de la corrélation 9
2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité 9
2.4 Théorèmes fondamentaux 10
2.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn 10
2.4.2 Ansatz de Kohn et Sham 11
2.5 Approximation du potentiel d'échange-corrélation . . 13
2.5.1 L'approximation de la densité locale 13
2.5.2 L'approximation des gradients généralisée 14
2.6 Les pseudo-potentiels 15
2.6.1 Théorème de Bloch et ondes planes 15
2.6.2 Pseudopotentiels et ondes planes 16
2.6.3 Projector Augmented Wave 17
2.7 Limitations de la DFT 18
2.8 Conclusion 20

Les propriétés physiques de la matière découlent du comportement des électrons autour des noyaux à l'intérieur de la matière, la structure électronique. La mécanique quantique et l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ fournissent le cadre idéal pour décrire la fonction d'onde à N électrons du système étudié $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$. Étant donné le nombre important d'électrons dans un système réaliste, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible, sauf dans quelques cas particuliers.

Dans ce chapitre nous présenterons les bases nécessaires à la compréhension de la théorie de la fonctionnelle de la densité ("Density Functional Theory ou DFT"), en résumant les différentes étapes du cheminement qui ont conduits à la formulation de cette théorie.

2.1 L'approche de Hartree

La méthode de Hartree découle du constat que pour un atome quelconque, son cortège électronique peut être de l'ordre d'une centaine d'électrons, induisant une complexité numérique empêchant la résolution de ce genre de système. En revanche, la résolution exacte du système atomique le plus simple, c'est-à-dire le cas de l'atome d'hydrogène, peut se faire exactement. Partant de ces données, l'approche de Hartree propose d'exprimer la fonction d'onde globale du système comme un produit de fonctions mono-électroniques. A l'aide d'une autre approximation, dite de Born-Oppenheimer ou *approximation adiabatique*, basée sur l'observation que le quotient entre les masses d'un électron et d'un noyau est généralement de l'ordre de moins de 0.1%, il est possible d'exprimer la fonction d'onde électronique ainsi :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)...\psi(\mathbf{r}_N). \tag{2.1}$$

De plus, cette approximation implique que la vitesse moyenne d'un électron est plus grande que celle d'un nucléon. Il est donc facile de supposer que les électrons évoluent dans un champ où les positions des noyaux sont fixes. Dans la suite, les notations $\mathbf{r}$ et $\mathbf{R}$, expriment respectivement les positions spatiales de l'électron et du noyau. L'Hamiltonien mono-électronique peut alors s'écrire comme (ε_0 est la constante diélectrique du vide) :

$$\begin{aligned}\hat{H}_i &= -\frac{\hbar}{2m}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{j=1}^{N}\frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\sum_{j=1}^{N}\frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}', \\ &= -\frac{\hbar}{2m}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{j=1}^{n}\frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + V_H(\mathbf{r}_i).\end{aligned} \tag{2.2}$$

Où le premier terme correspond à l'énergie cinétique, puis le deuxième et troisième terme correspondent au potentiel, dit effectif, ressenti par les électrons. Cet Hamiltonien, permet d'obtenir les équations de Schrödinger mono-électroniques :

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}). \tag{2.3}$$

Ainsi, ce potentiel tient compte de l'interaction électron-noyau et de l'interaction électron-électron.

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_N(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \tag{2.4}$$

A l'aide des fonctions d'ondes mono-électroniques obtenues d'après la solution de l'équation 2.3, la densité électronique du système est obtenue :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r})^*\psi_i(\mathbf{r}). \tag{2.5}$$

L'inter-dépendance entre la fonction d'onde et la potentiel de Hartree, se fait à travers l'équation de Poisson.

$$\Delta V_H(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})/\varepsilon_0. \tag{2.6}$$

Ce cycle auto-cohérent pour obtenir la fonction d'onde totale du système étudié à l'aide des fonctions d'ondes mono-électroniques et du potentiel de Hartree est un aspect fondamental de l'approche de Hartree.

2.2 Approche de Hartree-Fock

Bien que l'approche de Hartree soit facilement traitable de manière numérique via l'auto-cohérence comprise à l'intérieur de celle ci, cette approximation ne parvient pas à capturer des éléments physiques essentiels. En particulier, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

2.2.1 Principe d'exclusion de Pauli

En effet, les électrons sont des particules de types fermions indiscernables et de spin égal à $\frac{1}{2}$. Le principe de Pauli énonce clairement que deux fermions de même spin ne peuvent occuper le même état quantique puisque leur fonction d'onde est anti-symétrique. L'interaction manquante dans l'approche de Hartree est donc l'interaction d'échange qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des positions pour n'importe quelle paire d'électrons et qui rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_a, ..., \mathbf{r}_b, ..., \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_b, ..., \mathbf{r}_a, ..., \mathbf{r}_N), \tag{2.7}$$

où les positions des électrons a et b ont été interverties. Afin de tenir compte de l'indiscernabilité des particules et du caractère antisymétrique de la fonction d'onde, une fonction de type *déterminant de Slater* est requise :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \tag{2.8}$$

D'après l'approximation de Hartree-Fock qui postule que la fonction d'onde du système prend la forme montrée dans l'équation 2.8 et en suivant la procédure variationnelle (cf. section 2.1), l'Hamiltonien mono-électronique prend cette forme :

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar}{2m}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{j=1}^{n}\frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + V_H(\mathbf{r}_i) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\sum_{j=1}^{N}\frac{\psi_j(\mathbf{r}')^*\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'. \tag{2.9}$$

En comparant à l'équation 2.2, on peut voir le dernier terme apparaître, l'intégrale d'échange qui provient de la nature antisymétrique de la fonction d'onde électronique. La complexité apportée par la prise en compte de l'échange est forte, rendant les calculs de type Hartree-Fock considérablement plus lourds en terme d'effort de calcul, cela est rendu visible de par la non linéarité en ψ_i de ce dernier terme.

2.2.2 Le problème de la corrélation

La conséquence du principe d'exclusion de Pauli implique une séparation spatiale, que l'on considère sphérique en première approximation, entre des électrons de même spin, induisant un espace vide ayant une charge équivalente à $+\frac{1}{2}e$ autour de l'électron. Cet espace, appelé "trou de Fermi", illustre parfaitement le phénomène d'échange pour des paires d'électrons de même spin, *i.e.* $\uparrow - \uparrow$ ou $\downarrow - \downarrow$. Quel phénomène apparaît lorsque ces électrons sont de spins opposés ?

Dans ce cas, aucun principe, tel que celui de Pauli, n'empêche ces électrons de se trouver dans la même région de l'espace. Ainsi, ils peuvent pénétrer dans le "trou de Fermi". Au contraire des paires d'électrons de même spin, les paires d'électrons de spin opposés ne sont pas traités par Hartree-Fock, le phénomène de "corrélation" n'est pas pris en compte dans cette approche. De la même manière que le postulat du "trou d'échange de Fermi" excluant les électrons de spins parallèles de la même région, un "trou de corrélation" peut être imaginé s'agissant d'électrons de spins opposés, ceux-ci étant corrélés par des interactions Coulombiennes. Ces quasiparticules contribuent donc, elles aussi, à l'énergie totale du système. D'après le formalisme établi dans la section 2.2, l'énergie propre à la corrélation appelé E_{corr} peut se trouver comme étant la différence entre l'énergie totale et celle de Hartree-Fock :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF}. \tag{2.10}$$

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité représente aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisée dans les calculs théoriques pour obtenir la structure électronique d'un système étudié. Depuis sa création, la communauté scientifique, à travers de nombreux travaux [6], a tentée d'améliorer l'efficacité et la précision des ces méthodes dans les domaines de la chimie quantique ou de la physique de la matière condensée.

C'est Llewellyn Thomas [7] en 1927 et Enrico Fermi [8] en 1928, qui, dans leurs travaux ont été pionniers dans la construction de la fonctionnelle de la densité. En effet, leur idée était d'exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction d'une variable simple, la densité électronique.

Avant cela, la fonction d'onde était la variable utilisée pour décrire un système, menant pour un système à N électrons à $4N$ variables dans un cas magnétique ou $3N$ variables dans un cas sans spin. L'intérêt d'utiliser la densité électronique est de réduire ce nombre de variables rendant la tâche beaucoup plus simple.

Ainsi, Thomas et Fermi, ont proposé chacun une expression pour l'énergie totale, où l'énergie cinétique, d'échange et de corrélation étaient développées à partir du cas simple d'un gaz d'électron uniforme. L'expression de ces quantités en fonction de la densité électronique est ce qui donne à cette théorie son caractère de *fonctionnelle*. Néanmoins, bien que l'idée de Thomas et Fermi fonctionne intuitivement, il faudra attendre l'année 1964 pour que le formalisme mathématique requit pour mettre en œuvre cette théorie soit proposé par Hohenberg et Kohn [9].

2.4 Théorèmes fondamentaux

2.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité permet de remplacer en toute rigueur la détermination de l'état fondamental d'un système à N particules en interaction par la résolution de l'état fondamental d'un système de particules indépendantes évoluant dans un potentiel, qui est la somme du potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ et d'un potentiel moyen décrivant l'interaction électron-électron, rendant compte des interactions avec les autres particules. Pour cela, la théorie de la fonctionnelle de la densité stipule que la densité électronique possède toutes les informations nécessaires pour décrire le système. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont la preuve que cette affirmation est vraie.

Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné.

$$\boxed{E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.} \tag{2.11}$$

où $F[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle qui ne dépend pas du potentiel externe

mais uniquement de la densité électronique.

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \tag{2.12}$$

Sous cette formulation, la DFT est exacte, puisqu'elle inclut tous les effets qui font la physique du problème dans le terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ que l'on cherche à déterminer. En pratique, cette fonctionnelle d'échange-corrélation doit être approximée. Les outils et approximations nécessaires à la détermination de ce terme seront présentés dans la section 2.5.

Théorème 2 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

$$\boxed{E_0 = min_\rho E[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho_0(\mathbf{r})].} \tag{2.13}$$

Dans ce travail, nous nous focaliserons sur la DFT appliquée à la détermination de l'état fondamental, selon le formalisme développé par Kohn et Sham en 1965 [10], présenté dans la section suivante. Évidemment, des méthodes étendues et généralisées aux états excités existent, tel que la DFT dépendante du temps (*time-dependent density functional theory - TDDFT*) [11], d'autres généralisations du formalisme de Kohn-Sham [12] ou encore l'approximation GW[13] qui n'entre pas dans le cadre de la DFT.

2.4.2 Ansatz de Kohn et Sham

Le travail de Hohenberg et Kohn, prouvant l'applicabilité de la DFT, a été repris par Kohn et Sham, qui, en 1965 ont proposés un *ansatz* dans lequel le système réel à plusieurs particules est remplacé par un autre système, fictif, où les particules sont sans interaction mais entourées par un potentiel effectif fictif ν_{eff}. La densité électronique du système fictif de Kohn-Sham, égale à la densité électronique du système réel, en termes d'orbitales mono-électroniques prend cette forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \tag{2.14}$$

L'équation de Schrödinger peut ainsi être reformulée sous la forme d'équations dites de Kohn-Sham :

$$\hat{H}\psi_i(\mathbf{r}) = [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \nu_{eff}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \tag{2.15}$$

où le potentiel effectif est défini comme :

$$\nu_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \nu_{xc}(\mathbf{r}), \tag{2.16}$$

avec $\hat{V}_{ext}$ le potentiel externe généré par les noyaux, V_H le potentiel de Hartree correspondant à l'interaction électrostatique entre électrons et ν_{xc} le potentiel d'échange-corrélation.

L'énergie totale de l'état fondamental s'écrit alors comme :

$$E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int V_H(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \tag{2.17}$$

où la contribution à l'énergie cinétique est représentée comme suit :

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{\substack{i \\ occupe}}^{N} \int \psi_i^*(\mathbf{r})\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m}\psi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{2.18}$$

D'après l'équation 2.17, le potentiel d'échange-corrélation peut être obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$\boxed{\nu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})}.} \tag{2.19}$$

A l'aide de ce formalisme, Kohn et Sham ont réussi à réduire un système à N électrons interagissant à un système de N équations couplées représentant des électrons indépendants soumis à un même potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$. La résolution de ce système d'équations implique néanmoins des approximations pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation à travers sa dérivée. De ce fait, différentes fonctionnelles ont été mis au point afin d'obtenir une expression de ce terme représentant un petite partie de l'énergie totale, mais dans lequel la majorité de l'information manquante sur les interactions est comprise.

2.5 Approximation du potentiel d'échange-corrélation

Lors de ce travail, deux approximations furent utilisées, entres autres, pour exprimer ce potentiel, l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation - LDA*) et l'approximation des gradients généralisés (*Generalized Gradient Approximation - GGA*).

2.5.1 L'approximation de la densité locale

L'expression de la LDA fut proposée par Kohn et Sham en 1965 [10], l'idée étant de considérer un gaz d'électrons inhomogène comme homogène localement, c'est-à-dire de ne pas considérer les effets de variation de la densité. Ainsi, dans cette approximation, le terme d'échange-corrélation ne dépend que de la valeur locale de la densité :

$$\boxed{E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{homo}\left(\rho(\mathbf{r})\right) d\mathbf{r},} \tag{2.20}$$

où ϵ_{xc}^{homo} est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un gaz d'électron homogène, paramétrisée plus tard par Perdew et Zunger [14]. Il est important de noter que cette fonctionnelle n'est dépendante que de $\mathbf{r}$, d'où son caractère local.

Il est facile de généraliser cette expression au cas de système magnétique polarisé en spin, la LSDA (*Local Spin Density Approximation*) exprime le potentiel d'échange-corrélation en fonction de la densité polarisée en spin :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]\epsilon_{xc}^{homo}(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \tag{2.21}$$

L'application de cette fonctionnelle, bien que simpliste à certains égards, a démontré une amélioration des résultats par rapport à l'approximation de Hartree-Fock. Cela peut s'expliquer par :

- la LDA étant exacte pour les systèmes à densité uniforme, et presque exacte pour les cas où les variations de densité sont faibles, l'étude de métaux simples dans le cadre de cette approximation est réaliste.

- l'annulation d'erreurs entre le terme d'échange et de corrélation peut amener à des résultats de qualité pour certains matériaux.

Néanmoins, le caractère très local de cette fonctionnelle entraîne forcément des échecs pour la description de systèmes plus complexes. C'est pourquoi la construction d'une fonctionnelle d'échange-corrélation plus réaliste semble évident.

2.5.2 L'approximation des gradients généralisée

D'après la formule de la LDA, cette expression peut être considérée comme le premier terme d'un développement de Taylor. L'idée la plus simple pour étendre cette fonctionnelle au delà de la LDA est d'inclure les variations de la densité autour de la position spatiale $\mathbf{r}$ à travers son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$.

Cela a conduit à la création de la méthode de développement du gradient (*Gradient Expansion Approximation - GEA*), qui s'est révélée être inefficace pour obtenir des résultats en accord avec la réalité. En effet, les règles auxquelles devaient obéir le trou d'échange-corrélation dans le système, par exemple la densité négative dans le trou d'échange, n'étant plus respectées, conduisait à la description de situations non-physiques.

En revanche, plutôt que d'étendre le développement de Taylor selon $\nabla\rho(\mathbf{r})$ mais, en combinant les termes locaux avec les termes non-locaux (gradient de la densité), cela a permis la création d'une nouvelle classe de méthode : les approximations de gradients généralisés (GGA).

$$\boxed{E_{cx}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{homo}(\rho(\mathbf{r}))F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|)d\mathbf{r},} \tag{2.22}$$

où la fonction F_{xc} permet la prise en compte des variations de la densité autour de $\mathbf{r}$ et corrige l'expression de la LDA dans l'équation 2.20.

Parmi ces corrections, différentes formes ont été développées afin d'exprimer la fonction F_{xc}. Entre autres, on peut citer celle de Becke en 1988, appelée B88[15] construite de telle manière à reproduire le comportement asymptotique du terme d'échange. Celle développée par Perdew *et al.* en 1986 [16], qui apporte une correction au terme de corrélation, spécifiquement dans le cas d'atomes, molécules ou de surfaces métalliques. Et d'autres, largement utilisées de nos jours, telles que

PW91[17] développé par Perdew et Wang ou encore la reformulation de PW91 par Perdew, Burke et Enzerhof, appelée PBE [18, 19], utilisée lors de ce travail.

2.6 Les pseudo-potentiels

Dans le domaine de la chimie quantique, plus précisément dans le cadre de la DFT, les pseudo-potentiels (PP) représentent un ensemble de méthodes permettant la substitution du potentiel d'interaction dû aux électrons dits "de cœur" et du noyau, par un potentiel effectif qui permet de traiter uniquement les électrons de valence qui entrent directement dans le processus de liaison chimique contrairement aux électrons de cœur.

Lors de ce travail la majorité des calculs a été réalisée sur des PP dits PAW (*Projector Augmented Wave*) construits dans le cadre des deux fonctionnelles principales de la DFT présentées précédemment : LDA et GGA. Les sections suivantes présentent les éléments constitutifs de ce formalisme.

2.6.1 Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un cristal parfait et à une température nulle ($0K$), les atomes sont placés de manière régulière et périodique. Les potentiels externes engendrés par les électrons sont, de fait, périodiques selon la maille unitaire. Ainsi, la périodicité dans le potentiel peut être présentée comme :

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = V(\mathbf{r}), \tag{2.23}$$

où $\mathbf{R}$ est un vecteur traduisant l'invariance du potentiel V pour toute translation selon ce vecteur. Le théorème de Bloch requiert cette condition pour exprimer la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}$ d'une particule unique dans un cristal en terme de fonction d'ondes des vecteurs de l'espace réciproque. Si l'on écrit $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r})$ où $u_k(\mathbf{r})$ est une fonction ayant la symétrie de périodicité du réseau, c'est-à-dire respectant la condition $u_k(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_k(\mathbf{r})$ alors :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}u_k(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{2.24}$$

où $\mathbf{k}$ est un vecteur de l'espace réciproque et $\mathbf{R}$ le vecteur de la maille dans l'espace direct. Dans cette égalité, le premier terme de droite représente la partie

périodique de la fonction d'onde. De la même manière, le second terme peut être exprimé par un développement en ondes planes ayant pour vecteur d'ondes les vecteurs de la maille réciproque du cristal.

Les conditions aux limites sont également prises en compte par le théorème de Bloch :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{2.25}$$

où $\mathbf{G}$ représente un vecteur du réseau réciproque. Pour traiter un nombre infini d'électrons, ce théorème permet d'exprimer la fonction d'onde à l'aide d'un nombre infini de vecteurs de l'espace réciproque dans la première zone de Brillouin. Les fonctions d'ondes propres à chaque point $\mathbf{k}$ sont exprimées dans une base d'ondes planes discrètes avec, chacune, un poids $C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ représentant une énergie cinétique de $(\frac{\hbar^2}{2m})|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2$. Si $\mathbf{G}$ est grand, les coefficients $C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ sont plus faibles. L'introduction d'un rayon de coupure "*cut-off*" permet de réduire la gamme en énergie et donc la base d'ondes planes utilisée sans retirer d'information puisque les ondes planes possédant une énergie cinétique grande jouent un faible rôle.

2.6.2 Pseudopotentiels et ondes planes

Les PP utilisés sont des PP "*ab initio*", c'est-à-dire qu'ils n'ont pas été ajustés à partir de données expérimentales mais à partir de calcul "tout-électron" pour chaque élément du tableau périodique. Pour la plupart des systèmes, les électrons de cœur sont fortement liés au noyau, ainsi, ils peuvent être considérés comme inertes. Cette approximation est appelée approximation de cœur gelé (*frozen core approximation*). Il est donc considéré que les électrons de cœur et le noyau agissent sur les électrons de valence à travers un potentiel effectif : le pseudo-potentiel, réduisant le nombre d'électrons à prendre en compte lors de la détermination de l'état fondamental du système étudié.

Cette méthode basée sur les PP respecte différentes approximations :

- le potentiel de cœur est remplacé par un PP dont la fonction d'onde ψ^{PS} reproduit la fonction d'onde au delà d'un rayon de cœur r_c choisi.

- une base d'onde plane est suffisante pour représenter ψ^{PS}. Les fonctions d'ondes peuvent donc être décrites à l'aide d'ondes planes de faible **G**.

2.6.3 Projector Augmented Wave

Proposé en 1994 par Peter Blöchl[20], le formalisme PAW allie les méthodes à base de pseudo-potentiels avec les méthodes d'onde plane augmentée linéarisée (*linear augmented plane wave - LAPW*). Basé sur l'observation que la fonction d'onde électronique possède différentes formes dans différentes régions de l'espace, ainsi, elle varie peu entre les atomes dû à un faible potentiel alors qu'elle oscille très rapidement autour des noyaux à cause du potentiel très fort. La fonction d'onde est ainsi décomposée en deux régions, la région d'augmentation et la région interstitielle.

- **région d'augmentation** : définie par une sphère autour du noyau de rayon r_c dépendant du type du noyau et choisie de façon à contenir la quasi-totalité de la densité électronique des électrons de cœur.
- **région interstitielle** : couvre tout l'espace en dehors des régions d'augmentation.

Dans la région interstitielle, la densité électronique sera relativement constante. Par conséquent, une base d'onde plane pourra facilement décrire le potentiel. En revanche, dans la zone d'augmentation, un grand nombre d'électrons sera présent dans une petite sphère de volume. À cause des variations de la fonction d'onde et de la distribution de charge dans cette espace, la décomposition de Fourier du potentiel entraînera des composantes possédant de grands vecteurs d'ondes, défavorisant le traitement à l'aide d'onde plane comme expliqué dans la section 2.6.1. Une condition de continuité à l'interface de ces deux zones sur les fonctions d'ondes et leurs dérivées est respectée.

Ainsi, dans le formalisme PAW, la fonction d'onde des états de cœur s'écrit comme la décomposition en trois contributions :

$$|\psi_c\rangle = |\tilde{\psi}_c\rangle + |\phi_c\rangle - |\tilde{\phi}_c\rangle \tag{2.26}$$

où $|\tilde{\psi}_c\rangle$ est une pseudo-fonction d'onde de cœur identique à la fonction d'onde de cœur en dehors de la région d'augmentation. $|\phi_c\rangle$ est une fonction d'onde tout-

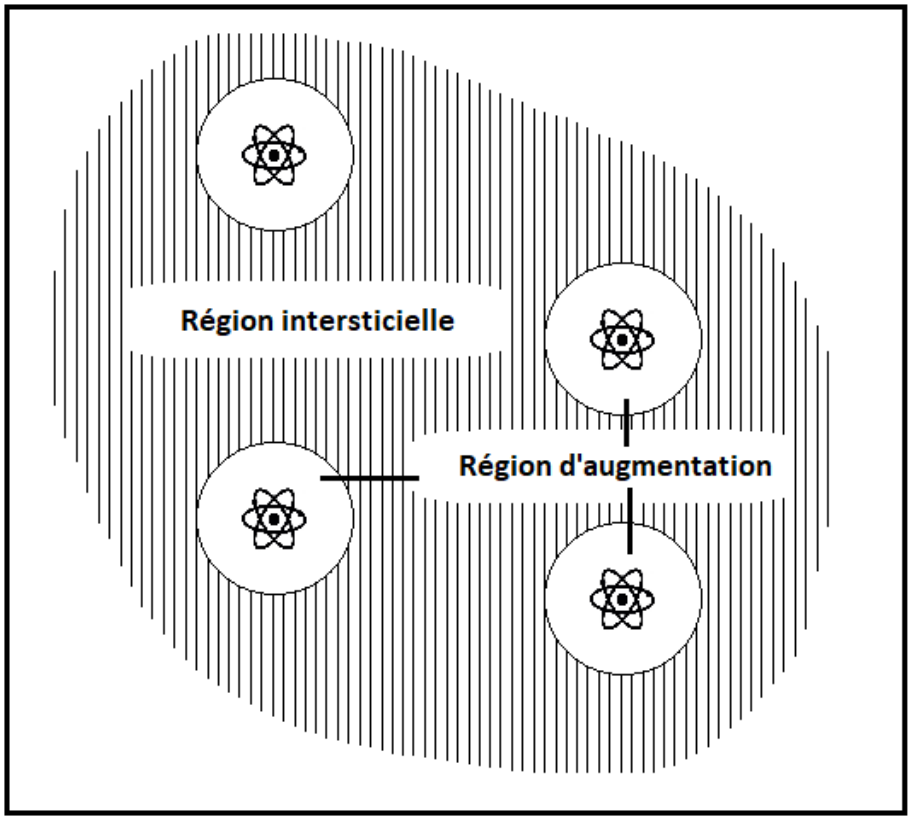


Figure 2.1 – Séparation de l'espace en deux régions.

électrons identique à l'état de cœur $|\psi_c\rangle$ mais exprimée comme le produit d'une fonction radiale avec des harmoniques sphériques. $|\tilde{\phi}_c\rangle$ identique à la pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}_c\rangle$ mais, là aussi, exprimée comme le produit d'une fonction radiale avec des harmoniques sphériques.

Dans le cas d'une fonction d'onde mono-électronique de valence, on a :

$$|\psi_v\rangle = |\tilde{\psi}_v\rangle + \sum_{i,a} \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_a \rangle (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle). \tag{2.27}$$

où les $\tilde{p}_i$ sont un ensemble de fonctions appelées "projecteurs".

2.7 Limitations de la DFT

Bien que la DFT soit aujourd'hui une technique standard dans le domaine de la chimie et physique théorique, surtout depuis l'année 1998 pendant laquelle Kohn et Pople ont reçu conjointement le prix Nobel de chimie pour leur dé-

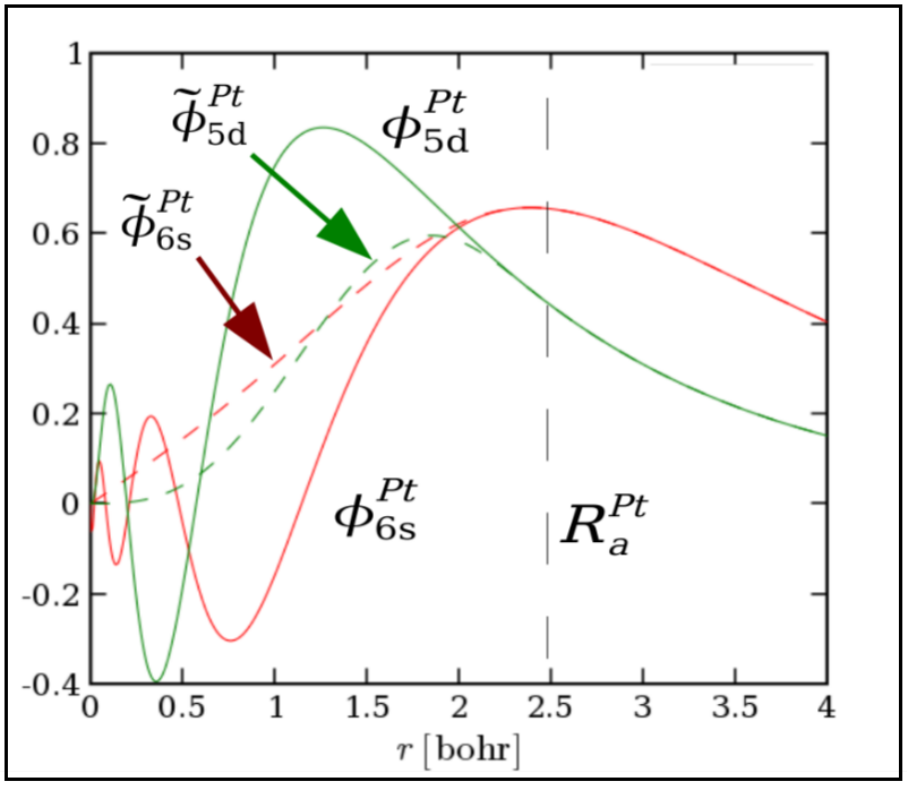


Figure 2.2 – Illustration des pseudo-fonctions d'onde $|\tilde{\phi}_c\rangle$, produit d'une partie radial avec des harmoniques sphériques, par rapport à la pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}_c\rangle$ dans le cas de l'atome de Platine. Ici, R_a^{Pt} correspond à la notation r_c dans le texte, le rayon de la sphère d'augmentation.

veloppement de méthode de chimie quantique ainsi que pour la théorie de la fonctionnelle de la densité, de nombreuses limitations l'empêchent d'être applicable universellement. Dans le cadre des approximations telles que la LDA ou la GGA :

(i) les gaps dans les solides sont sous-estimés,

(ii) les systèmes fortement corrélés sont mal décrits,

(iii) les états excités ne sont pas traités par la DFT,

(iv) ces fonctionnelles ne parviennent pas à décrire correctement les interactions à longue portée de type van der Waals.

De nombreux progrès ont néanmoins été réalisés par le biais de nouvelles fonctionnelles permettant la prise en compte de ce genre d'effets. On peut citer les fonctionnelles HSE[21], GGA+U[22, 23] ou encore la théorie de champ moyen

dynamique[24], dans un autre contexte, qui tentent de fournir le formalisme nécessaire à la compréhension de ces systèmes physiques. Ces nouveaux outils, à la base de nombreuses publications aujourd'hui, font avancer le développement de la DFT et permettent de corriger quelques difficultés. Pourtant, aucun d'entre eux n'ont la force et le poids suffisants pour devenir un outil universel applicable à l'ensemble des situations physiques imaginables.

Ce manuscrit peut se voir comme un recensement des dernières avancées proposées à la DFT pour la prise en compte des effets longue portée présents dans la matière. En effet, ces interactions de dispersion ou de van der Waals, ont une importance majeure et de nombreuses corrections empiriques/semi-empiriques ou de nouveaux développements ont été proposés afin de les décrire correctement.

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les notions et notations de base qui seront utilisées dans le reste du manuscrit. Dans le cadre de la DFT, les notions de corrélation et d'échange sont primordiales pour la compréhension du problème. De plus, l'approche PAW permettant des calculs tout-électron très puissants, à l'aide d'un formalisme basé sur la description de la fonction d'onde en ondes planes, a aussi été présentée.
Certains éléments de ce chapitre seront utilisés dans le chapitre 4, afin d'introduire la notion de *connexion adiabatique* permettant la formulation de l'énergie de corrélation en fonction des matrices de réponse du système puis dans le chapitre 7 afin d'introduire une méthode post-Hartree-Fock : la théorie de perturbation de Møller-Plesset de deuxième ordre (MP2).[25]

Chapitre 3

Application de méthodes empiriques et semi-empiriques

Sommaire

3.1 Les différentes corrections apportées à la DFT 22
3.1.1 La famille des fonctionnelles non-locales van der Waals 22
3.1.2 La méthode de Tkatchenko et Scheffler 24
3.1.2.1 Méthode de correction par paire 24
3.1.2.2 La méthode de Tkatchenko-Scheffler - TS . . 25
3.1.2.3 La méthode d'écrantage auto-cohérente . . . 26
3.1.3 Le schéma à plusieurs corps (MBD) 27
3.1.3.1 La méthode des ions fractionnés 29
3.2 Paramètres de calculs 30
3.3 Résultats pour l'ensemble A24 31
3.4 Résultats pour l'ensemble "blindtest" 34
3.5 Résultats pour l'ensemble L7 35
3.6 Conclusion 38

Les résultats présentés dans ce chapitre sont reproduits, avec accord, depuis :

J. Claudot, W. J. Kim, A. Dixit, H. Kim, T. Gould, D. Rocca et S. Lebègue. J. Chem. Phys. 148, 064112 (2018)[26]

Les interactions de type van der Waals se trouvent dans de nombreux systèmes[27] et leur bonne description est critique dans la détermination des propriétés physiques, chimiques et même biologiques de ces systèmes. Les approximations les plus courantes en DFT, à cause de leur caractère local ou, au mieux, semi-local, échouent à décrire correctement ces comportements qui sont non locaux. Ainsi, de nombreuses méthodes ont été développées afin de contrer ces lacunes. En particulier, nous pouvons citer les méthodes de correction empirique de la DFT, tel que, PBE-D2[28] ou PBE-D3[29], qui sont aujourd'hui largement reconnues puisqu'elle n'apportent presque aucun coût de calcul à ajouter et sont relativement simples à implémenter dans des codes déjà existants.

Dans ce chapitre, nous nous proposons, dans une première partie, de présenter différents types de méthodes conçues pour corriger ce problème dû à la dispersion. La famille des fonctionnelles non-locales van der Waals (vdW-DF)[30, 31, 32], la méthode de Tkatchenko-Scheffler (TS) et ses variantes[33, 34] puis les méthodes à plusieurs corps (*many body dispersion scheme - MBD*)[35, 36, 37]. Dans une seconde partie, nous appliquerons ces méthodes aux calculs de l'énergie de liaison de divers complexes moléculaires composant des sets de molécules utilisés comme référence ou "*benchmark*" dans le domaine de la chimie théorique.

3.1 Les différentes corrections apportées à la DFT

3.1.1 La famille des fonctionnelles non-locales van der Waals

En 2004, Dion *et al.*[30] ont proposé une fonctionnelle, appelé vdW-DF1 (*van der Waals Density Functional 1*) permettant de prendre en compte les forces de van der Waals de façon uniforme en décomposant le terme d'énergie d'échange-corrélation en trois parties :

$$E_{\mathrm{xc}}[\rho] = E_{\mathrm{x}}[\rho] + E_{\mathrm{c}}^{0}[\rho] + E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{nl}}[\rho], \tag{3.1}$$

où le premier terme à droite de cette égalité $E_{\mathrm{x}}[\rho]$ est l'énergie d'échange calculée à l'aide d'une fonctionnelle de niveau GGA, le deuxième terme $E_{\mathrm{c}}^{0}[\rho]$ correspond à l'énergie de corrélation locale approximée au niveau LDA. Le dernier terme correspond à la fonctionnelle non-locale de l'énergie de corrélation :

$$E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{nl}}[\rho] = \frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}'), \tag{3.2}$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique au point $\mathbf{r}$ et $\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ est un kernel construit de manière à capturer les effets de corrélation non-locaux. D'après l'approximation plasmon-pole qui permet d'exprimer la réponse diélectrique locale à tous les points de l'espace[30, 38, 31, 32, 39], le kernel non-local prend la forme suivante :

$$\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{2me^4}{\pi^2}\int_0^\infty a^2 da \int_0^\infty b^2 db\; W(a,b)T\left(\nu(a),\nu(b),\nu'(a),\nu'(b)\right), \tag{3.3}$$

dans lequel,

$$\begin{aligned} W(a,b) =& 2[(3-a^2)b\cos b\sin a + (3-b^2)a\cos a\sin b \\ &+ (a^2+b^2-3)\sin a\sin b - 3ab\cos a\cos b]/a^3b^3, \end{aligned} \tag{3.4}$$

et

$$T(w,x,y,z) = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{w+x}+\frac{1}{y+z}\right]\left[\frac{1}{(w+y)(x+z)}+\frac{1}{(w+z)(y+x)}\right]. \tag{3.5}$$

ν et ν' dans l'équation 3.3 sont égaux à

$$\begin{aligned} \nu(y) &= y^2/2[1-\exp(-4\pi y^2/9d^2)], \\ \nu'(y) &= y^2/2[1-\exp(-4\pi y^2/9d'^2)], \end{aligned} \tag{3.6}$$

où $d(\mathbf{r},\mathbf{r}') = |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|q_0(\mathbf{r})$ et $d'(\mathbf{r},\mathbf{r}') = |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|q_0(\mathbf{r}')$. Ainsi, l'énergie de corrélation non-locale dépend des distances $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ à travers les paramètres $d(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ et $d'(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ et le paramètre :

$$q_0(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{3}\epsilon_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}\rho(\mathbf{r}) - \frac{Z_{\mathrm{ab}}}{9}s^2(\mathbf{r})k_{\mathrm{F}}(\mathbf{r}), \tag{3.7}$$

où $k_{\mathrm{F}}^3(\mathbf{r}) = 3\pi^2\rho(\mathbf{r})$ est le vecteur d'onde de Fermi et $s(\mathbf{r}) = \nabla\rho(\mathbf{r})/2k(\mathrm{F})(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$ est le gradient de densité réduit.

La version originale de la fonctionnelle vdW-DF1 utilisait la fonctionnelle d'échange appelée "revPBE" (pour *revised Perdew-Burke-Enzerhof*)[40, 30, 41] et une valeur calculée pour $Z_{\mathrm{ab}} = -0.8491$[30] incluse dans la fonctionnelle non-locale, à travers l'équation 3.7, afin de reproduire le comportement de l'énergie de corrélation pour des densités variant lentement. Néanmoins, il a été constaté que cette fonctionnelle, vdW-DF1 surestime les distances d'équilibre à cause du caractère trop répulsif de la fonctionnelle d'échange revPBE, et sous-estime la force des liaisons hydrogènes[42].

Afin de résoudre ces problèmes, une seconde version, appelée vdW-DF2, a été développée par Lee *et al.* en 2010 [31]. Dans cette seconde version, la fonctionnelle d'échange trop répulsive revPBE est remplacée par la fonctionnelle d'échange PW86[16]. Dans le but de reproduire le comportement asymptotique de l'énergie de corrélation, Lee *et al.* ont utilisés $Z_{\mathrm{ab}} = -1.887$. Récemment, Hamada a proposé une version améliorée de vdW-DF2, appelée rev-vDW-DF2[43], en couplant la version révisée de la fonctionnelle d'échange B86b, communément appelé B86R, avec la fonctionnelle non-locale vdW-DF2. Cette fonctionnelle d'échange B86R a été construite de telle manière à mimer le comportement de B86b à la limite d'un fort gradient tout en prenant la forme d'un gradient de deuxième ordre dans la limite basse[44].

Berland et Hyldgaard[32] ont proposé de coupler une autre fonctionnelle d'échange avec vdW-DF1, le choix s'est porté sur la fonctionnelle LV-PW86r proposée par Langreth et Vosko [45]. Cette combinaison a mené à la création de vdW-DF-cx, où *cx* signifie *consistent exchange*. De nombreux tests ont été réalisés à partir de cette nouvelle fonctionnelle et ont montré que celle ci améliore la description de l'énergie de liaison des systèmes moléculaires faiblement interagissant ainsi que de certains solides[39].

3.1.2 La méthode de Tkatchenko et Scheffler

3.1.2.1 Méthode de correction par paire

Une autre manière de prendre en compte les forces de dispersion, plutôt que d'utiliser une fonctionnelle dédiée aux interactions de dispersion, est d'appliquer une correction semi-empirique à l'énergie de Kohn-Sham de l'équation 2.17. Dans le cadre de cette méthodologie, pour laquelle différentes variantes existent[46, 47, 48], un terme E_{disp} corrige l'énergie afin de prendre en compte les interactions de van der Waals :

$$E_{\mathrm{DFT-disp}} = E_{\mathrm{KS-DFT}} + E_{\mathrm{disp}}, \tag{3.8}$$

où le terme d'énergie de dispersion prend la forme :

$$E_{\mathrm{disp}} = -\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{N}\sum_{B=1,B\neq A}^{N}\frac{C_{6AB}}{R_{AB}^{6}} f_{\mathrm{damp}}(R_{AB}; s_{\mathrm{R}}), \tag{3.9}$$

qui est analogue à la fonctionnelle PBE-D2 de Grimme[49], où C_{6AB} est le coefficient de dispersion pour une paire d'atomes AB avec R_{AB} la distance entre ces deux atomes. La fonction f_{damp} est une fonction de type Fermi et sera explicitée dans la section suivante.

3.1.2.2 La méthode de Tkatchenko-Scheffler - TS

Cette méthode semi-empirique qui corrige l'énergie de Kohn-Sham a été proposée par Tkatchenko et Scheffler en 2009[33]. Elle repose sur le calcul des coefficients de dispersion C_{6AA}^{TS} et des polarisabilités effectives α^{TS}, dépendants de l'environnement de chaque atome dans la molécule.

$$\begin{aligned} \alpha_A^{\text{TS}} &= \frac{V_A^{\text{eff}}}{V_A^{\text{free}}} \alpha_A^{\text{free}}, \\ C_{6AA}^{\text{TS}} &= \left(\frac{V_A^{\text{eff}}}{V_A^{\text{free}}} \right)^2 C_{6AA}^{\text{free}}, \end{aligned} \tag{3.10}$$

où α_A^{free} et C_{6AA}^{free} correspondent aux paramètres des atomes non-interagissant. La facteur $V_A^{\text{eff}}/V_A^{\text{free}}$ est le ratio entre le volume occupé par l'atome dans son environnement V^{eff} et le volume de référence pour l'atome non-interagissant V^{free}. Les volumes sont estimés à l'aide du partitionnement de Hirshfeld[50, 51] de la densité électronique comme suit :

$$\frac{V_A^{eff}}{V_A^{free}} = \frac{\int r^3 \omega_A(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}}{\int r^3 \rho_A^{free}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}}, \tag{3.11}$$

où ρ_A^{free} est la densité moyenne sphérique de l'atome A non-interagissant. Avec $\omega_A(\mathbf{r})$ le poids de Hirshfeld de l'atome A :

$$\omega_A(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^{free}(\mathbf{r})}{\sum_B \rho_B^{free}(\mathbf{r})}. \tag{3.12}$$

A l'aide de cette propriété, il est possible de tenir compte de l'environnement local des atomes dans le système, et ainsi prendre en compte de manière plus complète les phénomènes d'interactions qui entrent en jeu dans la physique du système étudié.

Afin de calculer le terme de correction de l'énergie de dispersion de l'équation 3.9, dans le cadre de la méthode de correction par paire, il est nécessaire d'obtenir les coefficients de dispersion correspondant à une paire d'atome AB. Ainsi, une

fois ces coefficients de dispersion effectifs, C_{6AA}^{TS}, obtenus pour chaque atome, ceux correspondant à une paire peuvent être calculés :

$$C_{6AB}^{TS} = \frac{2C_{6AA}^{TS}C_{6BB}^{TS}}{[\frac{\alpha_B^{TS}}{\alpha_A^{TS}}C_{6AA}^{TS} + \frac{\alpha_A^{TS}}{\alpha_B^{TS}}C_{6BB}^{TS}]}. \tag{3.13}$$

De plus, afin d'expliciter complètement l'équation 3.9, la fonction f_{damp}, dite "d'amortissement", se présente sous cette forme :

$$f_{damp}(r) = \frac{1}{1 + exp[-d(\frac{r}{s_R R_{AB}^{eff}} - 1)]}. \tag{3.14}$$

Cette fonction, qui décroît très rapidement aux petites distances, permet de forcer le terme de correction à être négligeable quand la distance entre atomes est plus faible que la distance typique impliquant des interactions de van der Waals. Le paramètre d'amortissement d est égal à 20. Le seul paramètre ajustable dans cette fonction, dépendant de la fonctionnelle utilisée, est s_R égal à 0.94 pour PBE[52]. Néanmoins, elle implique la quantité R_{AB}^{eff} qui est obtenue en sommant les rayons de van der Waals des atomes A et B :

$$R_{AB}^{eff} = R_A^{eff} + R_B^{eff}, \tag{3.15}$$

qui, eux mêmes, sont réévalués à partir des rayons de van der Waals, tabulés, pour les atomes non-interagissant :

$$R_A^{eff} = (\frac{\alpha_A^{TS}}{\alpha_A^{free}})^{\frac{1}{3}} R_A^{free}. \tag{3.16}$$

Ces quantités sont ensuite utilisées lors du calcul du terme de correction E_{disp} de l'équation 3.8.

3.1.2.3 La méthode d'écrantage auto-cohérente

Afin d'obtenir une meilleure description de la matière, l'inclusion de l'écrantage électrostatique pour de petites distances, à travers le calcul des polarisabilités α^{TS}, permet une progression. Cependant, pour prendre en compte le plus grand nombre d'effets, il est nécessaire de les considérer, ainsi que leur influence sur les fluctuations dipolaires atomiques, pour de grandes distances. En effet, ces phénomènes, au-delà de la portée de la densité décroissante exponentiellement ne sont pas évalués, la méthode "TS + self-consistent-screening" (TS+SCS)[34]

propose de corriger cela en calculant les polarisabilités effectives de manière auto-cohérente selon cette équation :

$$\alpha_A^{\mathrm{SCS}}(\mathbf{r}; i\omega) = \alpha_A^{\mathrm{TS}}(\mathbf{r}; i\omega) - \alpha_A^{\mathrm{TS}}(\mathbf{r}; i\omega) \sum_{A \neq B} \tau_{A,B} \alpha_B^{\mathrm{SCS}}(\mathbf{r}; i\omega), \tag{3.17}$$

où $\tau_{A,B}$ est le tenseur d'interaction dipôle-dipôle.

Ainsi, les comportements à courte distance, à travers le terme α^{TS}, puis à longue distance, à travers la procédure auto-cohérente de calcul de la polarisabilité, sont inclus dans la solution de l'équation 3.17 pour chaque fréquence $i\omega$ du champ électrique. Les coefficients de dispersion C_{6AA} sont obtenus en fonction des polarisabilités grâce à l'intégrale de Casimir-Polder[53] :

$$C_{6AA}^{SCS} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_A^{\mathrm{SCS}}(i\omega) \alpha_A^{\mathrm{SCS}}(i\omega) d\omega. \tag{3.18}$$

Puis sont utilisés dans l'équation 3.9 pour calculer l'énergie de dispersion corrigée. Dans le cadre de TS+SCS, le paramètre ajustable s_R de la fonction d'amortissement est égal à 0.97.

3.1.3 Le schéma à plusieurs corps (MBD)

La méthode basée sur un modèle de paire comme celle de Tkatchenko et Scheffler donne des résultats prometteurs. Bien que ces interactions à deux corps soient d'importance[54], les forces de dispersion présentes dans la matière découlent en majeure partie d'interactions qui impliquent des interactions de dispersion à N corps (*Many-Body dispersion - MBD*), l'inclusion de celles-ci est alors critique dans la description précise de ces systèmes de matière condensée.

Différents travaux réalisés par Tkatchenko *et al.*[34, 35], Ambrosetti *et al.*[36] et Bučko *et al.*[37] ont donnés un cadre théorique afin d'inclure ces interactions MBD en utilisant le modèle des dipôles couplés fluctuant (*coupled fluctuating dipole model - CFDM*)[55]. Ce type d'interaction peut être correctement modélisé en supposant chaque atome comme un oscillateur harmonique quantique (*quantum harmonic oscillators - QHOs*) de trois dimensions. Il a été démontré[36] que l'énergie d'interaction, obtenue d'après la différence entre les valeurs propres des systèmes QHOs couplés avec les valeurs propres du système non couplés, prend la forme (similaire à l'énergie de dispersion obtenue pour la RPA qui sera présentée dans le chapitre 4) :

$$E_{\mathrm{disp}} = \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \ln \det \left[C^{\mathrm{RPA}}(i\omega) \right], \tag{3.19}$$

où la matrice C^{RPA} est définie comme :

$$C^{\mathrm{RPA}}(i\omega) = \delta_{AB} + (1 - \delta_{AB})\alpha_A(i\omega)\tau_{AB}, \tag{3.20}$$

où τ_{AB} est le tenseur d'interaction dipôle-dipôle entre un atome A et B et $\alpha_A(i\omega)$ la polarisabilité de l'atome A. Une solution à ce problème provient d'une technique de séparation de portée (*range separation - rs*)[36] pour laquelle le potentiel de Coulomb est séparé en deux termes : un potentiel courte portée (*short range - SR*) et longue portée (*long range - LR*).

$$\nu = \nu_{SR} + \nu_{LR}. \tag{3.21}$$

De cette manière, la partie courte portée peut être traitée efficacement à l'aide d'une fonctionnelle locale ou semi-locale. D'autre part, en alliant le calcul des polarisabilités auto-cohérentes, comme dans la méthode TS+SCS et l'équation 3.17, avec la séparation de portée, il est possible de calculer l'énergie de dispersion à longue portée. Cette approche étant connue sous le nom MBD@rsSCS (*Many Body Dispersion @ range-separated-Self-Consistent-Screening*) :

$$E_{disp,MBD} = -\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty d\omega \mathbf{Tr}[ln(\mathbf{1} - \mathbf{A}_{LR}(\omega)\mathbf{T}_{LR})] \tag{3.22}$$

où $\mathbf{A}_{LR}(\omega)$ est un modèle de polarisabilité dipôlaire à courte portée et $\mathbf{T}_{LR}$ est le tenseur dipôlaire d'interaction longue portée qui décrit l'interaction des polarisabilités écrantées incluses dans le système. En considérant un système de N_{at} atomes ou ions, la dimension du tenseur $\mathbf{T}_{LR}$ sera de $3N_{at} \times 3N_{at}$.

Un élément de la matrice de polarisabilité dépendante de la fréquence $\mathbf{A}_{LR}(\omega)$ s'écrit comme :

$$A^{\alpha\beta}_{LR,ij}(\omega) = \tilde{\alpha}^{iso}(\omega)\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}, \tag{3.23}$$

où $\tilde{\alpha}^{iso}(\omega)$, afin d'obtenir une composante isotrope, est égale à 1/3 de la trace du tenseur de polarisabilité courte portée obtenue en résolvant l'équation SCS pour les polarisabilités écrantées à courte portée :

$$\tilde{\alpha}_i(\omega) = \alpha_i^{TS}(\omega)(\mathbf{1} - \mathbf{T_{SR}}\tilde{\alpha}_\mathbf{i}(\omega)) \tag{3.24}$$

où $\mathbf{T_{SR}}$ est le tenseur dipôlaire d'interaction courte portée.

3.1.3.1 La méthode des ions fractionnés

Une version améliorée de cette méthode a été proposée par Gould *et al.* en 2016[56], conduisant à l'amélioration des résultats pour certains solides et systèmes 2D[33, 57, 54, 58]. Cette version modifiée appelée MBD@rsSCS/FI, pour *fractional ions*, reprend les éléments importants des méthodes présentées précédemment, tels que le découpage de Hirshfeld de la densité électronique ou encore le calcul des volumes effectifs en tenant compte de l'environnement local de l'atome. La différence principale vient de l'incorporation du caractère parfois ionique des atomes, c'est-à-dire ayant une charge fractionnée, dans le calcul des polarisabilités utilisées pour obtenir l'énergie de dispersion. Ainsi, cette méthode peut se découper en quatre étapes distinctes :

- Pré-calculer les polarisabilités pour les atomes non-interagissant mais aussi pour les ions non-interagissant.
- Approximer la polarisabilité de la molécule ou du matériaux étudiés à l'aide des polarisabilité des ions non-interagissant centrées sur les noyaux.
- Utiliser les polarisabilités des ions non-interagissant pour obtenir les polarisabilités des ions interagissant α_A^{FI}, pour un nombre d'électrons égal à N_A, de manière similaire à celle utilisée dans TS.

$$\alpha_A(i\omega; N_A) = \alpha_A^{FI}(i\omega; N_A)\frac{V_A^{eff}(N_A)}{V_A^{FI}(N_A)}. \tag{3.25}$$

- Utiliser les polarisabilités effectives de l'ion intégré dans le système étudié pour calculer l'énergie de dispersion.

Grâce à l'utilisation des polarisabilités correspondantes aux charges fractionnées, la nature ionique du système peut être complètement prise en compte.

D'autre part, Gould a aussi proposé une réécriture des équations afin de reconfigurer les valeurs propres du système pour d'éviter des cas non physiques. Cette reconfiguration consiste à utiliser les valeurs propres x_n de la matrice Hermitienne $X(\omega) = -T_{\mathrm{LR}}^{1/2} A_{\mathrm{LR}}(\omega) T_{\mathrm{LR}}^{1/2}$, où $A_{\mathrm{LR}}(\omega)$ est obtenu à l'aide d'un modèle de polarisabilité dipôlaire à courte portée, afin de les ré-écrire de cette manière :

$$E_{\mathrm{disp}} = -\int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \sum_n \ln[1 + \tilde{x}_n(\omega)] - \tilde{x}_n(\omega), \tag{3.26}$$

où

$$\tilde{x}_n = \begin{cases} x_n & x_n \geq 0 \\ -\left[\mathrm{erf}\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}|x_n|\right)^4\right]^{1/4} & x_n < 0 \end{cases}. \tag{3.27}$$

Ainsi, alors que les valeurs propres $x_n(\omega)$ pouvaient devenir inférieures à 1 entraînant une divergence dans le calcul de l'énergie de dispersion de l'équation 3.26, ce que l'on appelle une *"catastrophe de polarisation"*. Elles subissent maintenant une condition qui assure que le tenseur de polarisabilité effectif soit contraint, améliorant ainsi la description des interactions de dispersion quand cette correction est nécessaire.

3.2 Paramètres de calculs

Afin de tester la précision des méthodes présentées dans la section précédente, nous avons calculé l'énergie de liaison pour un ensemble de molécules choisi, couvrant un large nombre d'interactions différentes. Les détails des systèmes composant chaque set de molécules seront précisés dans les sections correspondantes. Pour se faire, la même procédure a été répétée pour chaque molécule :

- Un cut-off, définissant la taille de la base d'ondes planes, égal à 1000 eV a été utilisé afin d'assurer une bonne convergence des énergies obtenues.
- L'utilisation d'ondes planes implique l'absence de *l'erreur de superposition de base* (BSSE). Ainsi il n'est pas nécessaire d'utiliser une correction à apporter à cette erreur dans le calcul de l'énergie de liaison.
- Les molécules ont toutes été placées dans des mailles élémentaires suffisamment grandes afin d'empêcher les interactions entre images répétées périodiquement de la molécule.
- Tous les résultats présentés lors de ce chapitre ont été obtenus en utilisant le code VASP (*Vienne ab-initio Simulation Package*)[59, 60, 61].
- Les calculs impliquant vdW-DF2 et rev-vdW-DF2 ont été conduits avec VASP d'après les implémentations disponibles dans la littérature [62, 31, 63, 64].
- L'implémentation dans VASP de vdW-DF-cx a été réalisée par Björkman[65].
- L'implémentation dans VASP de MBD et ses variantes sont disponibles dans la littérature[66, 37, 56].

L'évaluation de l'énergie de liaison se fait ainsi :

$$\Delta E_{liaison} = E(AB) - E(A) - E(B) \tag{3.28}$$

où A et B représentent respectivement les deux monomères distincts du dimères AB.

Un dernier point mérite d'être énoncé avant la présentation des résultats dans les sections suivantes. Lors de ce chapitre, tous les calculs ont été réalisés sur des géométries moléculaires récupérées depuis la littérature et donc déjà optimisées à des niveaux de théories supérieures. Ainsi, nos travaux ne permettent pas de tester l'habilité des méthodes corrigées à tenir compte de la dispersion sur le calcul des forces, ce qui est une caractéristique importante si l'intérêt est de déterminer des structures cristallines ou de conduire une dynamique moléculaire. Par exemple, il a été prouvé que certaines fonctionnelles vdW-DF surestiment de manière significative les paramètres de maille pour des systèmes 2D[67, 68].

3.3 Résultats pour l'ensemble A24

Dans cette section, nous présentons les résultats obtenus pour le set A24 proposé par Řezáč et Hobza[3], composé de 24 dimères moléculaires de petites tailles. Ce set de molécules peut être décomposé en trois parties, les systèmes liés à l'aide de liaisons hydrogènes, ceux où les interactions de dispersion sont majoritaires et la dernière, dans laquelle, ces deux types d'interactions sont présentes. C'est grâce à cette caractéristique, d'allier un ensemble divers et varié d'interactions, que ce set de molécules est idéal pour effectuer un travail de *"benchmark"* afin de tester l'habilité des méthodes utilisées à fournir des résultats de qualité par rapport à des méthodes plus précises, mais plus coûteuses d'un point de vue numérique, telles que des méthodes *Coupled Cluster Single Double Triple (Quadruplet) excitations extrapolé à la limite de base - CCSDT(Q)/CBS)* qui fournissent les résultats de référence[3] pour ce travail. Lors des calculs, tous les dimères ou monomères furent placés dans une maille élémentaire de $17.5 \times 17.5 \times 17.5$ Å^3.

Comme indiqué dans le tableau 3.1, l'erreur moyenne absolue (MAE) calculée par rapport aux valeurs CCSDT(Q)/CBS de Řezáč et Hobza[3] est de 0.143 kcal/mol pour vdW-DF2, 0.133 kcal/mol pour rev-vdW-DF2 et 0.137 kcal/mol pour vdW-DF-cx. Ces erreurs augmentent jusqu'à 0.351, 0.290, 0.309 et 0.294 kcal/mol, respectivement pour les méthodes TS, TS+SCS, MBD@rsSCS et MBD@rsSCS/FI. Il apparaît, en comparant aux valeurs MAE obtenues pour

la fonctionnelle PBE, n'incluant pas de correction permettant la prise en compte des effets à longue portée, et qui sont égales à 0.404 kcal/mol que les corrections sur l'énergie de liaison apportées par la méthode TS sont limitées. En effet l'erreur entre ces deux fonctionnelles est réduite de seulement 13.1%. L'amélioration apportée par les corrections s'élève à 28.2% pour TS+SCS, 23.5% pour MBD@rsSCS et à 27.2% pour MBD@rsSCS/FI. De manière plus flagrante, les fonctionnelles basées sur les corrections de van der Waals non-locales permettent une correction allant de 64.5% à 67% par rapport aux valeurs PBE.

	Système		CCSDT(Q)/CBS[3]	PBE	vdW-DF2	rev-vdW-DF2	vdW-DF-cx	PBE-TS	PBE-TS+SCS	MBD@rsSCS	MBD@rsSCS/FI
1	eau... ammoniac	C_s	−6.492	−7.008	−6.605	−6.897	−6.540	−7.417	−7.368	−7.525	−7.482
2	eau dimère	C_s	−4.994	−5.124	−5.070	−5.094	−4.701	−5.427	−5.381	−5.540	−5.506
3	HCN dimère	C_s	−4.738	−4.730	−4.930	−4.797	−4.540	−5.055	−5.036	−5.133	−5.141
4	HF dimère	C_s	−4.564	−4.859	−4.874	−4.726	−4.248	−4.980	−4.956	−5.101	−4.975
5	ammoniac dimère	C_{2h}	−3.141	−2.850	−3.073	−2.964	−2.676	−3.280	−3.195	−3.407	−3.375
6	méthane... HF	C_{3v}	−1.660	−1.728	−1.675	−1.670	−1.462	−2.100	−2.052	−2.258	−2.201
7	ammoniac... méthane	C_{3v}	−0.771	−0.705	−0.874	−0.723	−0.654	−1.023	−0.999	−1.002	−0.999
8	méthane... eau	C_s	−0.656	−0.545	−0.767	−0.593	−0.571	−0.800	−0.788	−0.810	−0.806
9	formaldéhyde dimère	C_s	−4.479	−4.077	−4.976	−4.926	−4.514	−4.886	−4.808	−5.099	−5.128
10	éthène... eau	C_s	−2.564	−2.463	−2.744	−2.700	−2.564	−3.165	−3.094	−3.200	−3.168
11	éthène... formaldéhyde	C_s	−1.623	−0.863	−1.687	−1.398	−1.310	−1.899	−1.789	−1.728	−1.732
12	éthyne dimère	C_{2v}	−1.529	−1.233	−1.609	−1.463	−1.455	−1.776	−1.786	−1.860	−1.852
13	éthène... ammoniac	C_s	−1.382	−1.086	−1.549	−1.380	−1.358	−1.778	−1.705	−1.725	−1.702
14	éthène dimère	C_{2v}	−1.106	−0.409	−1.352	−1.036	−1.044	−1.569	−1.512	−1.391	−1.395
15	méthane... éthène	C_s	−0.509	−0.265	−0.650	−0.489	−0.605	−0.781	−0.755	−0.690	−0.691
16	borane... méthane	C_s	−1.513	−1.199	−1.372	−1.509	−1.335	−2.136	−2.009	−2.160	−2.182
17	méthane... ethane	C_s	−0.836	−0.048	−1.029	−0.682	−0.780	−1.278	−1.139	−0.964	−0.942
18	méthane... ethane	C_{3v}	−0.614	−0.035	−0.765	−0.479	−0.603	−0.944	−0.807	−0.716	−0.695
19	méthane dimère	D_{3d}	−0.539	−0.039	−0.706	−0.430	−0.559	−0.839	−0.723	−0.627	−0.601
20	méthane... Ar	C_{3v}	−0.405	−0.088	−0.565	−0.342	−0.475	−0.548	−0.490	−0.430	−0.431
21	éthène... Ar	C_{2v}	−0.365	−0.098	−0.541	−0.354	−0.525	−0.503	−0.497	−0.434	−0.447
22	éthène... éthyne	C_{2v}	+0.794	+1.657	+0.773	+1.021	+0.943	+0.541	+0.595	+0.751	+0.749
23	éthène dimère	D_{2h}	+0.909	+1.908	+0.932	+1.156	+1.004	+0.611	+0.722	+0.884	+0.873
24	éthyne dimère	D_{2h}	+1.084	+1.856	+1.006	+1.325	+1.308	+0.899	+0.901	+1.051	+1.055
					Total						
	MAE			0.404	0.143	0.133	0.137	0.351	0.290	0.309	0.294
	ME			−0.320	−0.124	0.023	0.102	−0.351	−0.290	−0.309	−0.295
	|MAX|			0.999	0.497	0.447	0.465	0.925	0.866	1.033	0.990
	MAPE (%)			42.17	13.35	9.92	10.82	27.94	21.96	17.63	16.96

Table 3.1 – Énergies de liaison (en kcal/mol) pour le set A24 obtenues avec les fonctionnelles PBE, vdW-DF2, rev-vdW-DF2, vdW-DF-cx, TS, TS+SCS, MBD@rsSCS et MBD@rsSCS/FI. L'erreur moyenne absolue (MAE), l'erreur moyenne (ME), la déviation maximum absolue (|MAX|) et l'erreur moyenne absolue en pourcentage (MAPE) sont calculées par rapport aux valeurs de référence CCSDT(Q)/CBS[3]

.

En considérant, cette fois, l'erreur moyenne absolue en pourcentage (MAPE), les méthodes TS, TS+SCS, MBD@rsSCS et MBD@rsSCS/FI affichent un comportement légèrement meilleur. Particulièrement, les valeurs MAPE, respectivement pour TS+SCS et MBD@rsSCS/FI, affichent une réduction de l'ordre de 5% alors que leurs valeurs MAE respectives sont similaires (dans un intervalle de 0.004 kcal/mol).

La figure 3.1 illustre les différences entre l'énergie de liaison calculée pour les différentes fonctionnelles avec les valeurs de référence CCSDT(Q)/CBS. Toutes ces différences sont contenues dans un intervalle allant de -0.7 à $+0.5$ kcal/mol, excepté pour le dimère eau-ammoniac, pour lequel cette différence s'élève à -1 kcal/mol pour la méthode TS. De plus, cette figure permet de réaliser la meilleure performance des fonctionnelles vdW-DF par rapport aux méthodes TS/MBD et leurs variantes, pour les systèmes principalement liés grâce aux liaisons hydrogènes. En effet, on constate une surestimation systématique des énergies de liaison pour TS et MBD, alors qu'une distribution d'erreurs plus régulière est obtenue pour vdW-DF. Néanmoins, excepté pour le dimère borane-méthane, les méthodes à plusieurs corps MBD fournissent les résultats avec le plus grand accord avec la référence pour les systèmes impliquant des interactions de dispersion.

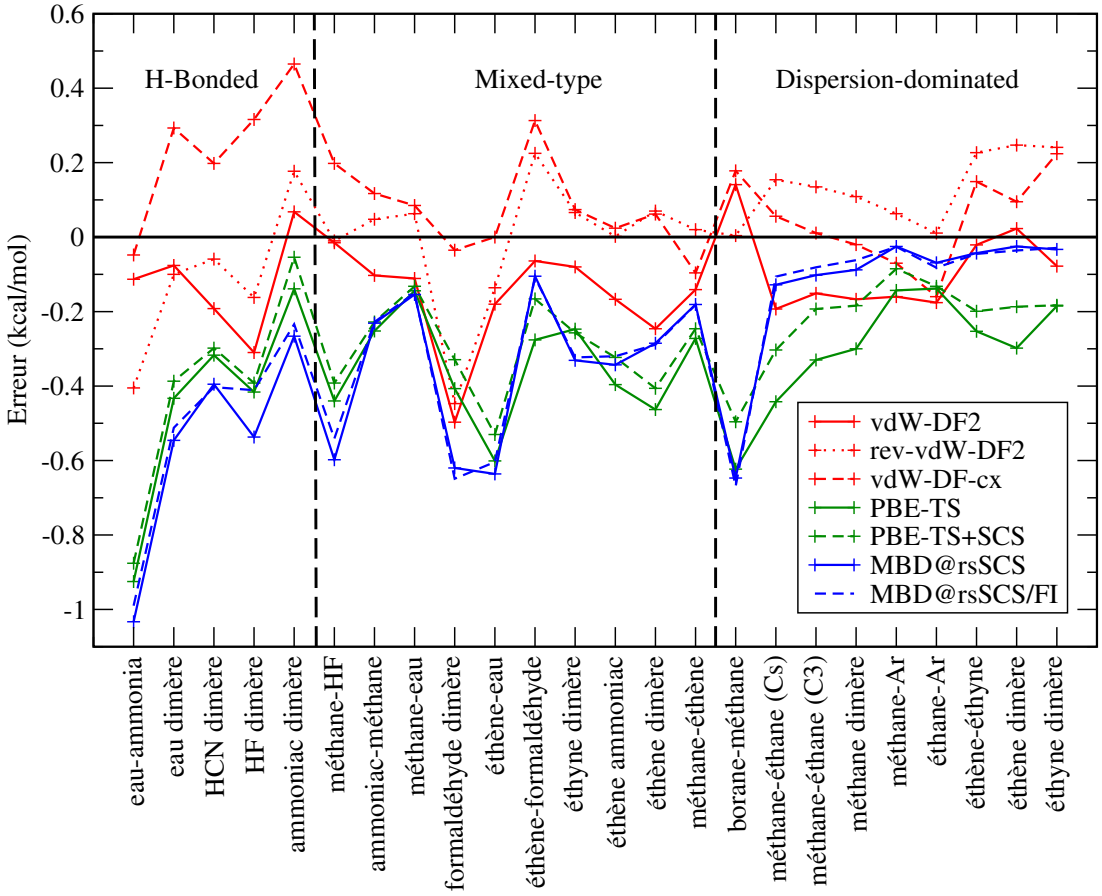


Figure 3.1 – Erreur en kcal/mol pour le set A24 pour les fonctionnelles van der Waals non-locales, TS et MBD et leurs variantes par rapport aux valeurs de référence CCSDT(Q)/CBS[3].

3.4 Résultats pour l'ensemble "blindtest"

Afin de continuer à tester les fonctionnelles présentées dans la section 3.1, nous avons choisi un autre set de molécules, proposé par Taylor *et al.*[5], et composé de dix complexes moléculaires ayant un intervalle de taille allant de 6 à 32 atomes, soit de relativement petits complexes. Dans leurs travaux, les auteurs de cette étude ne possédaient pas les valeurs de référence pour comparer leurs énergies de liaison calculées. C'est cette caractéristique particulière qui a amené Taylor a nommer ce set de molécule : *"blindtest"*.

Alors que les molécules pouvaient être catégorisées entre liaison hydrogène et système dominé par les interactions de dispersion dans le set A24, les molécules composant le "blindtest" ne peuvent pas être aussi strictement catégorisées. De plus, une majorité de dimères le composant ne peuvent être trouvés dans d'autres sets disponibles dans la littérature.

Les géométries utilisées pour calculer l'énergie de liaison des dimères de ce set, qui correspondent aux géométries pour les positions proches de l'équilibre, ont été récupérées d'après le travail de Taylor *et al.*[5] où elles ont été optimisées à l'aide d'une base localisée au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. Comme pour A24, les énergies de liaison de référence ont été calculées au niveau CCSD(T)/CBS[5].

Comme on peut le constater sur le tableau 3.2, l'erreur moyenne absolue pour PBE est égale à 3.001 kcal/mol, illustrant clairement que l'utilisation de méthodes corrigées de manière semi-empirique ou de fonctionnelles avec un caractère non-local est requis pour améliorer les résultats. Ainsi, en comparant aux valeurs PBE, les valeurs MAE sur l'ensemble du set de molécules sont réduites de 73.5% et 78.2% pour les méthodes TS et MBD, cette réduction augmente à environ 82/83% pour les méthodes vdW-DF. L'erreur en pourcentage MAPE indique aussi le même comportement des méthodes vdW-DF, spécialement pour vdW-DF2 surpassant les autres méthodes grâce à une valeur égale à 6.74% à mettre en perspective avec la seconde meilleure valeur obtenue de 10.08% pour vdW-DF-cx.

Il est important de préciser que des calculs avaient été réalisés par Taylor *et al.*[5] en utilisant la fonctionnelle vdW-DF2, que nous pouvons comparer avec nos propres résultats. Le léger désaccord entre la valeur MAE de 0.513 kcal/mol de nos calculs et celle de 0.394 kcal/mol pour ceux de Taylor est probablement dû à la différence de code utilisé. En effet, nos valeurs ont été obtenues à l'aide de VASP en utilisant le formalisme PAW[20, 69] présenté dans la section 2.6 alors

Système	CCSD(T)/CBS[5]	vdW-DF2[5]	PBE	vdW-DF2	rev-vdW-DF2	vdW-DF-cx	PBE-TS	PBE-TS+SCS	MBD@rsSCS	MBD@rsSCS/FI
Benzène-méthane	−1.476	−1.492	−0.189	−1.460	−1.264	−1.417	−1.705	−1.686	−1.441	−1.459
Éthanol dimère	−2.870	−2.981	−0.814	−2.881	−2.452	−2.242	−3.143	−3.094	−2.893	−2.901
Benzène-eau	−2.870	−2.924	−1.880	−2.854	−2.673	−2.752	−3.448	−3.290	−3.030	−2.950
Methylformate dimère	−3.485	−3.246	−1.799	−3.198	−2.774	−2.614	−3.339	−3.218	−3.192	−3.194
Water dimère	−5.049	−5.031	−5.160	−5.070	−5.124	−4.727	−5.460	−5.414	−5.574	−5.541
Nitrométhane dimère	−6.393	−5.972	−2.570	−5.594	−5.242	−5.053	−4.647	−4.369	−4.737	−4.765
Nitrobenzène dimère	−7.110	−5.785	−2.705	−5.301	−6.091	−6.826	−6.586	−5.723	−4.763	−4.965
Imidazole dimère	−10.207	−9.501	−9.458	−9.503	−10.135	−10.165	−10.658	−10.589	−10.741	−10.772
EDNA dimère	−12.360	−11.441	−4.628	−10.906	−11.095	−10.905	−10.452	−9.791	−10.451	−10.545
FOX-7 dimère	−12.700	−12.569	−10.942	−12.716	−12.630	−12.402	−12.969	−12.767	−13.181	−13.135
Total										
MAE		0.394	3.001	0.513	0.519	0.542	0.654	0.791	0.796	0.720
ME		0.358	2.978	0.503	0.503	0.542	0.211	0.459	0.452	0.429
|MAX|		1.325	9.815	1.809	1.265	1.455	1.908	2.569	2.347	2.145
MAPE (%)		5.47	52.45	6.74	10.15	10.08	11.42	12.77	11.10	10.25

Table 3.2 – Énergies de liaison (en kcal/mol) pour le set proposé par Taylor *et al.*[5] obtenues avec les fonctionnelles PBE, vdW-DF2, rev-vdW-DF2, vdW-DF-cx, TS, TS+SCS, MBD@rsSCS et MBD@rsSCS/FI. L'erreur moyenne absolue (MAE), l'erreur moyenne (ME), la déviation maximum absolue (|MAX|) et l'erreur moyenne absolue en pourcentage (MAPE) sont calculées par rapport aux valeures de référence CCSDT(Q)/CBS[5].

que celles de Taylor proviennent du code QBOX[70] avec des pseudo-potentiels à conservation de normes (*normconserving pseudopotentials*). En examinant plus précisément, on comprend que cette différence provient des dimères nitrométhane, nitrobenzène et ethylenedinitramine (EDNA) pour lesquels la déviation entre les deux différentes versions de vdW-DF2 est respectivement de 0.378, 0.484 et 0.535 kcal/mol.

La figure 3.2 illustre la différence entre les énergies de liaison pour chaque fonctionnelle avec les énergies de référence CCSD(T)/CBS. Cela permet d'apercevoir, par sa disposition à être positive, une tendance à sous-estimer l'énergie pour chaque système, au contraire des résultats présentés pour le set A24 qui montraient le comportement inverse.

3.5 Résultats pour l'ensemble L7

Nous avons ensuite appliqué ces fonctionnelles sur le set de complexes moléculaires proposés par Sedlak, appelé L7[4], consistant en sept systèmes non covalents. Dans le détail :

- "CBH", un dimère d'octadécane $C_{18}H_{38}$ dans un conformation parallèle.
- "GGG", un trimère de guanine empilé et arrangé de manière similaire à l'ADN, représentant une interaction de type $\pi \ldots \pi$ entre deux chaines aromatiques.

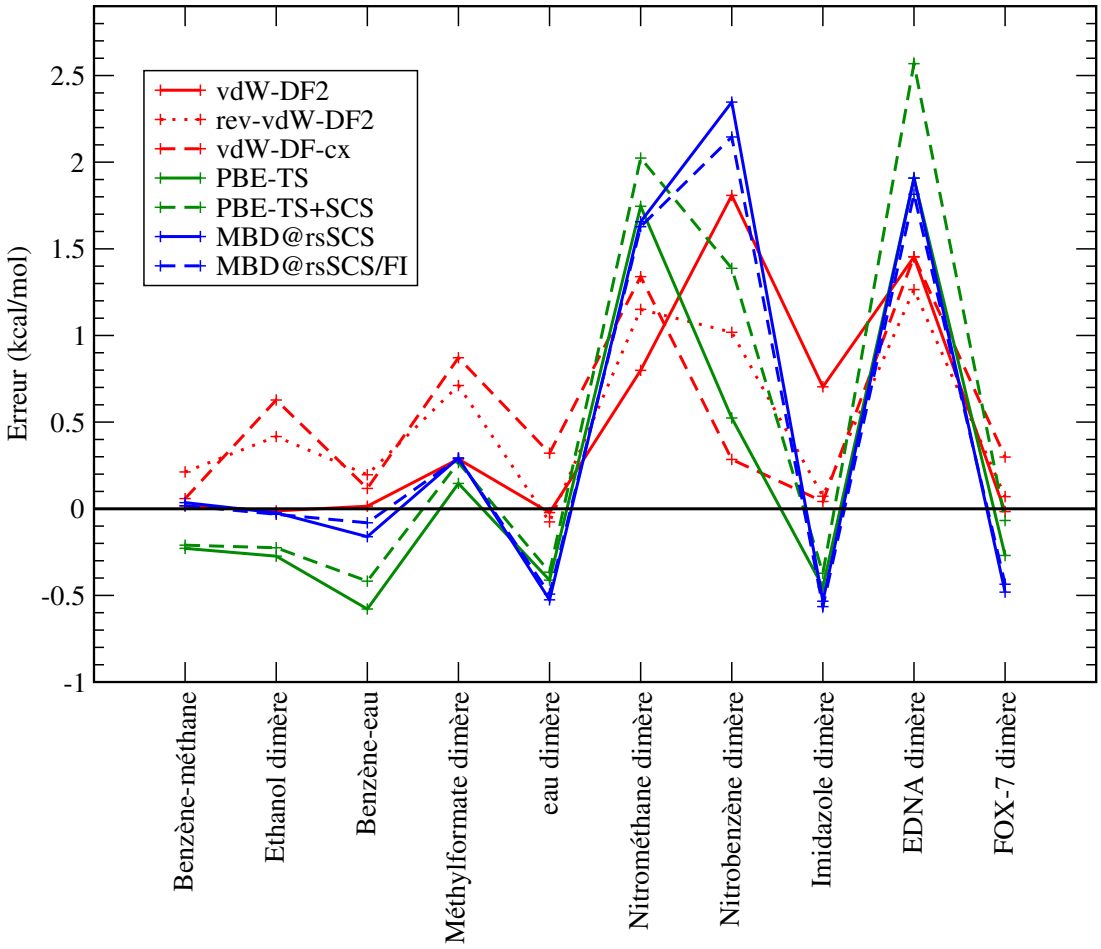


Figure 3.2 – Erreur en kcal/mol pour le set "blindtest" pour les fonctionnelles van der Waals non-locales, TS et MBD et leurs variantes par rapport aux valeurs de référence CCSD(T)/CBS[5]

- "PHE", un trimère de résidu phénylalanine arrangé de manière à impliquer des interactions de type $\pi \ldots \pi$ et des liaisons hydrogènee.
- "C3A", un empilement entre une molécule circumcoronene et un dimère d'adenine.
- "G3GC", un empilement entre une molécule circumcoronene et un dimère guanine-cytosine.
- "GCGC", un dimère guanine-cytosine arrangé de manière similaire à l'ADN.
- "C2C2PD", est un dimère de coronene.

Ces systèmes, d'une taille supérieure aux molécules composant les sets A24 et "blindtest", allant de 48 à 112 atomes, permettent de tester le comportement des méthodes d'intérêt lors de ce travail appliquées à de gros systèmes. Les géométries utilisées pour les six complexes CBH, C3A, GCGC, C3GC, GGG et PHE proviennent des travaux de Sedlak *et al.*[4] et ont été optimisées au niveau DFT-D TPSS/TZVP[71], alors que la géométrie C2C2PD a été optimisée en utilisant la méthode *Quadratic Configuration Interaction with Single, Double and Triple excitations - QCISD(T)*. En revanche, toutes les énergies de liaison utilisées comme référence pour ce set de molécules ont été obtenues à l'aide de QCISD(T)/CBS[4].

	Système	QCISD(T)/CBS[4]	PBE	vdW-DF2	rev-vdW-DF2	vdW-DF-cx	PBE-TS	PBE-TS+SCS	MBD@rsSCS	MBD@rsSCS/FI
1	C2C2PD	−24.36	+5.410	−18.542	−19.345	−21.487	−20.465	−18.379	−13.714	−14.505
2	C3A	−18.19	+2.147	−14.871	−15.537	−17.642	−15.618	−14.603	−11.070	−11.375
3	C3GC	−31.25	+5.157	−25.627	−26.816	−29.946	−26.271	−25.305	−18.898	−19.278
4	CBH	−11.06	−0.469	−16.006	−12.768	−14.757	−13.497	−15.324	−11.458	−11.746
5	GCGC	−14.37	+3.869	−13.754	−13.452	−15.288	−12.846	−12.410	−9.579	−9.426
6	GGG	−2.40	+3.900	−2.625	−2.203	−3.264	−2.889	−2.813	−1.466	−1.461
7	PHE	−25.76	−17.250	−24.568	−24.557	−24.911	−21.224	−21.399	−20.439	−20.444
	Total									
	MAE		18.632	3.106	2.304	1.579	2.919	3.787	5.937	5.790
	ME		18.632	1.628	1.816	0.014	2.083	2.451	5.824	5.594
	|MAX|		36.407	5.918	5.015	3.697	4.979	5.981	12.352	11.972
	MAPE (%)		119.93	17.59	12.01	14.01	16.67	21.37	31.27	30.94

Table 3.3 – Énergies de liaison (en kcal/mol) pour le set L7 obtenues avec les fonctionnelles PBE, vdW-DF2, rev-vdW-DF2, vdW-DF-cx, TS, TS+SCS, MBD@rsSCS et MBD@rsSCS/FI. L'erreur moyenne absolue (MAE), l'erreur moyenne (ME), la déviation maximum absolue (|MAX|) et l'erreur moyenne absolue en pourcentage (MAPE) sont calculées par rapport aux valeurs de référence QCISD(T)/CBS[4].

Comme on peut le constater sur le tableau 3.3, les différentes valeurs MAE calculées par rapport à la référence sont largement supérieures à 1 kcal/mol, la précision chimique souhaitée dans l'obtention de résultats en énergie. Ces différences sont particulièrement grandes pour MBD@rsSCS, avec 5.937 kcal/mol, puis pour MBD@rsSCS/FI avec 5.790 kcal/mol. Exceptées les valeurs d'erreurs de la fonctionnelle PBE, affichées dans ce tableau afin de mettre en perspective l'amélioration apportée par les méthodes corrigées, les déviations maximum sont présentes dans le cas où MBD et ses variantes sont utilisées. Spécialement pour C2C2PD et C3GC, présentant des erreurs particulièrement larges, ce qui est reflété par leurs valeurs MAPE de l'ordre de 30/31%.

Contrairement aux cas précédents, où les méthodes vdw-DF présentaient toujours les meilleurs accords, cette fois ci, vdW-DF2 se fait surpasser par TS avec une diminution légère de la valeur MAE, respectivement 3.106 et 2.919 kcal/mol.

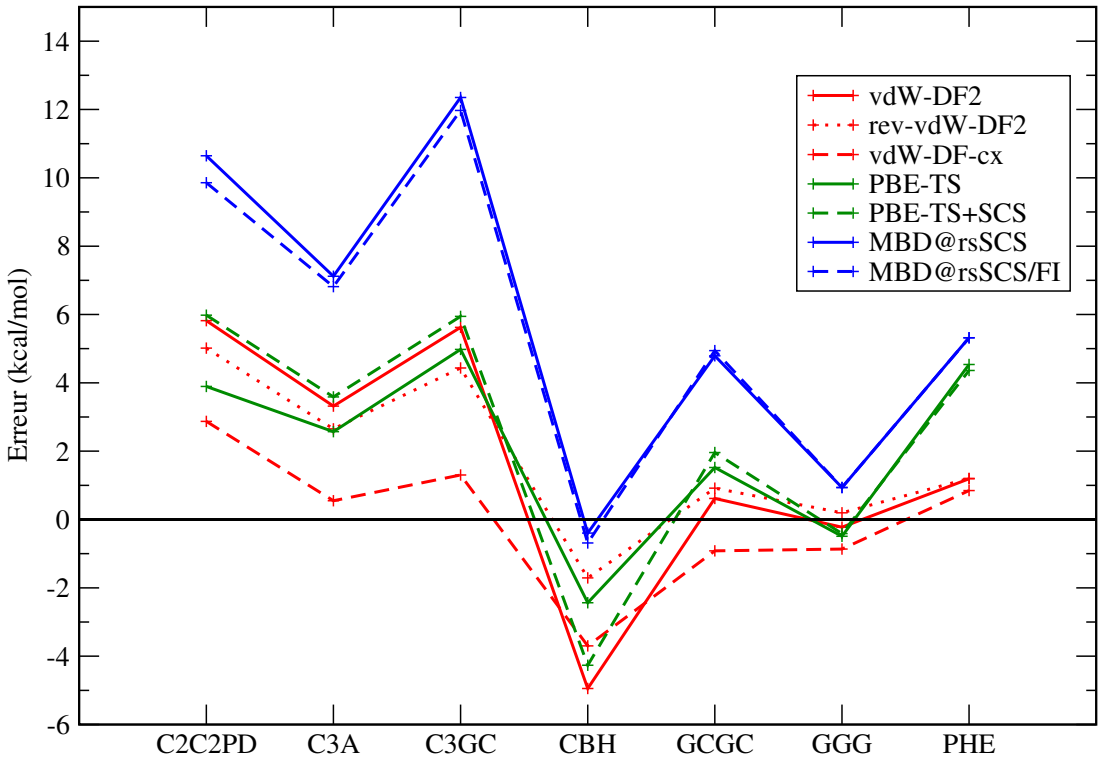


Figure 3.3 – Erreur en kcal/mol pour le set A7 de Sedlak *et al.*[4] pour les fonctionnelles van der Waals non-locales, TS et MBD et leurs variantes par rapport aux valeurs de référence QCISD(T)/CBS[4].[4]

Comme l'illustre la figure 3.3, de la même manière que pour les résultats obtenus pour le set A24, la tendance de l'erreur moyenne a être positive indique une sous-estimation de l'énergie de liaison obtenue, et ce même pour les systèmes avec beaucoup d'atomes. Dans ce cas là, seulement vdW-DF-cx semble trouver un équilibre entre sur-estimation et sous-estimation de l'énergie sur la totalité des systèmes composant L7. L'erreur moyenne de 0.014 kcal/mol prouve cette affirmation.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons testé sept méthodes, allant de méthodes corrigée de manière semi-empirique à des fonctionnelles construites dans le but de prendre en compte les effets non-locaux, afin de pouvoir comparer leurs habilités à décrire des interactions intermoléculaires. Afin de hiérarchiser ces méthodes, nous avons comparé les résultats obtenus à ceux présents dans la

littérature, plus particulièrement aux résultats CCSD(T)/CBS considérés, la plupart du temps, par le monde de la chimie théorique comme la référence (*"Gold Standard method"*)[3].

Dans le détail concernant chaque ensemble distinct :

- A propos de A24, tous les résultats sont obtenus dans l'intervalle de précision chimique de 1 kcal/mol. En particulier, les fonctionnelles vdW-DF fournissent des résultats de l'ordre de 50% meilleurs que les méthodes TS et MBD par rapport aux valeurs de référence CCSDT(Q)/CBS. Ces résultats sont à mettre en perspective par rapport aux énergies de liaisons des molécules dans cet ensemble, qui sont de l'ordre en moyenne de 2 kcal/mol.
- Le comportement observé pour le "blindtest" est le même que pour A24, où vdW-DF fournit une erreur moyenne absolue d'approximativement 0.2 kcal/mol plus faible que pour TS et MBD.
- Dans le cas du set L7, composé de plus grands complexes allant jusque 112 atomes, la précision chimique n'est pas atteinte. Néanmoins, la famille de fonctionnelles vdW-DFs permet, cette fois encore, le meilleur accord avec la référence, en particulier vdW-DF-cx. La relative mauvaise performance des méthodes, comparée aux résultats pour les autres sets, n'est pas surprenante puisque il est attendu que les erreurs absolues augmentent en fonction de la taille du système.

Les résultats sur l'ensemble des molécules utilisées lors de ce chapitre, en tout 41 complexes, sont résumés sur la figure 3.4, où sont présentées les valeurs MAE et MAPE pour chaque méthode. Globalement, les fonctionnelles vdW-DF sont celles qui fournissent les résultats les plus en accord, en particulier vdW-DF-cx. D'un autre côté, il est surprenant de voir la méthode TS donner une meilleure MAE par rapport à d'autres schémas plus avancés et incluant d'autres corrections tels que TS+SCS ou MBD et ses variantes. Il est tout de même important de rappeler que la valeur MAE est dominée par les grandes erreurs obtenues pour L7, reflétant ainsi les meilleurs performances de TS pour certains gros systèmes. En effet, en considérant la valeur en pourcentage d'erreur MAPE, la méthode TS est cette fois ci surpassée par ses variantes plus avancées.

Une autre conclusion qui peut être tirée de ces résultats découle des piètres performances des méthodes MBD et MBD/FI comparées aux autres méthodes TS ou fonctionnelles vdW-DF. Cela est vrai pour les valeurs MAE et MAPE,

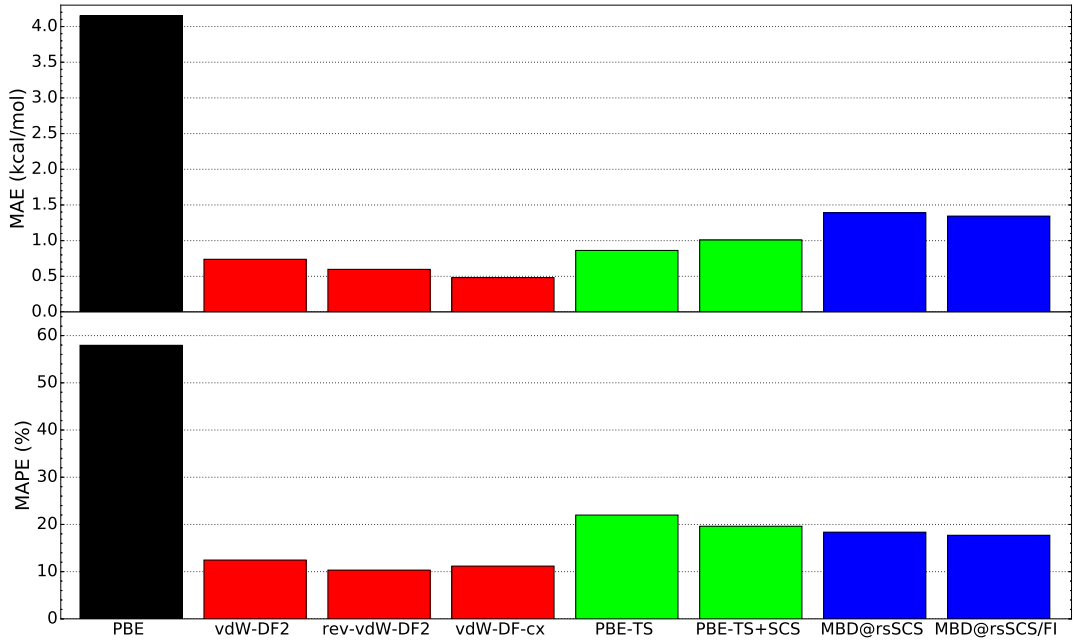


Figure 3.4 – Erreur moyenne absolue MAE et erreur moyenne absolue en pourcentage MAPE de l'énergie de liaison en kcal/mol pour l'ensemble des molécules (41 molécules) composant les trois sets.

en particulier pour les grands systèmes (par exemple PHE et GGG du set L7), où la prise en compte d'un comportement à plusieurs corps, à travers MBD, suppose l'obtention de meilleurs résultats. Cette affirmation, quoique justifiée, néglige une caractéristique importante qui apparaît avec l'utilisation du troisième, quatrième ou n-ième terme dans la description d'un système avec MBD. En effet, le terme correspondant à 3 corps induit une interaction attractive et répulsive (correspondant à un signe + et - sur $x_n$dans l'équation 3.26) amenant donc à une annulation de ces termes. Un modèle d'atomes de paires, tel que TS, parvient donc à décrire la physique de ce problème. Il n'y a donc pas de raison de supposer que la prise en compte de termes à plusieurs corps va nécessairement contribuer de la bonne manière au calcul de l'énergie en fonction de la taille du système étudié.

Pour conclure, différentes voies se présentent pour améliorer les performances de ces méthodes. Les méthodes de Tkatchenko-Scheffler et leurs variantes, ainsi que MBD, dépendent de la fonctionnelle d'échange-corrélation avec laquelle elles sont combinées. Il a été démontré qu'utiliser d'autres fonctionnelles d'échange-corrélation peut mener à de meilleurs accords[72]. En ce qui concerne la famille vdW-DF, construite à l'aide de nombreuses simplifications dans le théorème

ACFDT (*adiabatic connection fluctuation dissipation theorem*), celle ci peut être améliorée en essayant de retirer certaines de ces approximations. Le théorème ACFDT sera présenté dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Formulation de l'énergie de corrélation dans le cadre du théorème ACFD

Sommaire

4.1 Aspect historique 43

4.2 Théorème de fluctuation-dissipation avec connexion adiabatique (ACFDT) 45

4.3 Approximation de la phase aléatoire : RPA 49

4.4 Reformulation 50

4.5 Inclusion de l'échange dans l'énergie de corrélation . 51

4.5.1 Approximation "Electron-Hole Time Dependent Hartree-Fock - eh-TDHF" 52

4.5.2 Approximation "Adiabatic Connection Second-Order Screened Exchange - AC-SOSEX" 53

La DFT durant les trente dernières années est devenue l'outil le plus utilisé dans les études numériques, offrant à la fois une précision dans les résultats obtenus et une complexité numérique qui permet la réalisation de nombreuses études. Ce succès, dû en grande partie à la facilité d'implémentation et la rapidité d'utilisation de ces codes, fait néanmoins face à de nombreuses limitations. Dans l'idée de trouver une méthode "optimale", combinant à la fois précision et transférabilité pour de nombreux systèmes, de nombreuses approches, améliorations ou affinements ont été proposés depuis.

L'idéal étant une méthode qui inclut la contribution à l'énergie de tous les comportements, longue ou courte portée explicitement, afin de capturer la physique importante d'un problème sans faire augmenter le coût de calcul de manière excessive. Dans ce contexte, l'approximation de la phase aléatoire (*Random Phase Approximation - RPA*) est l'une des méthodes qui offre le plus de garanties pour le futur puisqu'elle permet en outre, de décrire aussi bien l'écrantage de la densité électronique que le comportement à longue portée propre aux interactions de dispersion.

Le but de ce chapitre est de présenter la méthode RPA depuis ses origines jusqu'à ses derniers développements. Pour cela nous présenterons le théorème de fluctuation-dissipation avec connexion adiabatique (*adiabatic connection fluctuation dissipation theorem - ACFDT*) qui permet de faire émerger la quantité qui aura un rôle charnière : la fonction de réponse χ du système. Enfin, nous terminerons le chapitre en présentant deux nouvelles approximations qui vont au-delà de la RPA, les méthodes dites "Beyond-RPA".

4.1 Aspect historique

Dans les années 50, les théories quantiques à N-corps traversèrent des transformations majeures, en particulier la théorie de perturbation diagrammatique de Feynman-Dyson, lorqu'elles furent appliquées à l'étude des solides et des atomes. Le développement de la théorie RPA par Bohm et Pines dans une série de travaux entre 1951-1953[73, 74, 75] a été précurseur dans cette transformation. L'idée de mieux décrire la physique d'un gaz d'électron uniforme a fait naître cette approximation car les théories de champ moyen existantes n'étaient pas assez précises pour décrire les corrélations à longue portée des électrons. C'est pourquoi il était nécessaire de repenser le problème.

Ainsi, dans leur première publication[74], Bohm et Pines considèrent que la corrélation longue portée entre les électrons engendre des oscillations collectives de ce gaz d'électrons (appelées oscillations de plasma). L'idée de la RPA est donc de redéfinir l'hamiltonien du problème de cette manière :

$$\hat{H} = \hat{H}_{particules} + \hat{H}_{champ} + \hat{H}_{particules/champ}, \tag{4.1}$$

$$\Downarrow$$

$$\hat{H}^{RPA} = \hat{H}_{particules} + \hat{H}_{oscillations} + \hat{H}^{SR}_{particules/particules}. \tag{4.2}$$

L'Hamiltonien décrit dans l'équation 4.1 se présente donc comme la somme de trois contributions : la composante cinétique des particules, l'énergie de champ moyen et l'interaction entre les particules et le champ, alors que l'Hamiltonien redéfini dans l'équation 4.2 est la somme d'une composante cinétique des particules, des oscillations collectives du plasma et de l'interaction à courte portée des particules entre elles. Cette redéfinition induit une nouvelle description du système avec deux comportements distincts :

- Un comportement collectif entre les oscillations dues aux interactions longue distance entre électrons.
- Des interactions à courte portée écrantées par les particules.

La séparation selon la portée de l'interaction conduit logiquement à la définition d'une distance caractéristique au dessus de laquelle le comportement courte portée est négligé, et en dessous de laquelle l'inverse se produit. Ainsi, l'énergie d'un système exprimée dans le cadre de la RPA peut se définir comme la somme d'énergies d'oscillateurs à longue portée additionée à une correction d'énergie à courte portée.

Dans leur première publication, Bohm et Pines, pour illustrer l'idée fondamentale menant à la séparation du comportement d'une particule avec le comportement collectif, expliquent leur raisonnement(voir figure 4.1).

Dans leur deuxième publication, Bohm et Pines explicitent le comportement électronique dans un gaz d'électron homogène en présence de l'interaction de Coulomb[74]. Puis dans leur troisième papier, ils traitent de la transformation

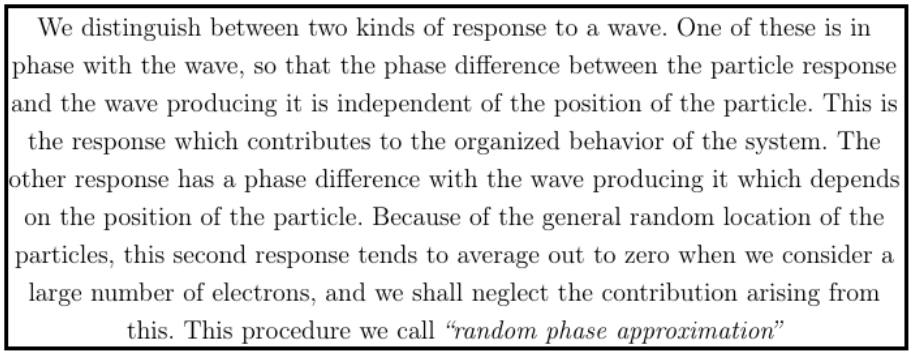

We distinguish between two kinds of response to a wave. One of these is in phase with the wave, so that the phase difference between the particle response and the wave producing it is independent of the position of the particle. This is the response which contributes to the organized behavior of the system. The other response has a phase difference with the wave producing it which depends on the position of the particle. Because of the general random location of the particles, this second response tends to average out to zero when we consider a large number of electrons, and we shall neglect the contribution arising from this. This procedure we call *"random phase approximation"*

Figure 4.1 – Extrait du premier papier de Bohm et Pines[73], dans lequel ils explicitent les raisons de la création de la RPA.

canonique qui leur permet d'obtenir l'Hamiltonien décrivant les oscillations collectives et le comportement à courte portée d'électrons interagissant via des forces de Coulomb écrantées[75]. La RPA permet donc d'absorber l'interaction longue portée de Coulomb dans le comportement collectif, ne laissant plus qu'à traiter le problème de particules avec un degré de liberté interagissant via des interactions courtes portées écrantées. La première application de cette nouvelle méthode fut réalisé pour le cas d'électrons interagissant dans un métal[76].

4.2 Théorème de fluctuation-dissipation avec connexion adiabatique (ACFDT)

Dans cette section et dans la suite du manuscrit, les unités atomiques de Hartree seront utilisées, soit $\hbar = e = m_e = 1$.

L'équation permettant le calcul de l'énergie RPA et beyond-RPA peut être dérivée à partir de plusieurs points de vue. Cette partie du manuscrit tâchera de présenter la formulation de celle-ci qui découle de l'expression de l'énergie de corrélation par le théorème de fluctuation-dissipation avec connexion adiabatique (ACFDT)[77, 78, 79].

Le formalisme présenté dans ce chapitre se place dans le contexte de la DFT, conduisant à l'expression de l'énergie totale d'un système interagissant à l'aide de la *connexion adiabatique* dans laquelle, une constante de couplage λ ($0 \leq \lambda \leq 1$), dont dépend l'Hamiltonien, est introduite :

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1(\lambda), \tag{4.3}$$

La connexion entre un Hamiltonien de référence $\hat{H}_0 = \hat{H}(\lambda = 0)$ et un Hamiltonien à N-corps interagissant $\hat{H} = \hat{H}(\lambda = 1)$ se fait à travers le paramètre λ. Dans le cadre spécifique de la DFT, on considère la densité électronique constante sur le chemin de *connexion adiabatique*. Ainsi, pour un système électronique considéré, l'Hamiltonien prend cette forme :

$$\hat{H}(\lambda) = \sum_{i=1}^{N}[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \nu_{ext}^{\lambda}(i)] + \sum_{i>j=1}^{N}\frac{\lambda}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \tag{4.4}$$

où N est le nombre d'électrons, ν_{ext}^{λ} est le potentiel externe dépendant de λ.

De manière simplifiée, on peut écrire l'Hamiltonien :

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_\lambda = T + \nu_{ext}^{\lambda} + \lambda\nu_{int}, \tag{4.5}$$

où T et ν_{int} sont respectivement l'opérateur d'énergie cinétique et l'interaction de Coulomb non locale. Lorsque $\lambda = 0$, les électrons n'interagissent pas et on se retrouve dans le cas décrit par Kohn-Sham avec $\nu_{ext}^{\lambda=0} = \nu_{KS} = \nu_{ext} + \nu_H + \nu_{xc}$ et dans le cas $\lambda = 1$, alors $\nu_{ext}^{\lambda=1} = \nu_{ext}$.

Si on introduit la fonction d'onde de l'état fondamental, pour le système dépendant de λ, $|\Psi_\lambda\rangle$ alors l'énergie totale s'écrit comme :

$$\hat{H}_\lambda|\Psi_\lambda\rangle = E(\lambda)|\Psi_\lambda\rangle, \tag{4.6}$$

Ainsi, d'après le théorème de Hellmann-Feynman[80] :

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda}\langle\Psi_\lambda|\hat{H}_\lambda|\Psi_\lambda\rangle = \langle\Psi_\lambda|\nu_{int}|\Psi_\lambda\rangle + \langle\Psi_\lambda|\frac{\partial\nu_{ext}^{\lambda}}{\partial\lambda}|\Psi_\lambda\rangle. \tag{4.7}$$

En intégrant cette équation selon λ entre 0 et 1, on obtient :

$$E_{\lambda=1} = E_{\lambda=0} + \int_0^1 d\lambda\langle\Psi_\lambda|\nu_{int}|\Psi_\lambda\rangle + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})[\nu_{ext}(\mathbf{r}) - \nu_{KS}(\mathbf{r})]. \tag{4.8}$$

En décomposant l'énergie pour le système complètement interagissant et non interagissant comme suit :

$$\begin{aligned} E_{\lambda=1} &= T_0 + E_H + + E_{xc} + \int \nu_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \\ E_{\lambda=0} &= T_0 + \int \nu_{KS}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \end{aligned} \tag{4.9}$$

on obtient l'identité suivante :

$$E_H + E_{xc} = \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_\lambda | \nu_{int} | \Psi_\lambda \rangle \tag{4.10}$$

Afin de poursuivre cette démonstration, le calcul de l'intégrale de droite est nécessaire, ce qui conduira à introduire la fonction de réponse linéaire du système pour des fréquences imaginaires $\chi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega)$. Pour cela, nous devons d'abord prouver que l'identité qui suit est vérifiée :

$$\langle \Psi_\lambda | \nu_{int} | \Psi_\lambda \rangle = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \{ \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle_\lambda - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_\lambda \}, \tag{4.11}$$

où $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ est l'opérateur densité et le symbole $\langle \ldots \rangle_\lambda$ indique une moyenne sur l'état fondamental.

Pour prouver cette identité, développons le terme dans l'intégrale de droite de l'équation 4.10 :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_\lambda | \nu_{int} | \Psi_\lambda \rangle &= \langle \Psi_\lambda | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi_\lambda \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} |\Psi_\lambda(\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_N)|^2 \\ &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho_2^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \end{aligned} \tag{4.12}$$

où la densité de probabilité de paire $\rho_2^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est obtenue en intégrant $N - 2$ variables arbitraires sur la quantité $|\Psi_\lambda(\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_N)|^2$ puis en multipliant par $N(N-1)$. Grâce au caractère symétrique et indiscernable des particules, peu importe les variables utilisées pour l'intégration de $|\Psi_\lambda(\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_N)|^2$, le résultat sera le même.

Si on insère maintenant, dans le coté droit de l'équation 4.11, l'opérateur densité, on obtient :

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{2}\int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\int d\mathbf{r}_1\dots d\mathbf{r}_N\left(\sum_{i,j=1}^{N}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j)-\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\sum_{i=1}^{N}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\right)|\Psi_\lambda|^2\\
&=\frac{1}{2}\int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\int d\mathbf{r}_1\dots d\mathbf{r}_N\\
&\quad\left(\sum_{i,j\neq i}^{N}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j)+\sum_{i=1}^{N}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)-\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\sum_{i=1}^{N}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\right)|\Psi_\lambda|^2\\
&=\frac{1}{2}\int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}(\rho_2^\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}')+\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})-\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}))\\
&=\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\rho_2^\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}')
\end{aligned}
\tag{4.13}
$$

En développant les deux termes de l'équation 4.11, on parvient à vérifier l'identité.

Nous introduisons maintenant une nouvelle grandeur, l'opérateur de fluctuation de densité :

$$\delta\hat{\rho}(\mathbf{r})=\hat{\rho}(\mathbf{r})-\rho(\mathbf{r}). \tag{4.14}$$

En posant $\hat{\rho}=\rho+\delta\hat{\rho}$ dans la définition de la densité de probabilité de paire et la condition $\langle\delta\hat{\rho}\rangle=0$, nous obtenons :

$$\rho_2^\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\langle\Psi_\lambda|\delta\hat{\rho}(\mathbf{r})\delta\hat{\rho}(\mathbf{r}')|\Psi_\lambda\rangle+\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')+\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}), \tag{4.15}$$

où nous retrouvons la densité de probabilité de paire exprimée en fonction de la densité de l'état fondamental et de l'opérateur de fluctuation de densité. A l'aide du théorème de fluctuation-dissipation, exprimé en 1951 par Callen et Welton[81], puis par Langreth et Perdew[79, 78] dans le cadre de la DFT, la relation entre la densité de probabilité de paire et la fonction de réponse linéaire du système $\chi_\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega)$ s'écrit :

$$-\int_0^\infty\frac{d\omega}{\pi}\chi_\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega)=\rho_2^\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}')-\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')+\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}). \tag{4.16}$$

En multipliant des deux côtés par $1/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$, puis en intégrant sur les variables $\mathbf{r},\mathbf{r}'$ et λ, on obtient :

$$
\begin{aligned}
&-\frac{1}{2}\int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\left(\int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi}\chi_\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega)+\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})\right)\\
&=\frac{1}{2}\int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\rho_2^\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}')-\frac{1}{2}\int_0^1 d\lambda\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\\
&=\int_0^1 d\lambda\langle\Psi_\lambda|\nu_{int}|\Psi_\lambda\rangle - E_H
\end{aligned}
\tag{4.17}
$$

En comparant avec l'équation 4.10, on se rend compte que :

$$
\begin{aligned}
E_{xc}&=\frac{1}{2}\int_0^1 d\lambda\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\nu(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left(-\frac{1}{\pi}\int_0^\infty Im(\chi_\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega))d\omega-\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})\right),\\
&=\frac{1}{2\pi}\int_0^1 d\lambda\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\nu(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left(-\frac{1}{\pi}\int_0^\infty \chi_\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega)d\omega-\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})\right),
\end{aligned}
\tag{4.18}
$$

où $\nu(\mathbf{r},\mathbf{r}')=1/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$. On obtient l'expression de l'énergie d'échange-corrélation dans le cadre du théorème ACFD.

4.3 Approximation de la phase aléatoire : RPA

Dans le contexte du théorème ACFD, l'expression de l'échange-corrélation de l'équation 4.10 est exacte en pratique. Il est nécessaire d'utiliser certaines approximations afin d'évaluer $\chi_\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega)$. L'approximation de la phase aléatoire est probablement l'approximation la plus simple :

$$
\chi_\lambda^{RPA}(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega)=\chi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega)+\int d\mathbf{r_1}d\mathbf{r_2}\chi_0(\mathbf{r},\mathbf{r_1};i\omega)\lambda\nu(\mathbf{r_1}-\mathbf{r_2})\chi_\lambda^{RPA}(\mathbf{r_2},\mathbf{r}',i\omega).
\tag{4.19}
$$

où $\chi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega)$ représente la fonction de réponse des particules indépendantes ($\lambda=0$) pour un système de référence, c'est-à-dire de Kohn-Sham (KS). Cette fonction de réponse peut s'exprimer en terme d'orbitales de KS $\psi_i(\mathbf{r})$, d'énergies des orbitales ϵ_i et de facteur d'occupation de l'atome f_i :

$$
\chi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega)=\sum_{i,j}(f_i-f_j)\frac{\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{\epsilon_i-\epsilon_j+i\hbar\omega},
\tag{4.20}
$$

En remplaçant dans l'équation 4.10, la fonction de réponse du système par son approximation RPA, on peut alors séparer l'énergie d'échange-corrélation en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$E_{xc}^{RPA} = E_x^{EX} + E_c^{RPA}, \tag{4.21}$$

où

$$\begin{aligned} E_x^{EX} &= \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\nu(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left(-\frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\omega\chi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega) - \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})\right), \\ &= -\sum_{ij}^{occ}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r},\mathbf{r}')\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}'). \end{aligned} \tag{4.22}$$

et

$$\begin{aligned} E_c^{RPA} &= -\frac{1}{2\pi}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\nu(\mathbf{r},\mathbf{r}')\int_0^\infty d\omega\left(\int_0^1 \chi_\lambda^{RPA}(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega)d\lambda - \chi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}';i\omega)\right), \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \mathrm{Tr}[ln(1-\chi_0(i\omega)\nu) + \chi_0(i\omega)\nu]d\omega. \end{aligned} \tag{4.23}$$

4.4 Reformulation

Dans un souci de continuité avec les équations présentées dans les sections suivantes, reprenant le formalisme présent dans la référence [82], nous introduisons le produit électron-trou dépendant des orbitales de valences occupées ψ_v et des orbitales de conduction inoccupées ψ_c :

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_{vc,v'c'} &= 2\langle\psi_c\psi_v|V|\psi_{v'}\psi_{c'}\rangle \\ &= 2\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\psi_v(\mathbf{r})\psi_c(\mathbf{r})V(\mathbf{r},\mathbf{r}')\psi_{v'}(\mathbf{r}')\psi_{c'}(\mathbf{r}'), \end{aligned} \tag{4.24}$$

où $V(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ est le potentiel de Coulomb.

Grâce à cette notation, on peut ré-écrire l'énergie de corrélation obtenue dans le cadre du théorème ACFD :

$$E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{ACFDT}} = -\frac{1}{2}\int_0^1 d\lambda\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\ \mathrm{Tr}\left\{\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_\lambda(i\omega)\,\widetilde{\boldsymbol{K}} - \widetilde{\boldsymbol{\chi}}_0(i\omega)\,\widetilde{\boldsymbol{K}}\right\}. \tag{4.25}$$

où

$$\widetilde{\boldsymbol{K}} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{K} & \boldsymbol{K} \\ \boldsymbol{K} & \boldsymbol{K} \end{pmatrix}, \tag{4.26}$$

est constitué par les éléments de matrice 4.24.

Dans la suite de ce chapitre un symbole $\sim$ a été ajouté sur le nom des matrices de tailles $2N_{eh} \times 2N_{eh}$, où $N_{eh} = N_v \times N_c$ est le produit du nombre d'états de valence avec celui de conduction, afin de les différencier des matrices de taille $N_{eh} \times N_{eh}$. Dans les deux cas, les matrices sont représentées à l'aide de lettre en gras.

En utilisant la même procédure que celle de la section 4.3, avec l'approximation RPA sous cette forme :

$$\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_{\lambda}^{RPA}(i\omega) = \left(\widetilde{\boldsymbol{I}} - \lambda\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_0(i\omega)\widetilde{\boldsymbol{K}}\right)^{-1}\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_0(i\omega), \tag{4.27}$$

on obtient l'énergie de corrélation RPA, après simplification de la trace du produit des matrices $2N_{eh} \times 2N_{eh}$, comme :

$$\boxed{E_c^{RPA} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\mathrm{Tr}\left[\ln\left\{\boldsymbol{I} - \boldsymbol{\chi}_0(i\omega)\boldsymbol{K}\right\} + \boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}\right],} \tag{4.28}$$

où $\boldsymbol{I}$ est la matrice identité et où le terme $\boldsymbol{I} - \boldsymbol{\chi}_0(i\omega)\boldsymbol{K}$ est dénommé comme matrice diélectrique.

4.5 Inclusion de l'échange dans l'énergie de corrélation

Bien que la RPA soit l'approximation la plus simple existante dans le cadre du théorème ACFD, les fonctionnelles d'échange-corrélation basées sur celle-ci sont capables de fournir des résultats qui souvent surpassent les fonctionnelles plus traditionnelles, telles que celles présentées dans le chapitre 3. En particulier dans les cas impliquant des interactions de van der Waals, la RPA prédit correctement le comportement à longue portée, contrairement aux méthodes semi-locales[83] ou de fonctionnelles hybrides[84].

C'est pourquoi la RPA a déjà été appliquée à un nombre important de systèmes tels que des molécules[85, 86, 87, 88, 83, 84, 89, 90, 91, 82], des matériaux 2D[92, 93], des solides[94, 95, 96, 97] et systèmes moléculaires absorbés sur une surface[98, 99, 100, 101]. Néanmoins, certaines limitations sont toujours de mise avec la RPA. Le calcul des propriétés de certains dimères présente parfois des

comportements non physiques[14], l'énergie de corrélation est généralement surestimée[91] entraînant une sous-estimation des énergies de liaison[82, 92] ou encore, les contributions à l'énergie existantes à cause des corrélations entre paires d'électrons proche dans l'espace sont mal décrites par la RPA.

Dans le but d'améliorer la RPA, deux nouvelles approximations ont été utilisées dans cette thèse. L'approximation *electron-hole time-dependent Hartree-Fock - (eh-TDHF)* et *adiabatic connection second-order screened exchange - (AC-SOSEX)*, qui permettent d'inclure des effets d'échange dans le calcul de l'énergie de corrélation. Les sections suivantes se proposent de détailler ces deux approximations que l'on désignera par le nom : *Beyond-RPA*.

4.5.1 Approximation "Electron-Hole Time Dependent Hartree-Fock - eh-TDHF"

L'approximation eh-TDHF peut être obtenue en partant de l'approximation de la fonction de réponse au niveau Hartree-Fock dépendante du temps (TDHF)[102] :

$$\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_{\lambda}^{TDHF}(i\omega) = \left(\widetilde{\boldsymbol{I}} - \lambda\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_0(i\omega)\widetilde{\boldsymbol{\Xi}}\right)^{-1}\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_0(i\omega), \tag{4.29}$$

où le kernel $\widetilde{\boldsymbol{\Xi}}$ est défini comme :

$$\widetilde{\boldsymbol{\Xi}} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{A} & \boldsymbol{B} \\ \boldsymbol{B} & \boldsymbol{A} \end{pmatrix}, \tag{4.30}$$

dans lequel,

$$A_{vc,v'c'} = 2\langle\psi_v\psi_c|V|\psi_{v'}\psi_{c'}\rangle - \langle\psi_v\psi_{v'}|V|\psi_c\psi_{c'}\rangle \tag{4.31}$$

$$B_{vc,v'c'} = 2\langle\psi_v\psi_c|V|\psi_{v'}\psi_{c'}\rangle - \langle\psi_v\psi_{c'}|V|\psi_{v'}\psi_c\rangle. \tag{4.32}$$

Afin de simplifier le formalisme, en gardant à l'esprit l'implémentation numérique de ces méthodes, une approximation de cette fonction de réponse TDHF fut introduite dans la référence [91], tout en conduisant à des résultats précis similaires. Cette approximation propose de diviser le kernel $\widetilde{\boldsymbol{\Xi}}$ comme :

$$\widetilde{\boldsymbol{\Xi}} = \widetilde{\boldsymbol{B}} + (\widetilde{\boldsymbol{\Xi}} - \widetilde{\boldsymbol{B}}) = \begin{pmatrix} \boldsymbol{B} & \boldsymbol{B} \\ \boldsymbol{B} & \boldsymbol{B} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \boldsymbol{A}-\boldsymbol{B} & \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{A}-\boldsymbol{B} \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} \boldsymbol{B} & \boldsymbol{B} \\ \boldsymbol{B} & \boldsymbol{B} \end{pmatrix} = \widetilde{\boldsymbol{B}}, \tag{4.33}$$

où les éléments de la matrice $\widetilde{\boldsymbol{B}}$ sont donnés par l'équation 4.32.

Il est important de noter que l'utilisation de ce kernel appliquée à la fonction de réponse correspondante de l'équation 4.29 est spécifiquement construit pour le calcul de l'énergie de corrélation de l'état fondamental. Cette matrice $\widetilde{\boldsymbol{B}}$ est une bonne approximation dans le cadre du théorème ACFD mais ne contient pas les informations nécessaires sur la physique d'un problème impliquant des transferts de charges ou des excitations dans les molécules[103] ou les solides[104].

En remplaçant dans l'équation 4.29, on obtient la fonction de réponse approximée eh-TDHF :

$$\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_{\lambda}^{eh-TDHF}(i\omega) = (\widetilde{\boldsymbol{I}} - \lambda\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_0(i\omega)\widetilde{\boldsymbol{B}})^{-1}\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_0(i\omega), \tag{4.34}$$

qui contient uniquement les produits entre états de valence et de conduction et pas les produits valence-valence ou conduction-conduction contenus dans $\widetilde{\boldsymbol{A}}$. Cette caractéristique profite notamment à l'implémentation de ces méthodes dans le contexte d'une base d'ondes planes, pour laquelle les étapes majeures seront présentées dans le chapitre 5.

Plusieurs approximations basées sur ce kernel ont aussi été proposées dans la littérature. En 2011, Heßelmann et Görling[105] se sont appuyés sur cette approche pour développer un kernel d'échange local exact et ont montrés que le kernel électron-trou et en tout point équivalent à celui pour un système à deux électrons. Par ailleurs, Bates et Furche en 2013[106] ont utilisés le kernel $\widetilde{\boldsymbol{B}}$ pour développer la RPA à plusieurs corps renormalisée.

En intégrant maintenant cette fonction de réponse approximée dans l'énergie de corrélation fournie par le théorème ACFD de l'équation 4.25, et après intégration sur λ on obtient :

$$\boxed{E_c^{eh-TDHF} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\,\mathrm{Tr}\left[\ln\left\{\boldsymbol{I} - \boldsymbol{\chi}_0(i\omega)\boldsymbol{B}\right\}\boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{K} + \boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}\right].} \tag{4.35}$$

4.5.2 Approximation "Adiabatic Connection Second-Order Screened Exchange - AC-SOSEX"

L'approximation AC-SOSEX a été proposée en 2011 par Ángyán *et al.*[107], puis formulée avec un formalisme de matrice diélectrique par Mussard *et al.* en

2016[91]. L'énergie de corrélation est exprimée :

$$E_c^{AC-SOSEX} = -\frac{1}{2}\int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \mathrm{Tr}\left[\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_\lambda^{RPA}(i\omega)\widetilde{\boldsymbol{\Xi}} - \widetilde{\boldsymbol{\chi}}^0(i\omega)\widetilde{\boldsymbol{\Xi}}\right], \tag{4.36}$$

où le kernel $\widetilde{\boldsymbol{\Xi}}$ est défini comme précédemment dans les équations (4.30-4.32) et $\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_\lambda^{RPA}(i\omega)$ comme l'équation 4.27.

De la même manière que pour l'approximation eh-TDHF, le kernel $\widetilde{\boldsymbol{\Xi}}$ est remplacé par $\widetilde{\boldsymbol{B}}$, permettant d'exprimer l'énergie de corrélation en termes de produit d'états de valence-conduction uniquement. En intégrant sur le paramètre λ, on obtient :

$$\boxed{E_c^{\mathrm{AC-SOSEX}} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \mathrm{Tr}\left[\ln\left\{\boldsymbol{I} - \boldsymbol{\chi}_0(i\omega)\boldsymbol{K}\right\}\boldsymbol{K}^{-1}\boldsymbol{B} + \boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{B}\right].} \tag{4.37}$$

Il peut être facilement vérifié qu'en négligeant les effets d'échange, c'est-à-dire $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{K}$, alors les expressions d'énergie de corrélation pour les deux méthodes *Beyond-RPA* se simplifient de manière à retrouver l'énergie de corrélation RPA de l'équation 4.28.

D'un autre côté, en développant en série de Taylor le logarithme présent dans les équations 4.35 et 4.37, correspondantes aux deux approximations eh-TDHF et AC-SOSEX, il est possible d'obtenir l'expression de l'énergie de corrélation MP2. Les détails concernant MP2 seront présentés dans le chapitre 7.

Chapitre 5

Implémentation numérique et application des méthodes RPA et beyond-RPA

Sommaire

5.1 Implémentation numérique dans une base d'ondes planes 57
5.1.1 Paramètres des calculs 61
5.1.2 Convergence en fonction de la base auxiliaire 61
5.1.3 Résultats pour un ensemble de réactions chimiques . . 63
5.2 Améliorer l'efficacité numérique 66
5.2.1 La procédure d'orthogonalisation de Gram-Schmidt . . 69
5.2.2 Influence du seuil 71
5.2.3 Influence de la procédure GSO sur le calcul d'énergie de liaison 72
5.3 Application sur deux ensembles de molécules 74
5.3.1 Résultats pour l'ensemble A24 74
5.3.2 Résultats pour l'ensemble S22 76
5.4 Conclusion 80

Les résultats présentés dans ce chapitre sont reproduits, avec accord, depuis :

A. Dixit, J. Ángyán et D. Rocca. J. Chem. Phys. 145, 104105 (2016)[82]

A. Dixit, J. Claudot, S. Lebègue et D. Rocca. J. Chem. Theory Comput. 13, 5432-5442 (2017)[108]

DANS ce chapitre, les méthodes RPA et beyond-RPA présentées dans le chapitre 4 seront testées pour la détermination d'énergies de liaisons de complexes moléculaires. Ces résultats ont été obtenus à l'aide de méthodes implémentées dans le cadre d'une base d'ondes planes (*plane-wave - PW*) avec le code QUANTUM ESPRESSO[70]. La première partie de ce chapitre se concentrera donc sur le formalisme utilisé pour implémenter ces approches, en particulier eh-TDHF et AC-SOSEX, pour lesquelles la fonction de réponse impliquée peut être représentée de manière plus compacte par une base auxiliaire calculée d'après la diagonalisation d'une matrice diélectrique approximée. En effet, l'utilisation d'ondes planes comme base présente plusieurs avantages :

- La précision des calculs peut être contrôlée en augmentant un seul paramètre : le cut-off d'énergie cinétique influant sur le nombre d'ondes planes utilisées.
- Ainsi en utilisant la procédure présentée dans ce chapitre, il n'est pas nécessaire de recourir à l'extrapolation à la limite de base (*complete basis set extrapolation - CBS*) en fonction du cut-off utilisé.
- Cette approche incluant, de manière intrinsèque, des conditions aux limites périodiques, il est possible de traiter des cas de solides, de nanostructures ou de molécules en utilisant des mailles élémentaires suffisamment larges.

Cette nouvelle implémentation sera dans un premier temps testée sur un set de réactions chimiques, afin de comprendre les effets induits par l'utilisation de pseudo-potentiels (à cause de l'utilisation d'ondes planes). Nous comparerons nos résultats avec ceux obtenus à l'aide de bases localisées, pour lequel l'implémentation est déjà disponible[91].

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous introduirons un nouvel algorithme, basé sur la procédure d'orthogonalisation de Gram-Schmidt (*Gram-Schmidt orthogonalization - GSO*), permettant de réduire de manière significative le nombre d'éléments de matrices à calculer pour évaluer la fonction de réponse qui entre dans l'expression des méthodes RPA et beyond-RPA. En considérant le set A24, déjà utilisé dans le chapitre 3, nous montrerons que cette approche conduit à l'obtention d'énergies de liaisons comparables avec la précédente implémentation, démontrant son applicabilité à des systèmes de plus grandes tailles. Ainsi, le set de molécules S22, incluant des systèmes avec une centaine d'électrons de valence, sera utilisé pour prouver cette affirmation.

5.1 Implémentation numérique dans une base d'ondes planes

Le formalisme présenté dans le chapitre 4 reprend essentiellement la formulation utilisée par Rocca[90]. Par cette approche, la fonction de réponse est représentée à l'aide d'une base auxiliaire obtenue d'après la diagonalisation de la matrice diélectrique approximée du système. Cette méthode est une approximation de la technique (*projective dielectric eigenpotential - PDEP*) développée par Wilson *et al.* en 2008[109]. En outre, il convient de rappeler que l'implémentation présentée dans la suite présente quelques similarités avec l'implémentation en bases localisées fournie par Mussard *et al.* en 2016[91], c'est pourquoi une comparaison entre ces deux implémentations sera faite par la suite.

Pour commencer la présentation de ce formalisme, nous supposons qu'il existe une base de vecteurs permettant une représentation plus compacte (c'est-à-dire ayant une taille largement inférieure à $N_{eh} \times N_{eh}$) des matrices impliquées dans les équations 4.35 et 4.37. Dans la suite de cette démonstration, la notation Φ sera utilisée pour indiquer les vecteurs de la base auxiliaire et leur nombre total égal à N_{aux}. L'expression de l'énergie de corrélation de l'approximation eh-TDHF, de l'équation 4.35, sera utilisée comme base pour présenter le formalisme, une procédure analogue peut évidemment être appliquée sur l'approximation AC-SOSEX.

En utilisant la relation $\boldsymbol{I} = \sum_G |\Phi_G\rangle\langle\Phi_G|$ et la définition de l'équation 4.32 :

$$\begin{aligned} B_{vc,v'c'} &= 2\langle\psi_v\psi_c|V|\psi_{v'}\psi_{c'}\rangle - \langle\psi_v\psi_{c'}|V|\psi_{v'}\psi_c\rangle \\ &= K_{vc,v'c'} - K^x_{vc,v'c'}, \end{aligned} \tag{5.1}$$

on obtient la redéfinition de ces deux termes :

$$
\begin{aligned}
K_{vc,v'c'} &= 2\sum_G \langle\psi_v\psi_c|V^{\frac{1}{2}}|\Phi_G\rangle\langle\Phi_G|V^{\frac{1}{2}}|\psi_{v'}\psi_{c'}\rangle \\
&= \sum_G N_{vc,G}N_{G,v'c'} = \left[\boldsymbol{N}\boldsymbol{N}^T\right]_{vc,v'c'}, \\
K^x_{vc,v'c'} &= \sum_G \langle\psi_v\psi_{c'}|V^{\frac{1}{2}}|\Phi_G\rangle\langle\Phi_G|V^{\frac{1}{2}}|\psi_{v'}\psi_c\rangle \\
&= \sum_G M_{vc,G}M_{G,v'c'} = \left[\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^T\right]_{vc,v'c'}.
\end{aligned}
\tag{5.2}
$$

Puisque que le potentiel de Coulomb est diagonal dans une représentation en ondes planes, le calcul des termes $V^{\frac{1}{2}}$ se fait simplement dans les équations 5.2.

Ainsi, il est possible de réécrire la première contribution dans la trace de l'équation 4.35 en utilisant la propriété cyclique de la trace, tel que :

$$
\begin{aligned}
& \mathrm{Tr}\left\{\ln(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{B})\boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{K}\right\} \\
= \;& \mathrm{Tr}\left\{\ln(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}+\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}^x)(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}^x)^{-1}\boldsymbol{K}\right\} \\
= \;& \mathrm{Tr}\left\{\ln(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}+\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}^x)(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}^x)^{-1}(\boldsymbol{\chi}_0)^{-1}\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}\right\} \\
= \;& \mathrm{Tr}\left\{f\left[\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}-\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}^x\right]\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}\right\} \\
= \;& \mathrm{Tr}\left\{f\left[\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}-\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}^x\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}(\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K})^{-1}\right]\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}\right\} \\
= \;& \mathrm{Tr}\left\{f\left[\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N}\boldsymbol{N}^T-\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^T\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N}\boldsymbol{N}^T(\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N}\boldsymbol{N}^T)^{-1}\right]\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N}\boldsymbol{N}^T\right\} \\
= \;& \mathrm{Tr}\left\{\boldsymbol{N}^T f\left[\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N}\boldsymbol{N}^T-\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^T\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N}\boldsymbol{N}^T(\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N}\boldsymbol{N}^T)^{-1}\right]\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N}\right\} \\
= \;& \mathrm{Tr}\left\{f\left[\boldsymbol{N}^T\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N}-\boldsymbol{N}^T\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^T\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N}(\boldsymbol{N}^T\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N})^{-1}\right]\boldsymbol{N}^T\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N}\right\},
\end{aligned}
\tag{5.3}
$$

où la notation f est définie comme $f(\boldsymbol{A}) = \ln(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{A})\boldsymbol{A}^{-1}$. De plus, la dépendance selon $i\omega$ de χ_0 est gardée implicite pour des questions de lisibilité.

Afin de poursuivre, nous introduisons quatre nouvelles définitions :

$$
\begin{aligned}
C_{QR}(i\omega) &= (\boldsymbol{N}^T\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N})_{QR} \\
&= \langle\Phi_Q|V^{\frac{1}{2}}\hat{\chi}_0V^{\frac{1}{2}}|\Phi_R\rangle, \\
&= 4\sum_{vc}\langle\Phi_Q|V^{\frac{1}{2}}|\psi_v\psi_c\rangle\ \Re\frac{1}{i\omega+\epsilon_v-\epsilon_c}\ \langle\psi_v\psi_c|V^{\frac{1}{2}}|\Phi_R\rangle,
\end{aligned}
\tag{5.4}
$$

$$
J^{vv'}_{QG}(i\omega) = 2\sum_c\langle\Phi_Q|V^{\frac{1}{2}}|\psi_v\psi_c\rangle\ \Re\frac{1}{i\omega+\epsilon_v-\epsilon_c}\langle\psi_{v'}\psi_c|V^{\frac{1}{2}}|\Phi_G\rangle,
\tag{5.5}
$$

$$L_{GR}^{vv'}(i\omega) = 2\sum_{c'}\langle\Phi_G|V^{\frac{1}{2}}|\psi_v\psi_{c'}\rangle\Re\frac{1}{i\omega+\epsilon_{v'}-\epsilon_{c'}}\langle\psi_{v'}\psi_{c'}|V^{\frac{1}{2}}|\Phi_R\rangle, \tag{5.6}$$

et

$$Z_{QR}(i\omega) = (\boldsymbol{N}^T\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^T\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{N})_{QR} = 2\sum_{vv'}\sum_{G} J_{QG}^{vv'}(i\omega)L_{GR}^{vv'}(i\omega). \tag{5.7}$$

Les notations Q, R et G sont utilisées ici pour différencier les vecteurs Φ de la base auxiliaire. A l'aide de ces définitions, on peut reformuler l'énergie de corrélation eh-TDHF comme suit :

$$\begin{aligned} E_c^{\text{eh-TDHF}} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\mathrm{Tr}\big\{&\ln\left[\boldsymbol{I}-\mathbf{C}(i\omega)+\mathbf{Z}(i\omega)\mathbf{C}^{-1}(i\omega)\right] \\ &\times\left[\mathbf{C}(i\omega)-\mathbf{Z}(i\omega)\mathbf{C}^{-1}(i\omega)\right]^{-1}\mathbf{C}(i\omega)+\mathbf{C}(i\omega)\big\}. \end{aligned} \tag{5.8}$$

L'expression finale de l'énergie de corrélation dans ce formalisme est avantageuse puisqu'elle implique des matrices de tailles $N_{aux}\times N_{aux}$ où $N_{aux} << N_{eh}$.

De manière similaire, l'expression de l'énergie de corrélation AC-SOSEX écrite en fonction de la base auxiliaire est :

$$\begin{aligned} E_c^{\text{AC-SOSEX}} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\mathrm{Tr}\big\{&\left[\ln\left(\boldsymbol{I}-\mathbf{C}(i\omega)\right)+\mathbf{C}(i\omega)\right] \\ &\times\left[\boldsymbol{I}-\mathbf{C}^{-1}(i\omega)\mathbf{Z}(i\omega)\mathbf{C}^{-1}(i\omega)\right]\big\}. \end{aligned} \tag{5.9}$$

Il est possible de retrouver l'expression de la corrélation en RPA, en éliminant également le terme d'échange dans le kernel, c'est-à-dire $\mathbf{Z}(i\omega) = 0$:

$$E_c^{\text{RPA}} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\mathrm{Tr}\big\{\ln\left[\boldsymbol{I}-\mathbf{C}(i\omega)\right]+\mathbf{C}(i\omega)\big\}; \tag{5.10}$$

Les équations 5.4-5.7 peuvent être évaluées directement en diagonalisant l'Hamiltonien de l'état fondamental de Kohn-Sham $\hat{H}$ afin d'obtenir les états de valence et de conduction du système. La convergence par rapport au nombre d'états inoccupés, très grand, est très lente, c'est pourquoi l'utilisation de techniques d'extrapolations pour obtenir l'énergie de corrélation[110] est requise. En reproduisant les travaux déjà proposés sur le calcul de l'énergie de corrélation RPA[111, 95, 90] qui utilisent une technique présente dans la fonctionnelle de la densité perturbée (*Density functional perturbation theory - DFPT*)[112], on peut reformuler les équations 5.4 et 5.5 comme :

$$
\begin{aligned}
C_{QR}(i\omega) &= 4\sum_{vc}\langle\Phi_Q|V^{\frac{1}{2}}|\psi_v\psi_c\rangle\ \Re\frac{1}{i\omega+\epsilon_v-\epsilon_c}\ \langle\psi_v\psi_c|V^{\frac{1}{2}}|\Phi_R\rangle \\
&= 4\sum_{vc}\langle\psi_v|\Phi_Q V^{\frac{1}{2}}|\psi_c\rangle\langle\psi_c|\ \Re\frac{1}{i\omega+\epsilon_v-\hat{H}}\ |\psi_c\rangle\langle\psi_c|V^{\frac{1}{2}}\Phi_R|\psi_v\rangle \\
&= 4\sum_{v}\langle\psi_v|\Phi_Q V^{\frac{1}{2}}\hat{P}\ \Re\frac{1}{i\omega+\epsilon_v-\hat{H}}\ \hat{P}V^{\frac{1}{2}}\Phi_R|\psi_v\rangle
\end{aligned}
\tag{5.11}
$$

et

$$
\begin{aligned}
J^{vv'}_{QG}(i\omega) &= 2\sum_{c}\langle\Phi_Q|V^{\frac{1}{2}}|\psi_v\psi_c\rangle\ \Re\frac{1}{i\omega+\epsilon_v-\epsilon_c}\ \langle\psi_{v'}\psi_c|V^{\frac{1}{2}}|\Phi_G\rangle \\
&= 2\sum_{c}\langle\psi_v|\Phi_Q V^{\frac{1}{2}}|\psi_c\rangle\langle\psi_c|\ \Re\frac{1}{i\omega+\epsilon_v-\hat{H}}\ |\psi_c\rangle\langle\psi_c|V^{\frac{1}{2}}\Phi_G|\psi_{v'}\rangle \\
&= 2\langle\psi_v|\Phi_Q V^{\frac{1}{2}}\hat{P}\ \Re\frac{1}{i\omega+\epsilon_v-\hat{H}}\ \hat{P}V^{\frac{1}{2}}\Phi_G|\psi_{v'}\rangle,
\end{aligned}
\tag{5.12}
$$

où le projecteur $\hat{P}$ permet, en utilisant la propriété de complétude, ci-dessous, de s'écrire sous la forme :

$$
\begin{aligned}
\hat{P} &= \sum_{c}|\psi_c\rangle\langle\psi_c| \\
&= \boldsymbol{I} - \sum_{v}|\psi_v\rangle\langle\psi_v|.
\end{aligned}
\tag{5.13}
$$

Cela permet d'éliminer la somme sur les états de conduction (occupés)[112], tout en incluant les états de conduction décrits par la base d'ondes planes. De plus, une fois les vecteurs de la base auxiliaire Φ_Q, Φ_R et Φ_G définis, les éléments de matrices des équations 5.11 et 5.12 peuvent être efficacement calculés en utilisant l'algorithme de Lanczos[113, 114, 115]

Ainsi que l'a proposé Rocca en 2014[90], une base optimale pour représenter la fonction de réponse du système peut être obtenue en diagonalisant la polarisabilité statique du système contenant uniquement les contributions d'énergies cinétiques. Cette technique appelée *kinetic-PDEP*[90] permet de diagonaliser cet opérateur en l'appliquant de manière répétée sur un set de vecteurs Φ^t jusqu'à convergence :

$$
\begin{aligned}
&\langle\mathbf{r}|V^{\frac{1}{2}}\hat{\chi}^0_{kin}V^{\frac{1}{2}}|\Phi^t\rangle \\
&= 4\sum_{v}\int V^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\psi_v(\mathbf{r}')\langle\mathbf{r}'|\hat{P}(\epsilon_v+\nabla^2/2)^{-1}\ \hat{P}V^{\frac{1}{2}}\Phi^t|\psi_v\rangle d\mathbf{r}'.
\end{aligned}
\tag{5.14}
$$

L'opérateur d'énergie cinétique $-\nabla^2/2$ étant diagonal dans une base d'ondes planes, il est aisé d'évaluer et d'implémenter l'expression 5.14. Cette méthodologie permet de calculer la base auxiliaire en diagonalisant de manière itérative l'opérateur présent dans l'équation 5.4 et en éliminant les valeurs propres plus petites au seuil défini.

5.1.1 Paramètres des calculs

Le formalisme présenté dans la section 5.1 a été implémenté dans un module du code *Quantum Espresso*[116], qui utilise des ondes planes et des pseudopotentiels. L'intégration dans la zone de Brillouin se fait uniquement sur le point Γ, ainsi les résultats présentés dans les sections suivantes sont valables uniquement pour des systèmes moléculaires.

Afin d'empêcher les interactions entre les images périodiquement répétées de ces molécules, elles ont toutes été placées dans une maille élémentaire de $26 \times 26 \times 26$ a_0^3. Des pseudopotentiels à normes conservées (*norm-conserving pseudopotentials*), disponibles depuis la librairie de Schlipf et Gygi[117], ont été utilisés pour les calculs utilisant des ondes planes. Enfin, le cut-off d'énergie cinétique a été défini à une valeur de 80 Ry.

Dans la section 5.1.3, une comparaison entre des résultats obtenus avec l'implémentation présentée dans cette thèse et des résultats obtenus avec des bases localisées avec le code *Molpro*[118, 119, 91], va être présentée. Ainsi, les résultats PBE et HF@PBE (HF calculé depuis les orbitales PBE) ont été obtenus en utilisant une base aug-cc-pCV6Z. Quant aux énergies RPA et beyond-RPA, elles ont été extrapolées à limite de base complète (CBS) en utilisant la formule $1/X^3$[120] ainsi qu'une base localisée aug-cc-pCVXZ (avec X allant de 5 à 6).

5.1.2 Convergence en fonction de la base auxiliaire

On s'intéresse dans cette section à une réaction en particulier incluse dans le set proposé par Heßelmann [121], afin d'expliciter la convergence en fonction de la taille de la base auxiliaire de l'énergie de corrélation. La section suivante fournira le détail des résultats pour la totalité des réactions de ce set, au nombre de 16. Spécifiquement, l'énergie de corrélation RPA et beyond-RPA pour la réaction

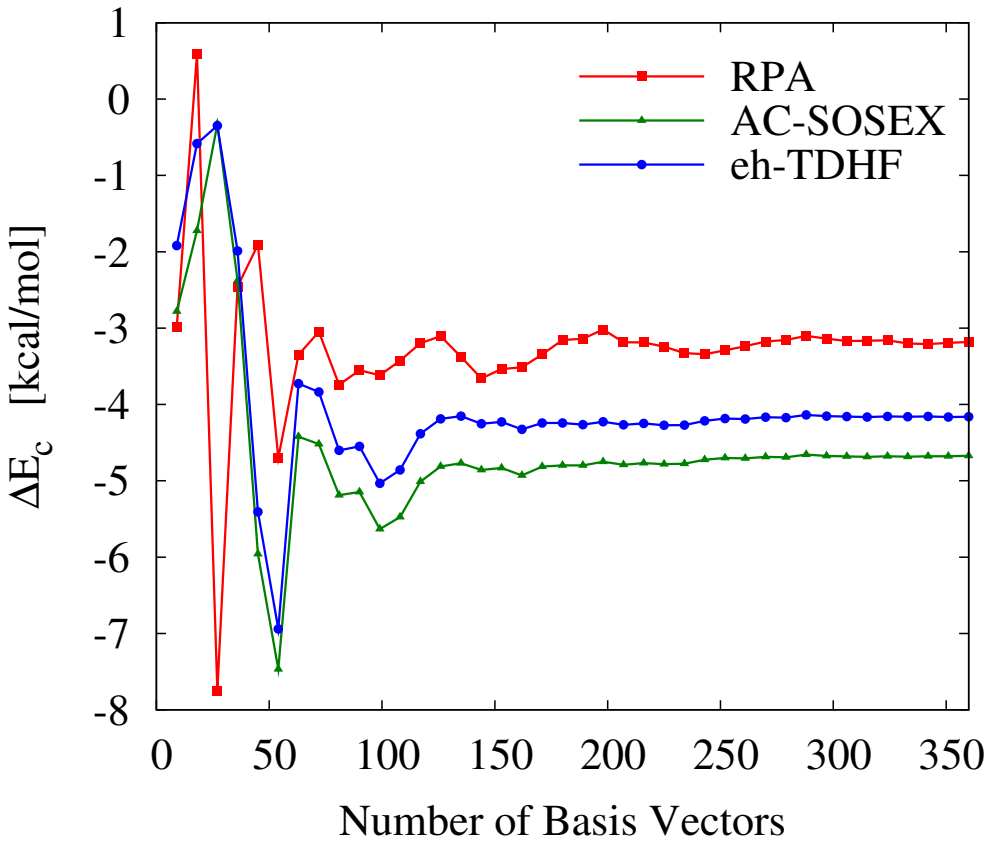


Figure 5.1 – Convergence de l'énergie de corrélation en fonction de la taille de la base auxiliaire pour la réaction C_2H_2+H_2O → CH_3CHO. L'énergie qui y figure est calculée comme : $\Delta E_c = E_c^{CH_3CHO} - E_c^{C_2H_2} - E_c^{H_2O}$.

C_2H_2+H_2O → CH_3CHO s'écrit comme :

$$\Delta E_c = E_c^{CH_3CHO} - E_c^{C_2H_2} - E_c^{H_2O}. \tag{5.15}$$

La figure 5.1 permet d'observer la convergence rapide de ΔE_c en fonction de la taille de la base auxiliaire, ce même comportement sera explicité plus en détail dans le chapitre 6. On peut ainsi constater qu'en augmentant N_{aux} de 270 à 360 vecteurs, la différence d'énergie de corrélation pour les approximations eh-TDHF et AC-SOSEX sont comprises dans un intervalle de 0.04 kcal/mol, alors que pour RPA, cet intervalle est de 0.1 kcal/mol. Le cas de cette réaction, utilisée comme exemple ici, nous permet d'affirmer que le taux de convergence pour les méthodes beyond-RPA est similaire, parfois plus rapide, à celui de RPA. Ainsi la résolution des équations 4.35 et 4.37, supposée être compliquée d'un point de vue numérique, peut être simplifiée en réduisant la taille de la base utilisée. Dans

l'exemple de la figure 5.1, la résolution de ces équations dans le cadre d'une base d'ondes planes complète pour représenter la fonction de réponse, engendrerait l'utilisation de matrices de taille 850000×850000. Au contraire, la résolution de ce problème, dans le cadre d'une base auxiliaire, comme dans les équations 5.8 et 5.9, conduit à des résultats convergés pour des matrices de tailles 360×360.

5.1.3 Résultats pour un ensemble de réactions chimiques

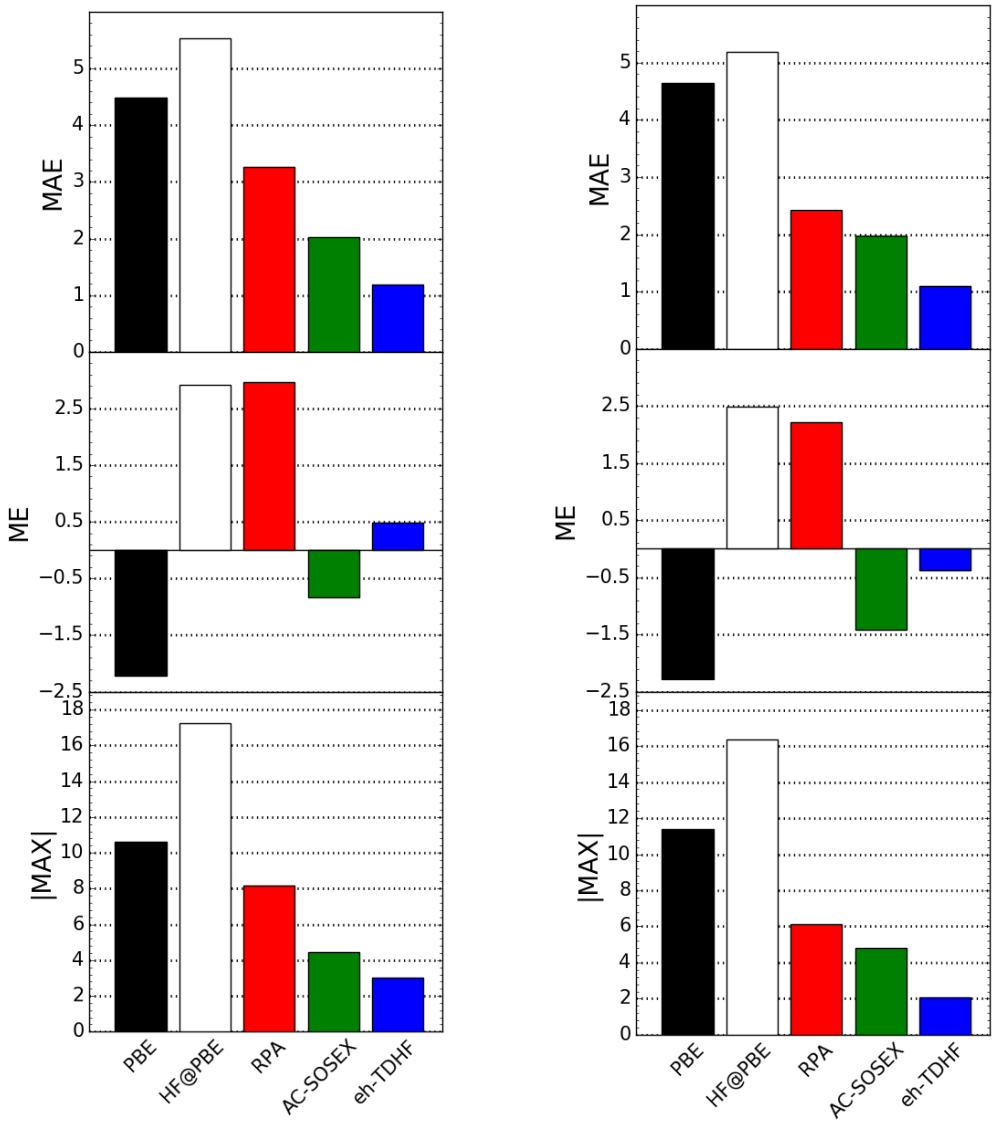
Dans cette section, nous détaillons les résultats pour l'ensemble du set de réaction de Heßelmann [121]. Le tableau 5.1 est scindé en deux parties, les colonnes 2 à 6 correspondent aux résultats obtenus avec une implémentation en onde plane (*Plane Wave - PW*) alors que les colonnes 7 à 12 correspondent aux résultats obtenus avec des bases localisées (*Gaussian*)[91] avec le code *Molpro*[119]. Les trois dernières lignes de ce tableau contiennent les valeurs d'erreur moyenne absolue (MAE), l'erreur moyenne (ME) et la déviation maximum absolue (|MAX|) par rapport aux valeurs de référence CCSD(T) calculées avec une base localisée[121]. Ces valeurs sont représentées sur la figure 5.2. De manière similaire aux valeurs *Gaussian*, la MAE pour RPA PW dénote une amélioration par rapport à PBE, passant de 4.49 kcal/mol à 3.27 kcal/mol. Ces valeurs sont encore améliorées en incluant la contribution de l'échange, en particulier pour eh-TDHF PW avec une valeur de 1.19 kcal/mol, ce qui en fait la méthode la plus précise dans le cas d'une implémentation en ondes planes. Ce résultat est particulièrement prometteur, dans le cadre de calcul avec ondes planes, du fait de la difficulté numérique dans le cas de calcul de chimie quantique[122] en utilisant cette base.

La tendance générale dans le cas de calcul avec des bases localisées est similaire au cas PW. Néanmoins, une large différence est notable pour les valeurs RPA PW et RPA Gaussian, passant respectivement de 3.27 kcal/mol à 2.42 kcal/mol pour MAE. Ces différences sont aussi visibles s'agissant de l'erreur moyenne et la déviation maximales. Cet écart est attribuable à l'utilisation de pseudopotentiels à conservation de normes pour l'implémentation PW. En effet, les molécules comprises dans ce set de réactions impliquent de fortes interactions covalentes et de petites distances de liaisons, il est donc raisonnable de penser que l'énergie calculée sera affectée par les régions de cœur des pseudopotentiels. Dans le cas de molécules faiblement liées et n'impliquant pas de fortes liaisons

Réaction Base	PBE PW	HF@PBE PW	RPA PW	AC-SOSEX PW	eh-TDHF PW	PBE Gaussian	HF@PBE Gaussian	RPA Gaussian	AC-SOSEX Gaussian	eh-TDHF Gaussian	CCSD(T) Gaussian
$C_2H_2+H_2 \rightarrow C_2H_4$	-52.08	-50.49	-46.96	-51.40	-50.55	-52.14	-50.97	-47.63	-51.78	-51.38	-49.44
$C_2H_4+H_2 \rightarrow C_2H_6$	-40.53	-39.12	-37.20	-42.19	-39.90	-40.59	-39.60	-37.65	-42.49	-40.36	-39.47
$C_2H_6+H_2 \rightarrow 2CH_4$	-18.71	-22.18	-17.39	-19.13	-18.62	-18.61	-21.99	-17.23	-18.88	-18.32	-18.18
$CO+H_2 \rightarrow HCHO$	-11.97	2.57	-1.17	-3.66	-3.41	-12.36	1.55	-2.63	-4.72	-4.60	-5.47
$HCHO+H_2 \rightarrow CH_3OH$	-29.52	-29.53	-25.61	-31.96	-29.66	-29.60	-30.20	-26.47	-32.53	-30.74	-29.70
$H_2O_2+H_2 \rightarrow 2H_2O$	-82.37	-97.51	-81.05	-92.07	-88.31	-81.82	-96.95	-82.10	-92.43	-89.37	-87.63
$C_2H_2+H_2O \rightarrow CH_3CHO$	-44.05	-34.91	-38.09	-39.58	-39.07	-44.19	-35.39	-38.37	-39.90	-39.51	-38.28
$C_2H_4+H_2O \rightarrow C_2H_5OH$	-15.37	-9.38	-13.08	-15.45	-13.94	-15.57	-10.06	-13.50	-15.92	-14.56	-14.12
$CH_3CHO+H_2 \rightarrow C_2H_5OH$	-23.39	-24.96	-21.95	-27.27	-25.41	-23.52	-25.64	-22.76	-27.80	-26.42	-25.28
$CO+NH_3 \rightarrow HCONH_2$	-20.89	3.96	-4.75	-8.18	-7.48	-20.92	2.98	-6.55	-9.71	-9.28	-10.26
$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$	-16.76	7.64	-4.61	-2.92	-3.16	-17.55	7.06	-5.57	-4.08	-4.08	-6.18
$HNCO+NH_3 \rightarrow NH_2CONH_2$	-18.95	-19.45	-16.68	-22.33	-20.70	-18.40	-19.87	-17.37	-22.87	-22.00	-20.70
$CO+CH_3OH \rightarrow HCOOCH_3$	-21.84	3.65	-8.68	-11.21	-10.71	-22.31	2.75	-10.03	-12.45	-12.10	-13.59
$HCOOH+NH_3 \rightarrow HCONH_2+H_2O$	-2.28	-1.83	-0.52	-1.63	-1.39	-1.75	-1.69	-0.76	-1.72	-1.56	-1.16
$CO+H_2O_2 \rightarrow CO_2+H_2O$	-99.13	-89.87	-85.66	-94.99	-91.47	-99.37	-89.90	-87.67	-96.51	-93.45	-93.81
$H_2CCO+HCHO \rightarrow C_2H_4O+CO$	5.21	-9.21	-6.29	-6.45	-5.70	5.04	-9.22	-5.30	-5.83	-5.43	-3.83
MAE	4.49	5.53	3.27	2.02	1.19	4.64	5.19	2.42	1.97	1.10	
ME	-2.22	2.91	2.96	-0.83	0.48	-2.28	2.49	2.22	-1.41	-0.38	
|MAX|	10.63	17.24	8.15	4.44	3.02	11.37	16.34	6.14	4.80	2.10	

Table 5.1 – Énergies de réactions en kcal/mol pour les 16 réactions du set de Heßelmann[121] obtenues avec les méthodes : PBE, HF@PBE, RPA, AC-SOSEX et eh-TDHF. Les valeurs d'erreur moyenne absolue (MAE), erreur moyenne (ME) et déviation maximum absolue (|MAX|) ont été calculées par rapport aux valeurs de référence CCSD(T)[121] indiquées dans la dernière colonnes. Les résultats obtenus avec les deux implémentations (base d'ondes planes PW et bases localisées Gaussian) sont présentés.

covalentes, l'énergie d'interaction est majoritairement due à des forces agissant à longue portée n'incluant pas les régions de cœur des atomes, ce qui signifie que l'influence de pseudopotentiels, dans ce cas, est faible.



(a) Erreur pour l'implémentation dans une base d'ondes planes.

(b) Erreur pour l'implémentation dans une base localisée.

Figure 5.2 – Erreur moyenne absolue (MAE), erreur moyenne (ME) et déviation maximum absolue (|MAX|) obtenue pour le set de 16 réactions chimiques, pour les méthodes PBE, HF@PBE, RPA, AC-SOSEX et eh-TDHF, calculées par rapport aux valeurs de référence CCSD(T)[121]

Afin de mieux visualiser la comparaison entre l'implémentation PW et Gaussian, la figure 5.3 présente les valeurs MAE, ME et |MAX| des résultats PW par rapport aux valeurs correspondantes pour une base localisée. La première observation permet de souligner que, dans tous les cas, l'erreur augmente en passant de PBE à HF@PBE, puis de HF@PBE aux méthodes basées sur le théorème ACFD. Encore une fois, les pseudopotentiels utilisés en sont la raison puisqu'ils sont optimisés pour fournir des résultats précis avec la fonctionnelle PBE[117]. Un autre point important, est que les erreurs moyennes pour HF@PBE et les méthodes RPA/beyond-RPA sont positives et proches des valeurs MAE correspondantes, ce qui indique que les erreurs induites par les pseudopotentiels ont un caractère systématique, conduisant à une sous-estimation de l'énergie de réaction. Cette sous-estimation, due aux pseudopotentiels, explique la différence de MAE entre RPA PW et RPA Gaussian. Puisque la RPA présente déjà la caractéristique de sous-estimer l'énergie de réaction absolue, l'erreur induite par les pseudopotentiels s'accumule avec l'erreur intrinsèque à la RPA.

Par ailleurs, il est plus difficile de distinguer un comportement systématique pour toutes les autres approches (PBE, HF@PBE, AC-SOSEX et eh-TDHF). En comparant les valeurs MAE et ME correspondantes à ces méthodes sur la figure 5.2, les différences apparentes entre ces valeurs signifient que AC-SOSEX a tendance à sur-estimer l'énergie de réaction absolue alors que eh-TDHF a plutôt tendance à la sous-estimer. En considérant les valeurs |MAX| il est toutefois possible, de distinguer facilement l'amélioration apportée par les méthodes beyond-RPA par rapport à RPA, et ce pour les deux différentes implémentations.

5.2 Améliorer l'efficacité numérique

L'implémentation dans le cadre d'une base d'ondes planes présentée dans la section 5.1 nous a permis d'obtenir les résultats présentés précédemment dans le cas de petites molécules allant jusqu'à 20 à 30 électrons au maximum. La complexité numérique accompagnant l'utilisation de ces méthodes étant trop grande, il est nécessaire d'aller encore plus loin dans la simplification afin de pouvoir les appliquer à des systèmes toujours plus large. Un nouveau formalisme basé sur la procédure d'orthogonalisation de Gram-Schmidt (GSO) permettant une réduction drastique du nombre d'éléments de matrices à calculer, présenté

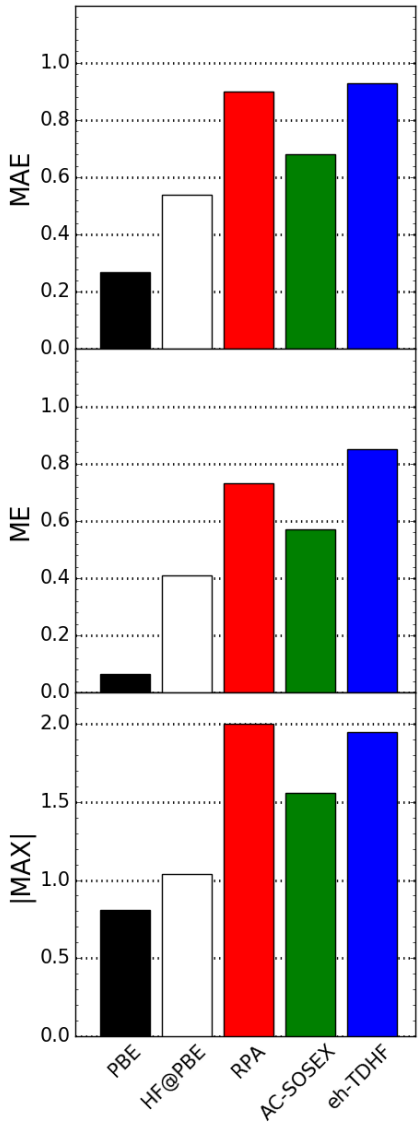


Figure 5.3 – Erreur moyenne absolue (MAE), erreur moyenne (ME) et déviation maximum absolue (|MAX|) obtenue pour le set de 16 réactions chimiques, pour les méthodes PBE, HF@PBE, RPA, AC-SOSEX et eh-TDHF. Les erreurs présentées sur cette figure correspondent à celle de l'implémentation dans une base d'ondes planes par rapport à celle dans une base localisée.

dans la suite, va nous permettre d'étendre l'applicabilité des méthodes RPA et beyond-RPA a de plus gros systèmes, et ce, toujours dans le cadre d'une base d'ondes planes.

Bien que l'utilisation d'une base auxiliaire permette la réduction des dimensions de la matrice diélectrique à approximer, ce calcul requiert tout de même l'évaluation de $(N_{aux})^2$ éléments de matrices pour $\mathbf{C}$ (équation 5.4) et $(N_{aux}N_v)^2$ pour $\mathbf{J}$ et $\mathbf{L}$ (équations 5.5 et 5.6), où N_{aux} est le nombre de vecteur de la base auxiliaire et N_v le nombre d'états de valence. Afin de présenter la procédure GSO et de donner quelques informations sur l'échelle de la complexité numérique de ce problème, nous introduisons la notation compacte :

$$|U_G^v\rangle = \hat{P}V^{\frac{1}{2}}\Phi_G|\psi_v\rangle, \tag{5.16}$$

ainsi le calcul de l'énergie de corrélation RPA nécessite l'évaluation des éléments de matrices :

$$C_{QR}(i\omega) = 4\sum_v \langle U_Q^v|\Re\left(i\omega + \epsilon_v - \hat{H}\right)^{-1}|U_R^v\rangle, \tag{5.17}$$

et les méthodes beyond-RPA requiert l'évaluation de :

$$J_{QG}^{vv'}(i\omega) = 2\langle U_Q^v|\Re\left(i\omega + \epsilon_v - \hat{H}\right)^{-1}|U_G^{v'}\rangle. \tag{5.18}$$

Puisque les indices v et v' dans l'équation 5.18 sont différents, la complexité numérique des méthodes beyond-RPA est plus forte que pour la RPA. Dans le détail, l'échelle pour AC-SOSEX et eh-TDHF est de $N_{PW} \times N_{aux}^2 \times N_v^2 \sim N^5$, à comparer à $N_{PW} \times N_{aux}^2 \times N_v \sim N^4$ pour la RPA, où N_{PW} est le nombre d'ondes planes. Les éléments de matrices des équations 5.17 et 5.18, sont calculés à l'aide de l'algorithme de Lanczos[113, 114, 115]. Intuitivement, le comportement de la complexité numérique peut être compris en considérant que l'algorithme de Lanczos calcule les solutions du système linéaire $(i\omega + \epsilon_v - \hat{H})^{-1}|U_G^{v'}\rangle$, de taille $N_v \times N_{aux}$. Les solutions représentées, à l'aide de N_{PW} ondes planes, sont projetées sur le vecteur de gauche $\langle U_Q^v|$, de taille $N_v \times N_{aux}$. Le calcul des éléments de matrices et la mise en mémoire des vecteurs de l'équation 5.16, d'un point de vue pratique, est un obstacle majeur à l'application de ces méthodes sur des systèmes plus grands. Néanmoins, la procédure présentée dans la section suivante nous permettra d'utiliser ces méthodes sur l'ensemble du set S22[123], comprenant des dimères allant jusqu'à une centaine d'électrons, ce qui paraissait hors d'atteinte il y a encore quelques années.

5.2.1 La procédure d'orthogonalisation de Gram-Schmidt

Pour surmonter les difficultés inhérentes aux méthodes RPA et beyond-RPA, cette procédure s'inspire de travaux réalisés par Umari et Baroni dans le contexte de calculs GW[114]. Spécifiquement, nous voulons réduire le nombre de vecteurs de gauche et de droite dans l'équation 5.18, en appliquant la procédure GSO afin d'éliminer les vecteurs linéairement dépendants. Pour cela, nous définissons une nouvelle base de vecteurs orthogonaux :

$$\begin{aligned} |O_1\rangle &= |U_1^1\rangle / N_1 \\ |O_2\rangle &= \left[\, |U_1^2\rangle - \langle O_1 | U_1^2\rangle \, |O_1\rangle \,\right] / N_2 \\ &\cdots \\ |O_{N_{aux}\times N_v}\rangle &= \left[|U_{N_{aux}}^{N_v}\rangle - \sum_{i=1}^{N_{aux}\times N_v} \langle O_i | U_{N_{aux}}^{N_v}\rangle \, |O_i\rangle \right] / N_{(N_{aux}\times N_v)}, \end{aligned} \tag{5.19}$$

où le facteur N_n au dénominateur est utilisé pour normaliser chaque vecteur de cette nouvelle base $|O\rangle$. Si pour un certain $|O_n\rangle$, la norme N_n est proche de zéro, alors ce vecteur peut être complètement représenté par l'ensemble de vecteur $(|O_1\rangle, \ldots, |O_{n-1}\rangle)$, et n'a donc pas besoin d'être inclus dans la base orthonormale.

En initiant un seuil sur le facteur de normalisation N_n, on peut contrôler la taille de la base $(|O_1\rangle, \ldots, |O_{N_{ortho}}\rangle)$ afin d'obtenir $N_{ortho} << N_{aux} \times N_v$. Dans le travail présenté dans ce manuscrit, un seuil par défaut (*default threshold - DT*) a été choisi :

- 10^{-5} pour les premiers 20% des vecteurs $|U\rangle$.
- 10^{-4} entre 20 et 50%.
- 10^{-3} pour les vecteurs $|U\rangle$ restants.

Ainsi, les premiers vecteurs contribuant de manière plus importante au résultat final, ceux ci sont mieux représentés. Une discussion sur l'importance de ce seuil sera apportée dans la section 5.2.2.

En considérant toutes les molécules qui seront présentées dans la section 5.3, soit 92 monomères et 46 dimères, pour lesquels des calculs RPA et beyond-RPA ont été conduits, avec N_{aux} égale à 40 fois le nombre d'état de valence N_v, la figure 5.4 permet d'illustrer quantitativement le gain apporté par la procédure

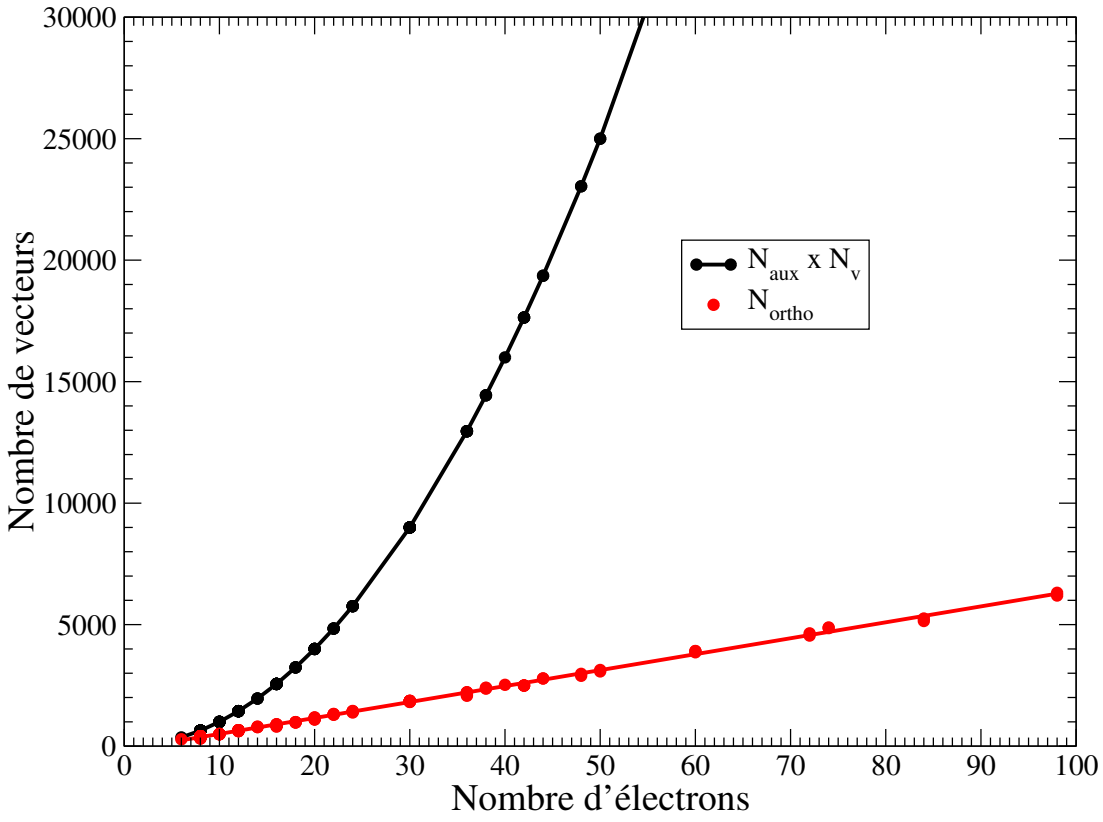


Figure 5.4 – Cette figure illustre comment le nombres de vecteurs impliqués dans le calcul de la matrice diélectrique peut être réduit à l'aide de la procédure GSO. La méthode originale requiert $N_{aux} \times N_v$ qui augmente de manière quadratique avec le nombre d'électrons. La méthode GSO requiert N_{ortho} éléments de matrices qui augmente de manière linéaire avec le nombre d'électrons.

GSO. Alors que, par définition, le produit $N_{aux} \times N_v$ augmente de manière quadratique en fonction du nombre d'électrons du système étudié, N_{ortho} prend un comportement presque linéaire. Cela conduit à une réduction significative de la mémoire utilisée pour stocker les vecteurs et à une complexité numérique réduite à l'ordre $N_{PW} \times N_{ortho}^2$.

Le comportement linéaire de N_{ortho} est relié au seuil par défaut choisi pour le facteur de normalisation. En effet, dans le cas où ce seuil serait suffisamment petit, alors la valeur de N_{ortho} deviendrait comparable à celle de $N_{aux} \times N_v$. Puisque le comportement explicité sur la figure 5.4, provient des données fournies par 138 systèmes moléculaires, soit un ensemble suffisamment grand, c'est de manière empirique que le comportement linéaire de N_{ortho} a été déduit. Le

tableau 5.2 dans la section suivante fournit des éléments de réponse quant à l'effet de ce seuil sur la précision des résultats obtenus.

Maintenant que la construction d'une nouvelle base a été explicitée, il s'agit de vérifier si la complexité numérique du problème est réduite. Afin de calculer l'énergie de corrélation d'après les équations 5.8, 5.9 et 5.10, l'algorithme de Lanczos, en tenant compte de la procédure GSO, doit évaluer des éléments de matrices de cette forme : $\langle O_i|\Re\left(i\omega+\epsilon_v-\hat{H}\right)^{-1}|O_j\rangle$ et la matrice $\mathbf{J}$ s'écrit donc comme :

$$J_{QG}^{vv'}=2\sum_{i,j=1}^{N_{ortho}}\langle U_Q^v|O_i\rangle\langle O_i|\Re\left(i\omega+\epsilon_v-\hat{H}\right)^{-1}|O_j\rangle\langle O_j|U_G^{v'}\rangle. \tag{5.20}$$

Les matrices $\mathbf{C}$ et $\mathbf{L}$ peuvent être obtenues de manière similaire. La détermination de l'équation 5.20 implique toujours une échelle $N_{ortho}\times N_{aux}^2\times N_v^2\sim N^5$, la différence étant que N_{ortho} est beaucoup plus petit que N_{PW}, parfois d'un facteur de 60 (pour les plus larges systèmes considérés dans ce travail), permettant de réduire le coût de calcul et donc de donner accès au traitement RPA et beyond-RPA de plus gros complexes.

5.2.2 Influence du seuil

Afin de mesurer l'influence qu'a le seuil introduit dans la procédure d'orthogonalisation, sur la précision et le temps de calcul, nous avons décidé de nous intéresser au complexe de plus grande taille du set de molécule A24 [3] : le dimère formaldéhyde (avec 24 électrons de valence). Spécifiquement, nous avons déterminé l'énergie de liaison de ce dimère avec les méthodes RPA et beyond-RPA, pour différentes versions du code. La première étant la version originale n'incluant pas la procédure GSO, la deuxième avec le seuil par défaut (DT) et les deux dernières avec un seuil multiplié par 10 (DT $\times$ 10) et divisé par 10 (DT/10). Le tableau 5.2 présente ces résultats obtenus sur notre machine de calcul (Intel Xeon CPU E5-2680v4@2.40 GHz, 14 cœurs) ainsi que le temps de calcul propre à chaque version.

Comme attendu, la procédure GSO permet de réduire le temps de calcul drastiquement par rapport à la version originale, et ce, pour n'importe quelle ini-

	Code Original	GSO DT	DT×10	DT /10
RPA	−2.739	−2.674	−2.312	−2.728
eh-TDHF	−3.280	−3.255	−3.283	−3.263
AC-SOSEX	−3.571	−3.572	−3.589	−3.558
Temps pris	28h 15m	6h 19m	6h 00m	9h 44m

Table 5.2 – Énergie de liaison du dimère formaldéhyde calculée pour différentes méthodes : RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX pour différentes initialisation du seuil de la procédure GSO. DT indique le seuil par défaut. La dernière ligne présente le temps total pris par chaque calcul.

tialisation du seuil. La différence minime entre la version DT et DT×10 s'explique en considérant que plus le seuil est grand (DT×10) alors plus N_{ortho} va diminuer, entraînant un temps de reconstruction de la fonction de réponse plus grand, d'où l'équilibre entre 6h 19min et 6h 00min de calcul. Les variations d'énergie entre un seuil par défaut et un seuil plus fort (DT/10) sont minimes et fournissent des résultats en accord. En revanche, l'utilisation d'un seuil DT×10 entraîne une différence d'énergie de l'ordre de 0.4 kcal/mol pour RPA. En tenant compte de ces observations, le choix fait d'un seuil par défaut dans la section 5.2.1 fournit un excellent compromis entre la précision de calcul et le temps de calcul.

5.2.3 Influence de la procédure GSO sur le calcul d'énergie de liaison

Afin de s'assurer de la précision des résultats obtenus avec l'implémentation GSO des méthodes RPA et beyond-RPA, les deux versions du code (originale et GSO) ont été utilisées pour déterminer l'énergie de liaison de l'ensemble des molécules composant le set A24[3]. Les dimères étant relativement petits, le coût numérique de ce test n'est pas élevé. Pour les calculs numériques, nous avons placé ces complexes dans des mailles élémentaires de $30 \times 30 \times 30 a_0^3$, avec un cut-off d'ondes planes égal à 80 Ry (correspondant à environ 160 000 ondes planes). Enfin, le nombre de vecteurs de base auxiliaire a été défini égal à 20 fois le nombre d'électrons, soit $N_{aux} = 40 \times N_v$.

La figure 5.5 présente les différences, en kcal/mol, entre les énergies d'interaction obtenues avec la version originale et la version GSO du code. Comme on peut l'observer, ces différences sont très faibles, en dessous de 0.085 kcal/mol

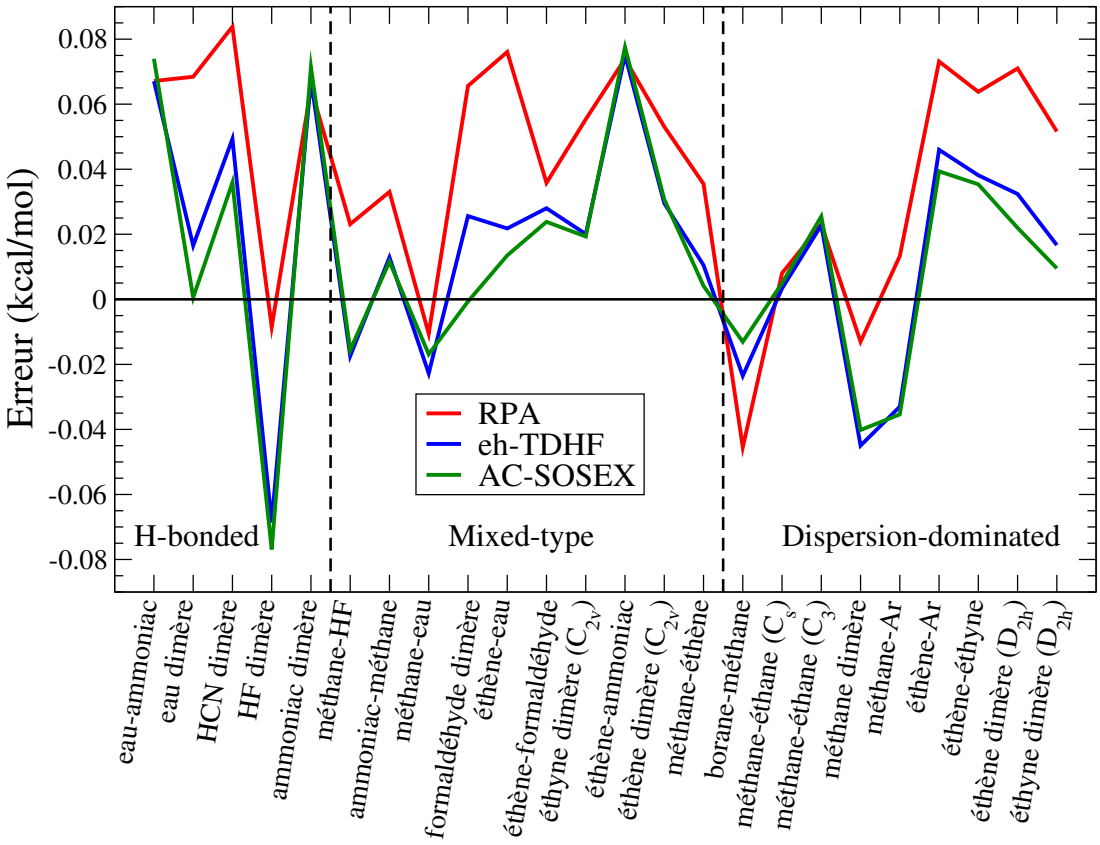


Figure 5.5 – Erreur en kcal/mol pour chaque complexe composant A24 entre les énergies de liaison obtenue avec la version originale du code et la version GSO.

pour toutes les molécules. De plus, comme indiqué dans le tableau 5.3, l'erreur moyenne absolue MAE pour la version GSO par rapport à la version originale est de, respectivement, 0.047 kcal/mol pour RPA, 0.033 kcal/mol pour eh-TDHF et 0.029 kcal/mol pour AC-SOSEX. De ce fait, l'utilisation de l'algorithme GSO pour le calcul d'énergie de corrélation au niveau RPA et beyond-RPA pour des systèmes faiblement interagissant ne pose pas de problème de précision. Les résultats présentés dans les sections suivantes seront exclusivement obtenus à l'aide de la version GSO du code.

Système	RPA	eh-TDHF	AC-SOSEX
MAE	0.047	0.033	0.029
|MAX|	0.084	0.075	0.078

Table 5.3 – Erreur moyenne absolue (MAE) et déviation maximum absolue (|MAX|) en kcal/mol pour le set A24 entre les résultats du code original avec la version GSO.

5.3 Application sur deux ensembles de molécules

Dans cette section, nous présentons les énergies de liaison obtenues à l'aide de la version GSO du code pour les sets de molécule A24, déjà présentés dans le chapitre 3, ainsi que pour le set S22 proposé par Jurečka *et al.*[123]. Les molécules composant ces sets impliquant différents types d'interaction, il a parfois été nécessaire, afin d'obtenir des résultats convergés, d'utiliser des paramètres de convergence plus stricts. En particulier, l'initialisation de la base auxiliaire a parfois demandé quelques ajustements. Les précisions concernant la taille de la base auxiliaire pour certains dimères seront données dans chaque section.

5.3.1 Résultats pour l'ensemble A24

Dans l'optique d'assurer une convergence des énergies d'interaction RPA, comprise dans un intervalle de 0.09 kcal/mol, pour les dimères borane-méthane, éthène-Ar, méthane-HF et méthane-H_2O, la taille de la base auxiliaire N_{aux} a été initialisée égale à 60 fois le nombre d'état de valence correspondant à ces dimères.

Les énergies convergées sont présentées dans le tableau 5.4, où les deux colonnes CCSD(T) et CCSDT(Q) proviennent des résultats publiés par Řezác et Hobza[3]. La déviation absolue maximum |MAX| pour les méthodes RPA et beyond-RPA, par rapport aux valeurs de référence CCSDT(Q), est obtenue pour le dimère formaldéhyde (le complexe de plus grand taille du set A24 comme expliqué dans la section 5.2.2), avec respectivement pour la RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX, des valeurs de 1.8 kcal/mol, 1.2 kcal/mol et 0.9 kcal/mol. On peut aussi noter que c'est pour ce dimère que la déviation maximale entre les valeurs de référence CCSD(T) et CCSDT(Q) est obtenue.

De manière quasi systématique, les méthodes incluant les effets d'échange surpassent la RPA. En particulier pour les systèmes liés à l'aide de liaisons hydrogènes, où les valeurs MAE pour eh-TDHF et AC-SOSEX, sont respectivement de 0.356 kcal/mol et 0.339 kcal/mol à comparer à 0.605 kcal/mol pour la RPA. Le même comportement, c'est-à-dire cette réduction par un facteur deux de l'erreur moyenne absolue, est aussi visible pour les systèmes mélangeant les deux types d'interactions, où les valeurs MAE pour eh-TDHF et AC-SOSEX sont égales à 0.224 kcal/mol et 0.179 kcal/mol, à comparer à 0.442 kcal/mol

pour la RPA. En revanche, dans le cas des systèmes dominés par les interactions de dispersion, cette amélioration est moins visible voir inexistante dans le cas AC-SOSEX avec une MAE de 0.314 kcal/mol par rapport à 0.242 kcal/mol pour eh-TDHF et 0.264 kcal/mol pour la RPA. Bien que la différence soit faible comparée à la précision de calcul souhaitée, environ 0.02 kcal/mol, seul eh-TDHF démontre une amélioration sur la RPA.

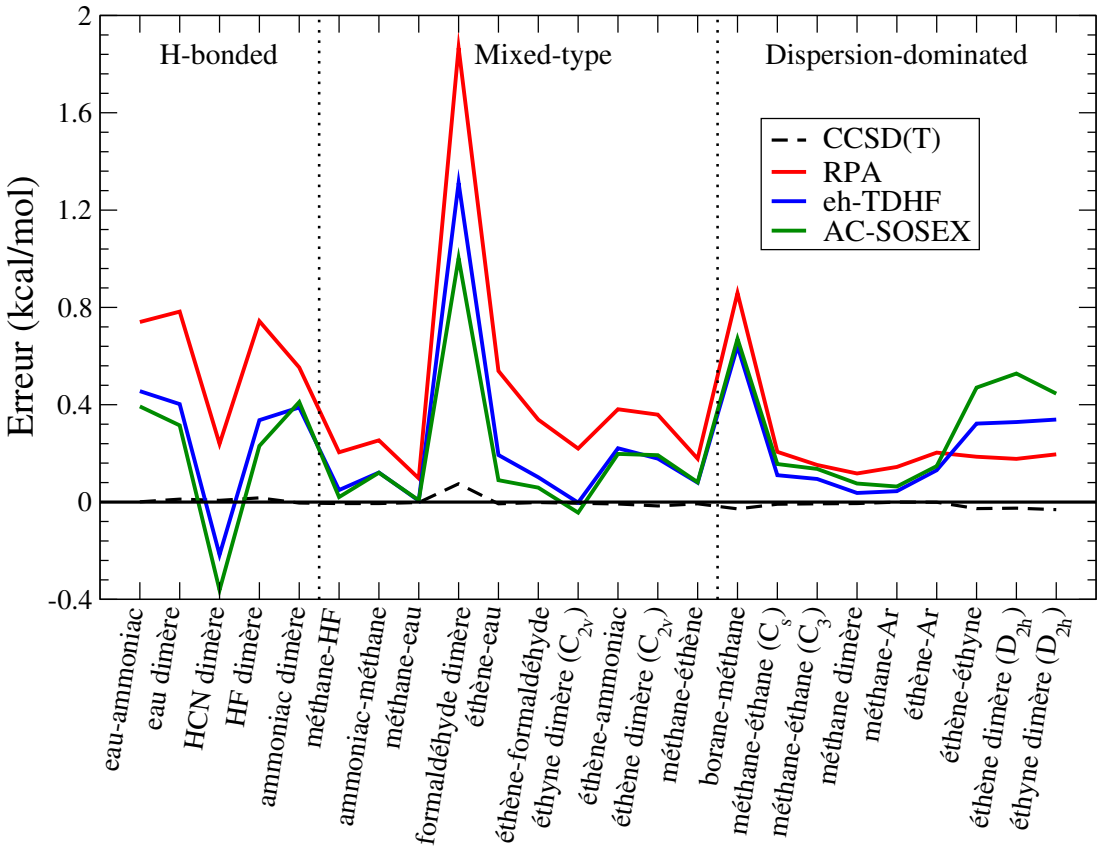


Figure 5.6 – Erreur en kcal/mol pour le set A24 pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX calculées par rapport aux valeurs de référence CCSDT(Q)[3]. L'erreur entre les valeurs CCSD(T) et CCSDT(Q) est aussi représentée dans un soucis d'exhaustivité.

La figure 5.6 présente la différence en kcal/mol de toutes les méthodes, y compris CCSD(T), avec la référence utilisée ici : CCSDT(Q). Cette figure illustre aussi clairement le caractère complexe du traitement du dimère formaldéhyde, puisque c'est ce système qui présente les plus significatifs pics d'erreurs, à la fois pour les méthodes RPA et beyond-RPA, mais aussi pour CCSD(T). Les valeurs d'erreurs moyennes positives pour les méthodes RPA et beyond-RPA indiquent

une tendance de celle-ci à constamment sous-estimer l'énergie de liaison absolue.

Par ailleurs, un bon accord est observé entre nos résultats et ceux de la littérature. Dans le cas de la RPA, la MAE égale à 0.409 kcal/mol est comparable à celle obtenue par Bates et Furche, de 0.338 kcal/mol[106], puis à celle de Grundei et Burow, de 0.4 kcal/mol[124], déterminée à l'aide d'un code implémenté avec des bases localisées.

5.3.2 Résultats pour l'ensemble S22

Le set S22 de molécules est en tout point comparable à A24, la différence majeure réside dans le fait que celui-ci comporte des complexes de tailles plus important allant du dimère d'eau, déjà présent dans A24, jusqu'à un dimère de bases de l'ADN adenine-thymine. De la même manière que pour A24, le nombre de vecteurs de la base auxiliaire est de 40 fois le nombre d'états de valence, excepté pour le complexe acide formique ($N_{aux} = 60 \times N_v$), le complexe formamide ($N_{aux} = 60 \times N_v$), le dimère phénol ($N_{aux} = 32 \times N_v$), le dimère uracil ($N_{aux} = 32 \times N_v$) et les dimères adenine-thymine dans leurs deux configurations ($N_{aux} = 32 \times N_v$). Ces paramètres ont été utilisés afin d'assurer une convergence des énergies de réactions dans un intervalle de 0.1 kcal/mol. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.5, où les erreurs sont calculées par rapport aux valeurs CCSD(T) de Takatani *et al.*[125] et la figure 5.7 illustre ces résultats.

Comme observé pour A24, l'inclusion des effets d'échange permet d'améliorer les énergies de liaisons RPA, avec la valeur MAE correspondante à eh-TDHF et AC-SOSEX, respectivement de 0.43 et 0.42 kcal/mol, comparé à 0.81 kcal/mol pour RPA. Spécifiquement, cette réduction d'erreur est plus flagrante pour les systèmes impliquant des liaisons hydrogènes, où la valeur MAE RPA de 1.26 kcal/mol est réduite à 0.48 kcal/mol pour eh-TDHF et 0.36 kcal/mol pour AC-SOSEX. Cela est également vrai pour les systèmes avec des interactions de dispersion et hydrogènes mixées pour lesquels cette réduction d'un facteur 2 est aussi observable pour l'erreur moyenne absolue. Cette amélioration est plus limitée pour les systèmes dominés par les interactions de dispersion, où la valeur MAE RPA de 0.72 kcal/mol est seulement réduite de 0.12 kcal/mol pour eh-TDHF et 0.07 kcal/mol pour AC-SOSEX. Dans le cas d'une implémentation avec des bases localisées, un comportement similaire en fonction des types de systèmes à déjà été observé[126].

	Système		CCSDT(Q)[3]	CCSD(T)[3]	RPA	eh-TDHF	AC-SOSEX
			Hydrogen-bonded systems				
1	eau... ammoniac	C_s	−6.492	−6.493	−5.753	−6.037	−6.100
2	eau dimère	C_s	−4.994	−5.006	−4.223	−4.603	−4.691
3	HCN dimère	C_s	−4.738	−4.745	−4.506	−4.962	−5.107
4	HF dimère	C_s	−4.564	−4.581	−3.837	−4.244	−4.350
5	ammoniac dimère	C_{2h}	−3.141	−3.137	−2.584	−2.748	−2.726
	MAE			0.008	0.605	0.356	0.339
	ME			−0.007	0.605	0.267	0.191
	|MAX|			0.017	0.771	0.455	0.415
			Mixed-type systems				
6	méthane... HF	C_{3v}	−1.660	−1.654	−1.371	−1.626	−1.651
7	ammoniac... méthane	C_{3v}	−0.771	−0.765	−0.511	−0.644	−0.645
8	méthane... eau	C_s	−0.665	−0.663	−0.510	−0.664	−0.660
9	formaldéhyde dimère	C_s	−4.479	−4.554	−2.674	−3.255	−3.572
10	éthène... eau	C_s	−2.564	−2.557	−2.018	−2.364	−2.467
11	éthène... formaldéhyde	C_s	−1.623	−1.621	−1.282	−1.519	−1.562
12	éthyne dimère	C_{2v}	−1.529	−1.524	−1.304	−1.526	−1.568
13	éthène... ammoniac	C_s	−1.382	−1.374	−0.993	−1.153	−1.176
14	éthène dimère	C_{2v}	−1.106	−1.090	−0.731	−0.912	−0.898
15	méthane... éthène	C_s	−0.509	−0.502	−0.324	−0.422	−0.421
	MAE			0.013	0.442	0.224	0.179
	ME			−0.002	0.442	0.224	0.171
	|MAX|			0.075	1.792	1.237	0.927
			Dispersion-dominated systems				
16	borane... méthane	C_s	−1.513	−1.485	−0.636	−0.883	−0.850
17	méthane... ethane	C_s	−0.836	−0.827	−0.621	−0.717	−0.671
18	méthane... ethane	C_3	−0.614	−0.607	−0.455	−0.512	−0.471
19	méthane dimère	D_{3d}	−0.539	−0.533	−0.416	−0.496	−0.457
20	méthane... Ar	C_{3v}	−0.405	−0.405	−0.263	−0.362	−0.343
21	éthène... Ar	C_{2v}	−0.365	−0.364	−0.165	−0.226	−0.211
22	éthène... éthyne	C_{2v}	+0.794	+0.821	+1.007	+1.143	+1.291
23	éthène dimère	D_{2h}	+0.909	+0.934	+1.112	+1.263	+1.462
24	éthyne dimère	D_{2h}	+1.084	+1.115	+1.311	+1.454	+1.561
	MAE			0.015	0.264	0.242	0.314
	ME			0.015	0.264	0.242	0.314
	|MAX|			0.031	0.887	0.668	0.699
			Total				
	MAE			0.013	0.409	0.259	0.263
	ME			0.004	0.409	0.240	0.229
	|MAX|			0.075	1.792	1.237	0.927

Table 5.4 – Énergie d'interaction en kcal/mol pour le set A24 obtenue avec les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX. Les valeurs d'erreur moyenne absolue (MAE), d'erreur moyenne (ME) et déviation maximum absolue (|MAX|) pour les méthodes RPA, eh-TDHF, AC-SOSEX et CCSD(T) ont été calculées par rapport aux valeurs de référence CCSDT(Q)[3].

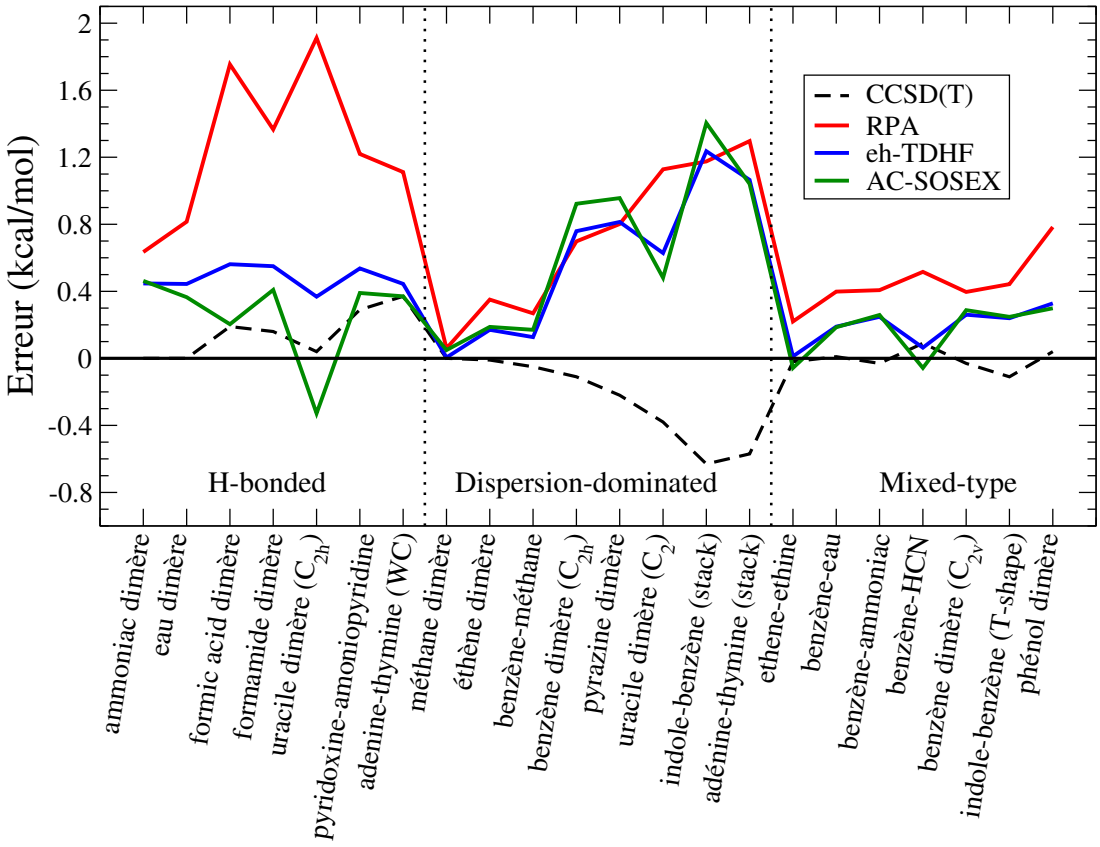


Figure 5.7 – Erreur en kcal/mol pour le set S22 pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX calculées par rapport aux valeurs de référence CCSD(T)[125]. L'erreur entre les valeurs CCSD(T), de Jurečka *et al.*[123], et CCSD(T) de Takatani *et al.*[125], est aussi représentée (courbe noire) dans un soucis d'exhaustivité.

La tendance de ces méthodes RPA et beyond-RPA à systématiquement sous-estimer l'énergie d'interaction absolue est encore présente et se caractérise par une erreur moyenne positive, comme pour A24, quand elles sont comparées à des énergies de liaison CCSD(T).

De manière générale, l'accord obtenue entre nos résultats RPA et ceux de travaux précédents, est bon. Sur l'ensemble du set S22, l'erreur MAE RPA de 0.81 kcal/mol améliore légèrement celle de Ren *et al.*[89, 126] égale à 0.9 kcal/mol et est comparable à la valeur 0.79 kcal/mol de Eshuis et Furche. En comparant avec les résultats obtenus avec une implémentation en base localisée, les résultats AC-SOSEX présentés dans cette section, avec une implémentation en ondes planes,

présentent une erreur moyenne absolue en pourcentage de 9.5% par rapport à 10.5% pour des bases localisées.

	System		CCSD(T)[125]	CCSD(T)[123]	RPA	eh-TDHF	AC-SOSEX
			Hydrogen-bonded systems				
1	ammoniac dimère	C_{2h}	−3.17	−3.17	−2.54	−2.72	−2.71
2	eau dimère	C_s	−5.02	−5.02	−4.20	−4.58	−4.65
3	formic acid dimère	C_{2h}	−18.80	−18.61	−17.05	−18.24	−18.60
4	formamide dimère	C_{2h}	−16.12	−15.96	−14.75	−15.57	−15.71
5	uracil dimère	C_{2h}	−20.69	−20.65	−18.78	−20.32	−21.02
6	2-pyridoxine... 2-aminopyridine	C_1	−17.00	−16.71	−15.78	−16.46	−16.61
7	adenine... thymine (WC)	C_1	−16.74	−16.37	−15.63	−16.30	−16.37
	MAE			0.15	1.26	0.48	0.36
	ME			0.15	1.26	0.48	0.27
	|MAX|			0.37	1.91	0.56	0.46
			Dispersion-dominated systems				
8	méthane dimère	D_{3d}	−0.53	−0.53	−0.47	−0.52	−0.48
9	éthène dimère	D_{2d}	−1.50	−1.51	−1.15	−1.33	−1.31
10	benzène... méthane	C_3	−1.45	−1.50	−1.18	−1.32	−1.28
11	benzène dimère	C_{2h}	−2.62	−2.73	−1.92	−1.86	−1.70
12	pyrazine dimère	C_s	−4.20	−4.42	−3.40	−3.39	−3.24
13	uracil dimère	C_2	−9.74	−10.12	−8.61	−9.11	−9.26
14	indole... benzène	C_1	−4.59	−5.22	−3.41	−3.35	−3.19
15	adenine... thymine (stack)	C_1	−11.66	−12.23	−10.36	−10.59	−10.62
	MAE			0.25	0.72	0.60	0.65
	ME			−0.25	0.72	0.60	0.65
	|MAX|			0.63	1.30	1.24	1.40
			Mixed-type systems				
16	éthène... ethine	C_{2v}	−1.51	−1.53	−1.29	−1.50	−1.57
17	benzène... eau	C_s	−3.29	−3.28	−2.89	−3.10	−3.10
18	benzène... ammoniac	C_s	−2.32	−2.35	−1.91	−2.07	−2.06
19	benzène... hydrogen cyanide	C_s	−4.55	−4.46	−4.03	−4.49	−4.61
20	benzène dimère	C_{2v}	−2.71	−2.74	−2.31	−2.45	−2.42
21	indole... benzène (T-shape)	C_1	−5.62	−5.73	−5.18	−5.38	−5.37
22	phénol dimère	C_1	−7.09	−7.05	−6.31	−6.76	−6.79
	MAE			0.05	0.46	0.20	0.21
	ME			−0.01	0.46	0.20	0.17
	|MAX|			0.11	0.78	0.33	0.33
			Total				
	MAE			0.15	0.81	0.43	0.42
	ME			−0.04	0.81	0.43	0.38
	|MAX|			0.63	1.91	1.24	1.40

Table 5.5 – Énergie d'interaction en kcal/mol pour le set S22 obtenue avec les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX. Les valeurs d'erreur moyenne absolue (MAE), d'erreur moyenne (ME) et déviation maximum absolue (|MAX|) pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX ont été calculées par rapport aux valeurs de référence CCSD(T)[125].

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté de l'implémentation dans un formalisme ondes planes de la méthode RPA et de ses améliorations qui permettent d'inclure des effets d'échange dans le calcul de l'énergie de corrélation : eh-TDHF et AC-SOSEX. Nous avons explicité le coût numérique de ces méthodes et avons présenté les différentes étapes permettant la réduction de ce coût. L'introduction d'une base auxiliaire, puis de la procédure d'orthogonalisation de Gram-Schmidt de cette même base ont permis de réduire drastiquement le nombre d'éléments de matrice à calculer afin d'évaluer la matrice diélectrique qui entre en jeu dans le calcul de la corrélation pour ces méthodes. Cette nouvelle implémentation basée sur GSO, a été testée sur le set A24 et nous a permis de conclure que son influence sur la précision des calculs était faible, au contraire de son influence sur la réduction du temps de calcul.

Pour conclure, lorsque nous avons comparé nos résultats RPA et beyond-RPA aux résultats CCSDT(Q) et CCSD(T), respectivement pour A24 et S22, nous avons remarqué que l'amélioration apportée par l'inclusion de l'échange se chiffre par une réduction de l'erreur moyenne absolue de 40% pour A24 et 50% pour S22. L'inclusion de ces effets à travers les méthodes beyond-RPA est donc essentielle à la bonne description de l'énergie de corrélation.

Chapitre 6

Méthodes pour converger l'énergie de corrélation

Sommaire

6.1 Convergence de l'énergie de corrélation 82
6.1.1 Convergence des différences d'énergies 82
6.1.2 Convergence à la limite de l'ensemble de base d'ondes planes 86
6.1.3 Notes sur les deux approches 88
6.2 Résultats pour l'ensemble A24 90
6.3 Résultats pour les complexes Méthane-Formaldéhyde (MFC) 92
6.4 Résultats pour un ensemble de réactions chimiques . 95
6.5 Conclusion 97

Les résultats présentés dans ce chapitre sont reproduits, avec accord, depuis :

A. Dixit, J. Claudot, T. Gould, S. Lebègue et D. Rocca. Phys. Rev. B 97, 115104 (2018)[127]

DANS le contexte du théorème ACFD, les méthodes RPA et beyond-RPA présentent de nombreux avantages, tant sur la précision de calcul que sur la prise en compte de nombreux effets physiques. Certaines limitations sont tout de même de mise, puisque de manière similaire aux méthodes de chimie quantique traditionnelles (par exemple MP2), elles sont caractérisées par un coût de calcul lourd et une convergence de l'énergie de corrélation en fonction de la base utilisée plutôt lente[128, 129, 130, 131, 3, 132, 25, 133].

Dans ce chapitre, nous présentons et analysons deux schémas de convergence de l'énergie de corrélation dans le contexte des méthodes RPA et beyond-RPA. Le premier reprendra les éléments constitutifs de l'extrapolation à la limite de la base complète (CBS) largement utilisée de nos jours[134, 130, 132]. La deuxième procédure présentée, s'intéressera quant à elle, à la convergence de la différence d'énergie en tenant compte d'une propriété de cohérence de la taille du système (*size-consistent energy difference approach*). Cette seconde approche, rarement appliquée, n'est pas biaisée par le choix d'une fonction modèle pour l'extrapolation comme dans le cas de l'approche CBS. Ces deux approches ont été testées sur l'ensemble de molécules A24, six complexes méthane-formaldéhyde et sur le set de réaction, mentionné dans le chapitre 5, impliquant la formation et la rupture de liaisons covalentes.

6.1 Convergence de l'énergie de corrélation

La convergence des méthodes RPA et beyond-RPA en fonction de la taille de la base étant l'objet de ce chapitre, le formalisme établi dans le cadre d'une implémentation en ondes planes présenté dans le chapitre 5 sera utilisé dans la suite.

6.1.1 Convergence des différences d'énergies

Pour comprendre comment la différence d'énergie de corrélation est convergée dans ce travail, un exemple simple permet d'illustrer ce problème. Supposons que l'on veuille calculer l'énergie d'interaction d'un dimère impliquant deux atomes d'argon au niveau RPA[83, 135]. En considérant les deux atomes à une grande distance l'un de l'autre, l'énergie d'interaction peut s'écrire comme :

$$E^{int} = E^{dim} - 2E^{atom} \neq 0, \tag{6.1}$$

où E^{int} est l'énergie d'interaction, E^{dim} l'énergie totale du dimère et E^{atom} l'énergie totale d'un seul atome. L'équation 6.1 est une conséquence directe de la propriété de cohérence de taille de la RPA[136]. En décomposant ces énergies par leurs contributions, dans le cas d'atomes à longue distance, il semble évident que celles ci seront toutes compensées, l'énergie de corrélation aussi :

$$E_c^{int} = E_c^{dim} - 2E_c^{atom} \approx 0. \tag{6.2}$$

Ainsi, en utilisant seulement la plus grande valeur propre absolue de la matrice diélectrique pour chaque fréquence $\lambda_1(i\omega)$, l'énergie de corrélation RPA de l'équation 5.10 pour un seul atome d'argon s'écrit comme :

$$E_c^{atom} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \left[\ln\left\{1 - \lambda_1(i\omega)\right\} + \lambda_1(i\omega)\right]. \tag{6.3}$$

Afin d'obtenir $E_c^{int} \approx 0$, il est donc nécessaire d'inclure dans la formule de l'énergie de corrélation du dimère deux valeurs propres différentes :

$$E_c^{dimer} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \left[\ln\left\{1 - \lambda_1(i\omega)\right\} + \lambda_1(i\omega) + \ln\left\{1 - \lambda_2(i\omega)\right\} + \lambda_2(i\omega)\right]. \tag{6.4}$$

Puisque la distance entre atome est grande, il est raisonnable de penser que $\lambda_2(i\omega) \approx \lambda_1(i\omega)$. L'annulation d'erreur induite par cette propriété n'aurait pas été possible si le même nombre de valeurs propres avait été utilisé pour les atomes et le dimère. En généralisant cette idée à de petites distances d'interactions, cela signifie qu'une compensation dans le nombre de valeurs propres pour le dimère et les monomères est nécessaire pour induire une annulation d'erreur. Cependant, dans ce cas on ne s'attend pas à une compensation parfaite avec un petit nombre de valeurs propres. L'évaluation de l'énergie de corrélation convergée, pour des systèmes interagissant à petites distances, nécessite donc l'inclusion d'un nombre de valeurs propres N_{eig} très grand tout en conservant la condition $N_{eig}^{dim} = 2N_{eig}^{mon}$. Par conséquent, nous nous référons à cette approche comme, la méthode des différences d'énergie cohérente avec la taille.

Le formalisme dans le chapitre 5, introduisait la technique PDEP, dans laquelle il est établit que le nombre de valeurs propres nécessaires pour atteindre un certain degré de précision, dans la description de la fonction de réponse, est approximativement proportionnel au nombre d'électrons présent dans le système[109]. On peut ainsi généraliser l'exemple du dimère d'argon, présenté précédemment, à des systèmes impliquant des molécules différentes ou des types différents d'interactions. En conséquence, le nombre de valeurs propres (des vecteurs de la base auxiliaire, dans notre cas) utilisé pour décrire la matrice diélectrique doit être choisi proportionnellement au nombre d'électrons du système. Si, dans un certain dimère moléculaire, le monomère 1 possède le double d'électron du monomère 2, alors le nombre de valeurs propres correspondant à la base auxiliaire doit satisfaire :

$$N_{aux}^{mon1} = 2N_{aux}^{mon2}, \tag{6.5}$$

$$\Downarrow$$

$$N_{aux}^{dim} = N_{aux}^{mon1} + N_{aux}^{mon2} = 3N_{aux}^{mon2}. \tag{6.6}$$

Bien que cette discussion prenne place dans le cadre de la méthode RPA, l'ajout des termes d'échange avec les méthodes beyond-RPA ne change pas la structure de la fonction de réponse dans l'équation 5.11, la seule différence étant la différence de projection sur les états $v \neq v'$. De plus, la technique PDEP, spécifiquement conçue pour représenter la polarisabilité pour la RPA, réussie aussi lorsque les termes d'échanges sont inclus[82, 108]. De part ses similarités entre RPA et eh-TDHF/AC-SOSEX, la même technique d'extrapolation présentée dans cette section peut être utilisée.

Comme exemple, nous avons choisi d'illustrer la convergence de l'énergie de liaison en fonction de la base auxiliaire, d'après l'approche des différences d'énergie, en utilisant le dimère formaldéhyde. La figure 6.1 présente cette énergie pour les méthodes RPA et beyond-RPA. Il est clair, d'après cette figure, que la convergence en fonction de N_{aux} est rapide, les énergies beyond-RPA semblant converger plus rapidement que celle RPA. De manière pratique, nous avons observé que $N_{aux} = 40 \times N_v$ est suffisant pour obtenir une convergence satisfaisante pour la plupart des systèmes moléculaires étudiés lors de cette thèse, avec N_v le nombre d'état de KS (soit la moitié du nombre d'électrons

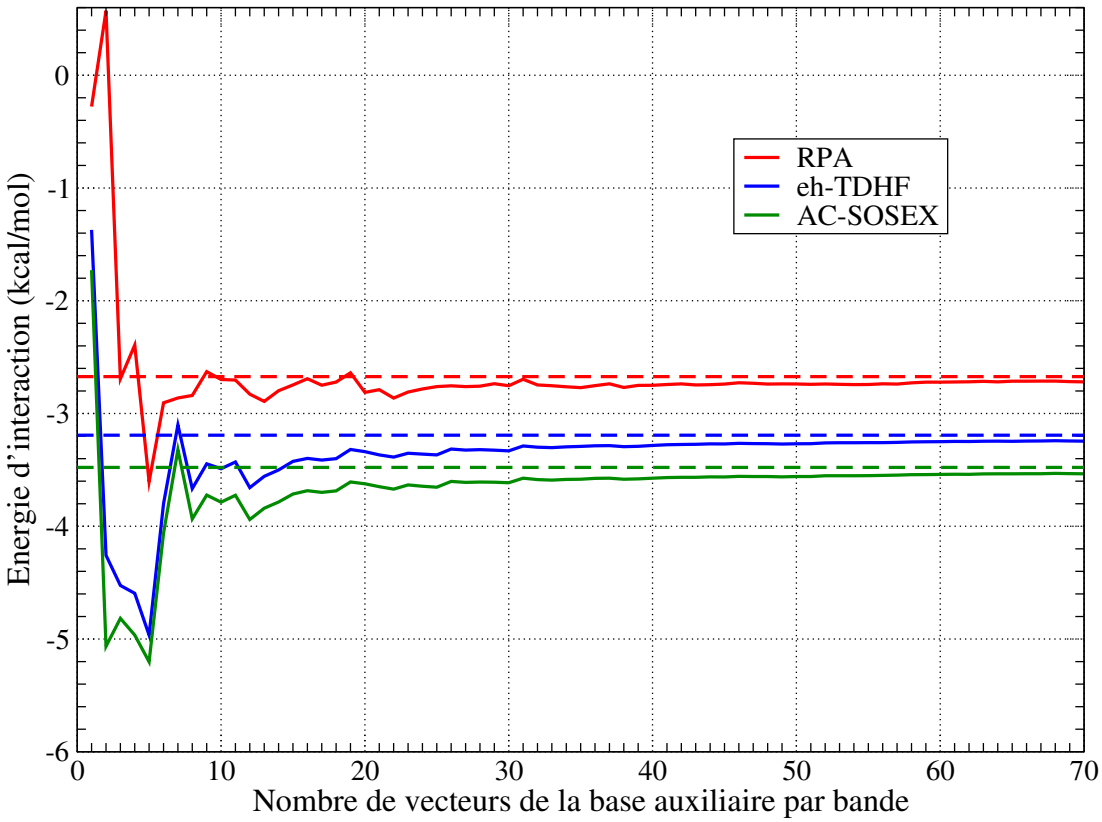


Figure 6.1 – Énergie d'interaction en kcal/mol du dimère formaldéhyde pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX en fonction du nombre de vecteurs de la base auxiliaire par bande N_{aux}/N_v. Les pointillés illustre, respectivement pour chaque méthode, l'énergie extrapolée CBS d'après l'équation 6.7.

de valence). L'initialisation de cette valeur de N_{aux} en comparaison au nombre d'ondes planes ($N_{PW} = 163000$ pour le dimère formaldéhyde) suffit à illustrer le gain engendré. Par ailleurs, obtenir une énergie de liaison convergée ne nécessite pas d'avoir recours à d'autres techniques d'extrapolation. Néanmoins, si l'on considère les énergies de corrélation du dimère et des monomères séparément, on se rend compte que la convergence est loin d'être atteinte. En effet, en augmentant la taille de la base de $35 \times N_v$ à $70 \times N_v$, l'énergie de corrélation du dimère diminue approximativement de 10 kcal/mol et celles des monomères de 5 kcal/mol, conduisant ainsi à l'annulation d'erreur lorsque l'approche des différences d'énergie est impliquée, comme montré sur la figure 6.1.

L'approche décrite ici a déjà été appliqué dans le cas de systèmes homogènes[83, 135, 90] et inhomogènes[82, 137, 108] mais jamais discutée en détail ni

comparée à l'approche traditionnelle CBS. L'étude systématique de celle ci, dans ce manuscrit, sera porté sur le cas de systèmes faiblement liés et de réactions chimiques impliquant la formation de liaisons covalentes.

6.1.2 Convergence à la limite de l'ensemble de base d'ondes planes

L'expression pour extrapoler l'énergie de corrélation RPA et beyond-RPA à la limite de base complète est :

$$E_c^{N_{aux}} = A + \frac{B}{N_{aux}}, \tag{6.7}$$

où $A = E_c^{\infty}$ est l'énergie de corrélation CBS et B est un paramètre dépendant du système sur lequel ce schéma est appliqué. La figure 6.2 illustre la description fournie par l'équation 6.7 du comportement de l'énergie de corrélation en fonction de la taille de la base auxiliaire N_{aux}.

Un expression analogue à 6.7, avec un terme C/N_{aux}^2 peut être aussi utilisée pour calculer l'énergie d'interaction de certains cristaux moléculaires[95]. Ces termes d'ordres supérieurs peuvent être éliminés pour des valeurs de N_{aux} suffisamment grandes, c'est le cas des énergies extrapolées CBS présentées dans la section suivante.

Outre son bon accord en pratique, l'équation 6.7 est aussi similaire à la fonction largement utilisée par la communauté de chimie quantique pour extrapoler l'énergie de corrélation dans le cadre d'approximations telles que la théorie de perturbation de Møller-Plesset ou la théorie *coupled-cluster*. L'énergie de corrélation dans ces approches est extrapolée comme[128, 129, 130, 131] :

$$E_c^{X} = E_c^{\infty} + \frac{B}{X^3}, \tag{6.8}$$

où X est le nombre cardinal de la base utilisée (dans le cas des bases localisées cc-pV**X**Z, X est connecté au moment angulaire maximum de la base), E_c^{∞} étant la "vraie" énergie de corrélation à la limite de la base d'onde et B, une constante, dépendante du système.

Typiquement, le nombre de vecteurs composant une base est de l'ordre de :

$$N_X = \frac{1}{3}(X+1)\left(X+\frac{3}{2}\right)(X+2), \tag{6.9}$$

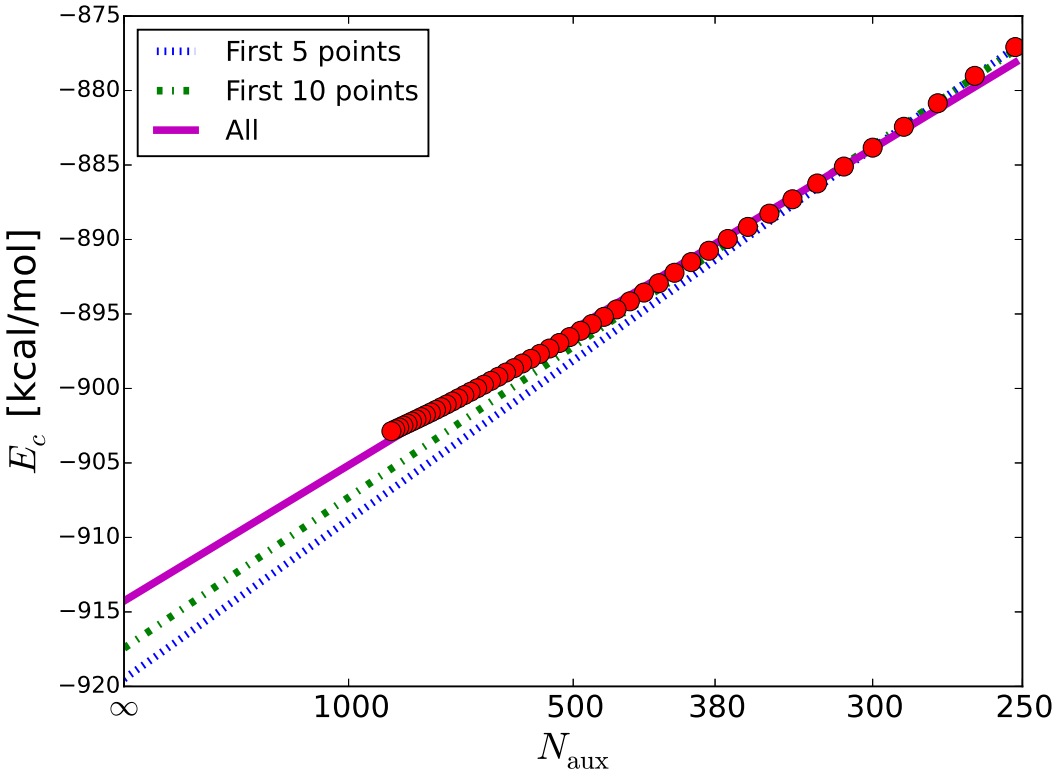


Figure 6.2 – Énergie de corrélation (points rouge) du monomère formaldéhyde obtenue au niveau RPA en fonction de $1/N_{aux}$. Ces points sont inclus dans un intervalle $N_{aux} = 21 \times N_v = 252$ et $N_{aux} = 70 \times N_v = 840$. La ligne continue (violet) correspond au *fit* linéaire CBS sur l'ensemble de l'intervalle de points. Les lignes en pointillés correspondent à des *fits* partiels (avec les 5 ou 10 premiers points), démontrant la rapidité de convergence avec un écart à la limite de base d'onde de l'ordre de 5 kcal/mol.

avec $N_X \propto X^3$. Ainsi pour un nombre N_X suffisamment large on obtient :

$$E_c^X = E_c^\infty + \frac{B'}{N_X}, \tag{6.10}$$

similaire à l'équation 6.7. Où B est remplacé par B', toujours dépendant du système.

Dans le cadre d'une implémentation en ondes planes, l'énergie de corrélation RPA est typiquement extrapolée de cette manière [94] :

$$E_c^{|\boldsymbol{G}|_{cut}} = E_c^\infty + \frac{B}{|\boldsymbol{G}_{cut}|^3} = E_c^\infty + \frac{B'}{N_{PW}}, \tag{6.11}$$

où $|\boldsymbol{G}|_{cut}$ est le vecteur maximal de l'espace réciproque utilisé pour représenter la fonction de réponse et N_{PW} le nombre d'ondes planes. Ce qui est différent de l'équation 6.10 où N_X représente la base utilisé pour représenter la structure électronique complète et pas seulement la matrice diélectrique. Étant donné que l'implémentation utilisée lors de ces calculs se place dans un contexte de base d'ondes planes, les fonctions d'extrapolations 6.7 et 6.10 sont similaires. La seule différence provient du fait que la fonction de réponse, dans notre cas, est représentée à l'aide d'une base auxiliaire dépendante du système, à cause de cela l'intervalle de valeurs pour N_{aux} utilisé dans 6.7 sera possiblement différent des valeurs N_{PW} utilisées dans la fonction d'extrapolation 6.10 ou 6.11.

Afin de passer en revue les différentes approches présentes dans la littérature, citons les travaux de Björkman *et al.*[138] et Gulans[139] dans lesquels une approche différente est utilisée pour converger l'énergie RPA dans le cas de systèmes stucturés en couches comme le nitrure de bore hexagonal ou le disulfure de molybdène. Pour ces matériaux, il a été observé que l'énergie de corrélation convergeait avec un comportement similaire à $|\mathbf{G}_{cut}|^{-5}$, qui a donc été utilisé pour obtenir les énergies CBS. En utilisant cette approche, il a été possible de déterminer les énergies d'interactions CBS avec un cut-off (pour la base d'ondes planes) plutôt faible ($\sim$ 100 - 150 eV). Néanmoins, l'applicabilité de cette méthodologie pour d'autres types de matériaux n'a pas été démontrée et, est peut être spécifique aux systèmes planaires. Ce comportement particulier n'a pas été observé dans nos travaux.

6.1.3 Notes sur les deux approches

Les deux approches présentées lors de ce chapitre possèdent chacune leurs avantages et désavantages. En ce qui concerne la méthode d'extrapolation CBS, la fonction modèle, comme 6.10, est d'une certaine manière choisie théoriquement afin de coller aux données disponibles et aux petites fluctuations de l'énergie de corrélation pouvant se répercuter lors de l'étape de *fitting*. Néanmoins, la force de ce schéma est qu'il est applicable à n'importe quel type de système.

En revanche, la technique des différences d'énergies, elle, n'est pas affectée par le choix d'une modèle, la seule condition étant de respecter une certaine cohérence de taille. La limitation de celle ci se trouve néanmoins dans le caractère

peut être lent de la convergence dans le cas où les différences d'énergies sont calculées pour des systèmes possédant deux sets de valeurs propres de la matrice diélectrique très différent.

Afin d'illustrer cette limitation, prenons un exemple extrême : l'interaction entre une petite molécule (monomère 1), avec un seul état occupé, et une grosse molécule (monomère 2) avec 9 états occupés. En considérant ces deux complexes suffisamment loin, avec une taille de base de $40 \times N_v$ (c'est-à-dire 400 valeurs propres pour l'ensemble du complexe interagissant) et en supposant que $\lambda_{400}^{monomere2}(i\omega) > \lambda_1^{monomere1}(i\omega)$, où $\lambda_i(i\omega)$ indique la i-ème valeur propre de la matrice diélectrique. Alors l'énergie de corrélation RPA s'écrit comme :

$$\begin{aligned} E_c^{dim} &= \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\sum_{i}^{400}\left[\ln\left\{1-\lambda_i^{dimer}(i\omega)\right\}+\lambda_i^{dimer}(i\omega)\right] \\ &= \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\sum_{i}^{400}\left[\ln\left\{1-\lambda_i^{monomere2}(i\omega)\right\}+\lambda_i^{monomere2}(i\omega)\right]. \end{aligned} \tag{6.12}$$

Dans ce cas, il est clair que l'énergie du dimère est complètement dominée par les valeurs propres du plus gros monomère le composant. Ainsi, aucune valeur propre du monomère 1 n'entre en jeu dans le calcul de l'énergie conduisant donc à l'absence d'annulation d'erreur. En conséquence, la convergence ne peut être atteinte que pour un nombre grand de N_{aux}. Cette convergence lente peut aussi apparaître dans le cas où la différence d'énergie de corrélation est calculée pour deux systèmes avec des complexes correspondant en taille, mais avec les atomes arrangés de manières différentes. Ce ré-agencement se traduisant par une structure différente, le set de valeurs propres de la matrice diélectrique sera aussi complètement différent. Avec l'idée de tester cette caractéristique, le set de réaction chimique de Heßelmann, utilisé dans la suite de ce chapitre, pourrait conduire à certains problèmes puisqu'il est composé de réactifs et de produits avec des structures moléculaires différentes. Cependant, en pratique, les résultats numériques montreront que la méthode des différences d'énergies donne des résultats très précis aussi pour cet ensemble de réactions.

6.2 Résultats pour l'ensemble A24

Pour vérifier la précision de la technique des différences d'énergies, nous avons comparé les valeurs obtenues avec la technique d'extrapolation CBS en considérant le set de molécule A24[3]. Les paramètres de calculs ont été précisés lors du chapitre 5 et sont les mêmes utilisés ici. Dans cette section, nous nous intéressons particulièrement à estimer les imprécisions dues à l'utilisation d'une base auxiliaire incomplète. Étant donné que les molécules composant A24 sont relativement petites, cette étude sur la taille de la base a été possible en augmentant N_{aux} par rapport aux valeurs dans le chapitre 5. Ainsi les valeurs de référence ont été établies en extrapolant les énergies de corrélation RPA et beyond-RPA calculées avec une taille de base auxiliaire de $70 \times N_v$ (alors que les résultats présentés dans le chapitre 5 l'étaient pour $40 \times N_v$). Pour obtenir des valeurs de référence, trente points ont été choisis entre $41 \times N_v$ et $70 \times N_v$ puis extrapolés au niveau CBS à l'aide de l'équation 6.7. L'inclusion d'un nombre suffisant de points permet de réduire l'effet des fluctuations numériques et de fournir des valeurs raisonnablement précises pour étudier la convergence des méthodes RPA et beyond-RPA.

Cet intervalle entre $41N_v - 70N_v$, comme intervalle de référence, sera aussi utilisé dans les sections suivantes lorsque d'autres molécules seront considérés. Puisque dans la suite seront aussi présentées des énergies extrapolées à l'aide de CBS (avec d'autres intervalles) et de l'approche des différences d'énergies, il est important de noter que notre choix d'intervalle de référence introduit un biais en faveur des résultats CBS. De la même manière, et pour les sections suivantes, afin d'étudier le niveau de convergence CBS, nous présentons les valeurs obtenues en extrapolant sur vingt points dans trois intervalles différents : $N_{aux}/N_v = 11 - 30; 21 - 40$ et $31 - 50$. Dans le cas de l'approche des différences d'énergies, les valeurs comparés seront obtenues pour $N_{aux}/N_v = 30; 40$ et 50.

Dans un souci de continuité, les notations utilisées dans cette section le seront aussi pour la fin de ce chapitre. Ainsi, on note $E_A^{CBS(n,m)}$ l'énergie d'interaction extrapolée CBS entre $N_{aux} = n \times N_v$ et $N_{aux} = m \times N_v$ au niveau de théorie A (A= RPA, eh-TDHF ou AC-SOSEX) ; spécifiquement les énergies de corrélation CBS, correspondante aux dimères et monomères, ont été obtenues d'après l'équation 6.7 puis utilisés pour calculer l'énergie de corrélation extrapolée du système entier.

Dans le cas de l'autre approche, $E_A^{N_{aux}=nN_v}$ correspond à la valeur obtenue au niveau de théorie A pour $N_{aux} = n \times N_v$.

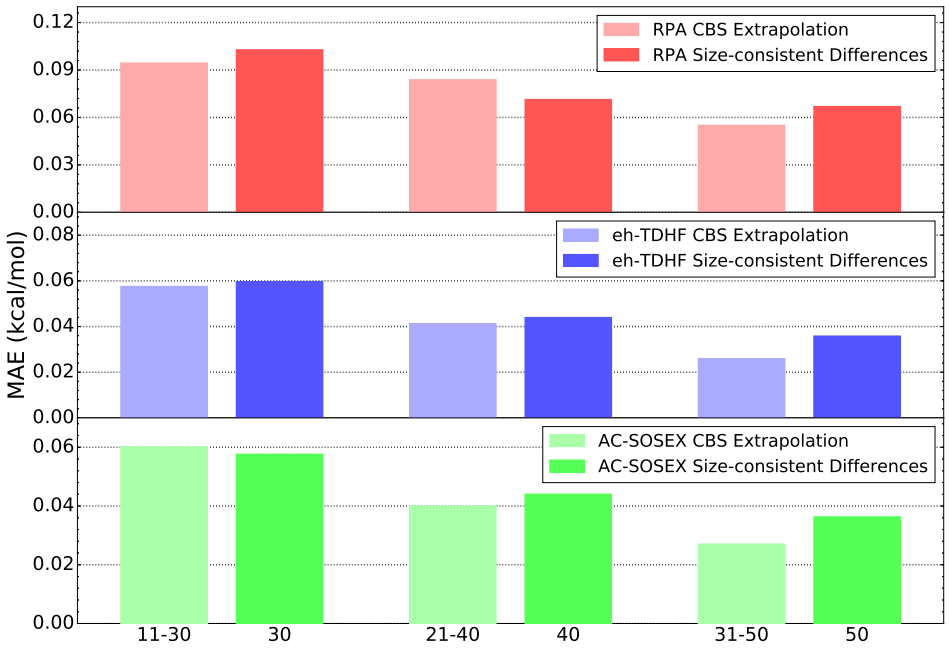


Figure 6.3 – Erreurs moyennes absolues (MAEs) pour le set A24 pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX pour les énergies extrapolées $E_A^{CBS(11,30)}$, $E_A^{CBS(21,40)}$ et $E_A^{CBS(31,50)}$ puis $E_A^{N_{aux}=30}$, $E_A^{N_{aux}=40}$ et $E_A^{N_{aux}=50}$. Toutes ces valeurs ont été calculées par rapport à $E_A^{CBS(41,70)}$.

La figure 6.3 , découpées en trois parties, présente les erreurs moyennes absolues (MAE) calculées par rapport à $E_{\text{RPA}}^{CBS(41,70)}$. La partie supérieure correspondant aux MAE des énergies d'interaction RPA obtenues avec CBS pour trois intervalles différents ($E_{\text{RPA}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\text{RPA}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\text{RPA}}^{CBS(31,50)}$), ainsi que celle obtenues pour les différences d'énergies pour trois valeurs de N_{aux} ($E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=30}$,$E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=40}$, et $E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=50}$). La partie du milieu et la partie inférieur de la figure correspondant respectivement aux quantités analogues pour les méthodes eh-TDHF et AC-SOSEX. Le détail des résultats est fourni dans l'annexe A.

D'après l'échelle en kcal/mol de la figure 6.3, il est discernable que les valeurs MAE sont plutôt faibles dans tous les cas. Cette affirmation est à mettre en perspective avec les énergies de liaisons très faibles impliquées dans ce set, les valeurs CCSDT(Q)[3] ayant une moyenne de l'ordre de 2 kcal/mol, il est donc très important d'atteindre un niveau de convergence satisfaisant. On peut noter plusieurs choses d'après cette figure : (i) les valeurs MAE RPA sont plus grandes

que celle beyond-RPA indiquant que la convergence est plus lente et/ou moins stable ; (ii) si la taille maximale de la base auxiliaire N_{aux} est la même entre CBS et différences d'énergies, les résultats sont en accord à 0.01 kcal/mol près ; (iii) les valeurs MAE diminuent systématiquement en augmentant la valeur de N_{aux} ; (iv) la valeur $N_{aux} = 40 \times N_v$ utilisée dans le chapitre 5 fournit un bon niveau de convergence, surtout pour les méthodes beyond-RPA.

D'après ces informations à propos du set A24, les deux approches d'extrapolations fournissent des niveau de convergence tout à fait comparable et paraissent équivalentes dans le cas de systèmes faiblement liés. L'avantage allant à l'approche des différences d'énergies puisque les résultats fournis par celle ci ne sont pas biaisés par le choix d'une fonction particulière pour extrapoler au niveau CBS.

6.3 Résultats pour les complexes Méthane-Formaldéhyde (MFC)

Pour compléter l'étude sur la convergence des énergies RPA et beyond-RPA, nous nous sommes intéressé à six points sur la surface d'énergie potentielle du complexe méthane-formaldéhyde (MFC), pour lesquels les géométries et les énergies CCSD(T) ont été récemment publiées par Moore *et al.*[140]. Dans le cas de nos calculs, des pseudopotentiels à conservations de normes[117] ont été utilisés. Ces systèmes nous permettent de tester la précision et la fiabilité des méthodes discutées dans les sections précédentes, cette fois ci dans le cas de structure hors-équilibre. Similairement au cas A24 précédent, les énergies extrapolées CBS l'ont été en utilisant les mêmes intervalles et les valeurs basées sur l'approche des différences d'énergies sur les mêmes valeurs de N_{aux}.

La figure 6.4 présente les valeurs MAE pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX. Le détails des énergies extrapolées se trouve dans l'annexe A. Pour les complexes MFC, l'erreur moyenne absolue diminue en augmentant N_{aux} maximum, comme observé pour A24. Cependant, la différence est que cette fois ci la méthode des différences d'énergies surpasse de manière significative l'extrapolation CBS pour les méthodes beyond-RPA, alors que l'inverse se produit pour RPA. Ce comportement peut être interprété jusqu'à un certain point en consi-

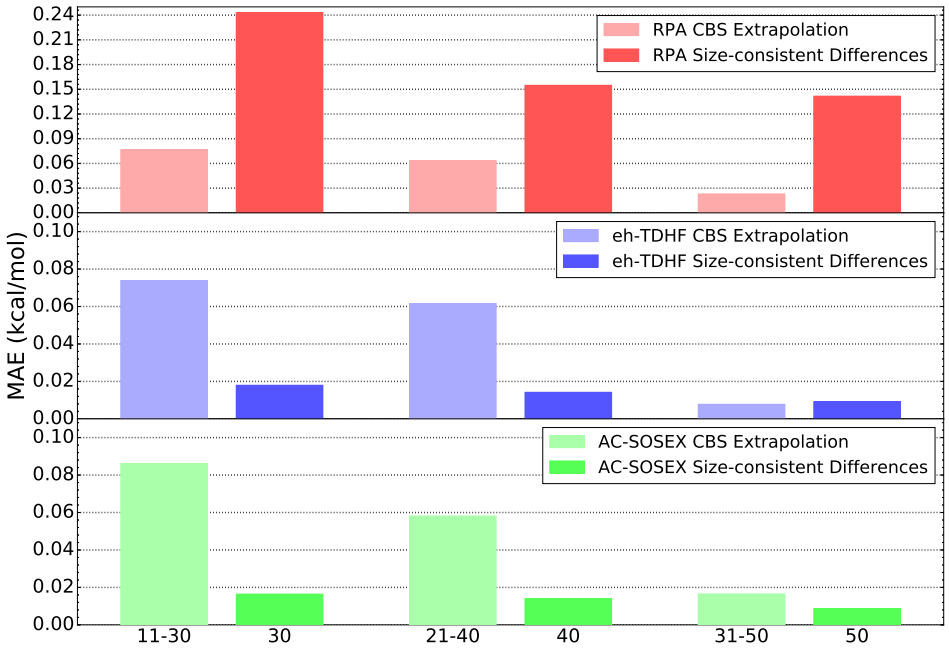


Figure 6.4 – Erreurs moyennes absolues (MAEs) pour les configurations MFC pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX pour les énergies extrapolées $E_A^{CBS(11,30)}$, $E_A^{CBS(21,40)}$ et $E_A^{CBS(31,50)}$ puis $E_A^{N_{aux}=30}$, $E_A^{N_{aux}=40}$ et $E_A^{N_{aux}=50}$. Toutes ces valeurs ont été calculées par rapport à $E_A^{CBS(41,70)}$.

dérant que les différences d'énergies profitent d'une certaine annulation d'erreur alors que l'approche CBS est plus sensible aux fluctuations d'énergies présentent dans les données. En considérant la valeur $E_{RPA}^{CBS(41,60)}$ (non présentée sur la figure 6.4), qui inclue un sous-ensemble de points utilisé pour la référence $E_{RPA}^{CBS(41,70)}$, la valeur MAE augmente de 0.07 kcal/mol, illustrant l'effet des légères fluctuations sur l'extrapolation CBS.

D'un autre côté, les valeurs MAE pour les différences d'énergies continuent de diminuer en augmentant N_{aux}, atteignant 0.12 kcal/mol pour $E_{RPA}^{N_{aux}=60N_v}$. La convergence des énergies RPA est donc plus lente et moins stable, le même comportement était déjà observé dans la section précédente. Au contraire, pour les méthodes beyond-RPA la convergence affiche un caractère plus systématique, les deux approches menant à des résultats similaires pour une taille de base auxiliaire suffisamment grande. La méthode des différences d'énergie basée sur la propriété de cohérence de la taille est ainsi confirmée comme étant fiable et non biaisée pour les complexes MFC, en particulier pour les méthodes incluant les effets d'échange eh-TDHF et AC-SOSEX.

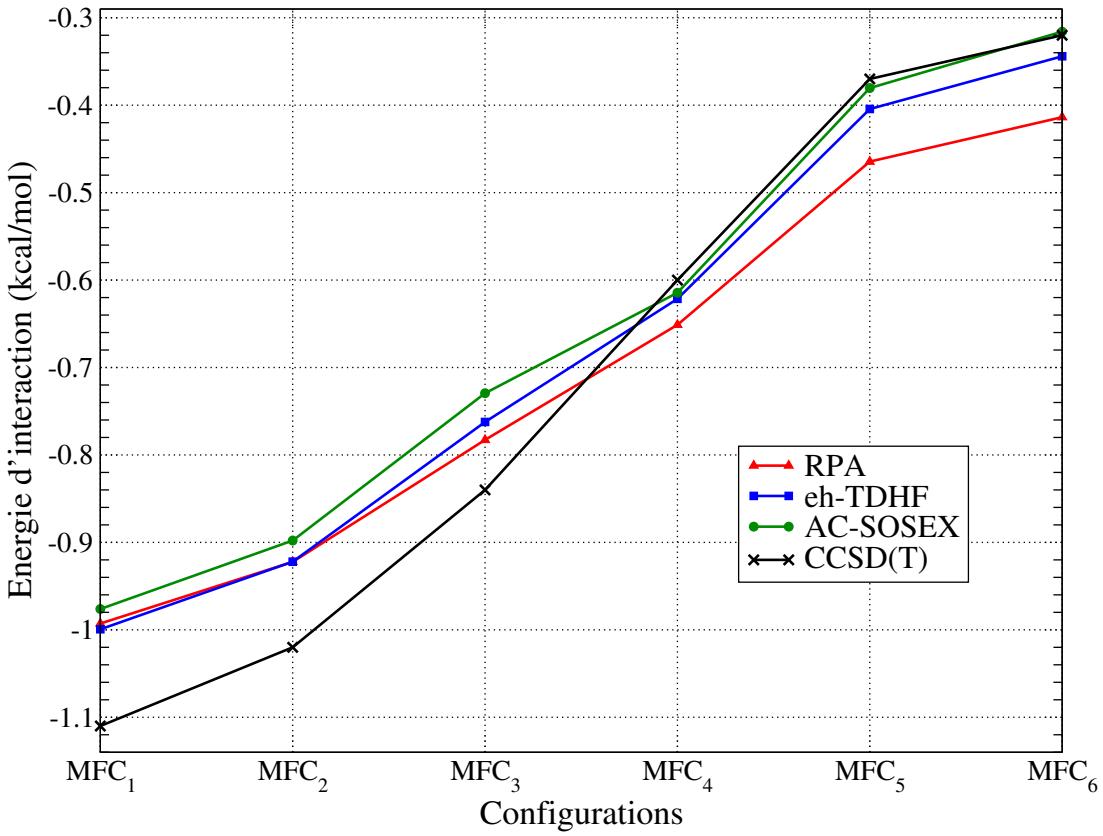


Figure 6.5 – Surface d'énergie potentielle en kcal/mol pour les complexes méthane-formaldéhyde pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX extrapolées au niveau CBS.

La figure 6.5 illustre quant à elle les énergies CBS extrapolées comparées à la référence CCSD(T)[140] pour la surface d'énergie potentielle des configurations MFC. Il est clair que les méthodes RPA et beyond-RPA reproduisent correctement cette surface d'énergie potentielle, l'ordre des configurations, de 1 à 6, étant similaire à la référence. Respectivement, les valeurs MAE pour RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX par rapport à CCSD(T) sont de 0.085 kcal/mol, 0.061 kcal/mol et 0.066 kcal/mol, soulignant la précision de celles ci. En considérant les données des figures 6.4 et 6.5 et la petite échelle d'énergie impliquée dans cette surface d'énergie potentielle, les résultats eh-TDHF et AC-SOSEX sont probablement plus convergés que ceux RPA.

6.4 Résultats pour un ensemble de réactions chimiques

Après avoir considéré des systèmes faiblement liés, nous considérons dans cette section le set de réactions chimiques de Heßelmann[121], déjà étudié dans le chapitre 5, qui implique la rupture et la formation de liaisons covalentes. De la même manière que pour le set A24, la taille de la base auxiliaire a été étendue à $N_v \times 70$ dans cette section alors qu'elle était de $N_v \times 40$ pour les résultats présentés précédemment. Les pseudopotentiels utilisés, tirés de la librairie fournie par Schlipf et Gygi[117], sont à conservation de normes, leurs effets sur les énergies de corrélation RPA et beyond-RPA dans le cas de réactions chimiques ont déjà été étudiés[82] et ce sont avérés être importants. L'utilisation de la méthode PAW dans le futur pourrait régler ce genre de problèmes. Néanmoins, dans le cas de notre travail, ce problème est relatif puisque les erreurs induites par l'utilisation de pseudopotentiels ondes planes par rapport aux valeurs CCSD(T) sont comparables à celles obtenues avec l'utilisation de bases localisées. La but de cette section étant de s'intéresser aux méthodes de convergence, ces disparités ne sont pas d'intérêt ici.

Par ailleurs, l'application des différentes démarches utilisées pour converger l'énergie trouve un intérêt particulier sur l'ensemble de réaction de Heßelmann comparés au set A24 ou aux configurations MFC. En effet, les réactifs (par exemple HCOOH ou NH_3) et les produits (par exemple $HCONH_2$ ou H_2O) possédant des structures et des caractéristiques différentes, le spectre de valeurs propres de la matrice diélectrique propre à chaque système peut être très différent et cela peut représenter un défi à l'applicabilité de la méthode des différences d'énergies.

La figure 6.6 illustre les valeurs MAE obtenues au niveau RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX. Les résultats complets sont présentés dans l'annexe A. Ces valeurs, comme précédemment, sont calculées avec comme référence $E_A^{CBS(41,70)}$. De part les raisons énoncées précédemment, il n'est pas surprenant de constater que la déviation entre les valeurs extrapolées CBS et différences d'énergies est plus forte que dans le cas de systèmes impliquant des interactions faibles. Quelques différences notables méritent d'être énoncées afin de bien comprendre cette figure : (i) l'énergie de réaction moyenne sur l'ensemble du set obtenue avec CCSDT(Q) est de 29 kcal/mol, soit largement plus forte que pour les systèmes faiblement

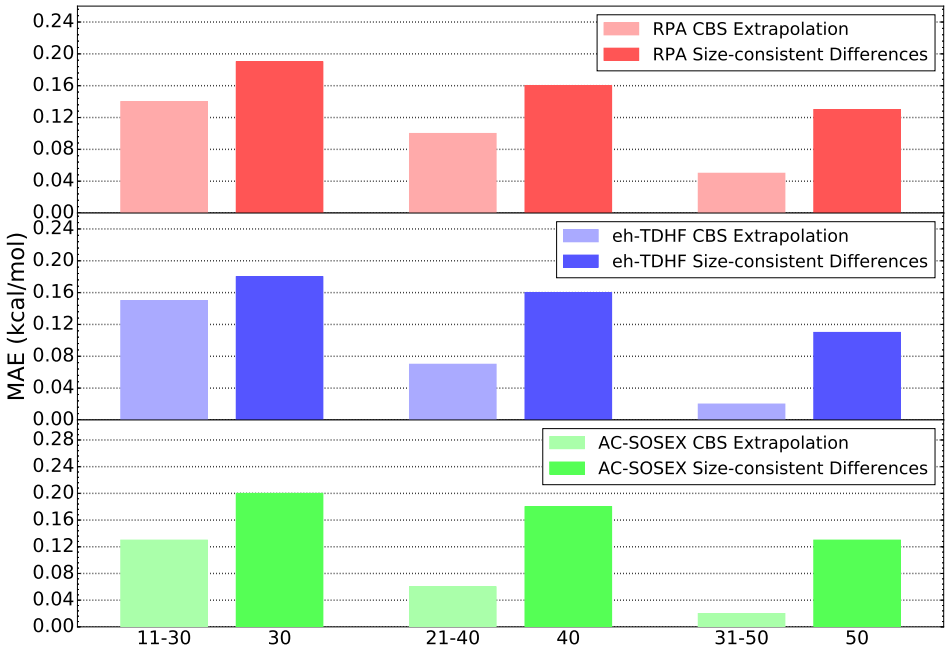


Figure 6.6 – Erreurs moyennes absolues (MAEs) pour le set de réaction de Heßelmann[121] pour les méthodes RPA, eh-TDHF et AC-SOSEX pour les énergies extrapolées $E_A^{CBS(11,30)}$, $E_A^{CBS(21,40)}$ et $E_A^{CBS(31,50)}$ puis $E_A^{N_{aux}=30}$, $E_A^{N_{aux}=40}$ et $E_A^{N_{aux}=50}$. Toutes ces valeurs ont été calculées par rapport à $E_A^{CBS(41,70)}$.

interagissant. Ainsi, des erreurs plus fortes peuvent être tolérées ; (ii) le choix de $E_A^{CBS(41,70)}$ comme référence, dans une certaine mesure arbitraire, implique une favorisation des résultats CBS. En utilisant $E_A^{N_{aux}=70}$ comme référence, ce comportement serait inversé avec la méthode des différences d'énergies offrant une convergence plus rapide ; (iii) la valeur MAE entre $E_A^{CBS(41,70)}$ et $E_A^{N_{aux}=70}$ est de environ 0.09 kcal/mol pour toutes les approximations. Cette observation souligne le fait que les deux méthodes de convergence, qui font l'objet de ce chapitre, conduisent aux mêmes valeurs.

D'après ces éléments, on peut en déduire que la méthode des différences d'énergies fonctionne correctement au delà de son domaine d'applicabilité premier, les systèmes faiblement liés. La convergence des énergies de corrélation dans le cas de rupture ou de formation de liaisons covalentes peut donc être atteinte avec un bon niveau de fiabilité.

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté deux méthodes utilisées pour extrapoler l'énergie en fonction de la taille de la base appliquées aux méthodes RPA et beyond-RPA. L'approche de convergence basée sur les différences d'énergies cohérente avec la taille représente, après les premiers tests, une alternative crédible à la technique d'extrapolation à la limite de base conventionnelle. Bien que présenté dans le cadre d'un formalisme basé sur la formulation de l'énergie de corrélation d'après la matrice diélectrique et possiblement moins générale que la technique CBS, la méthode des différences d'énergies a l'avantage de ne pas dépendre de quelconques suppositions sur le modèle choisi, contrairement à CBS.

Bien que ce chapitre soit consacré à l'application de ces deux démarches à des systèmes moléculaires relativement petits, l'implémentation dans une base d'ondes planes fournit le cadre idéal pour une application portée sur des solides.

Chapitre 7

Énergie de corrélation dans la théorie de perturbation de Møller-Plesset dans une base d'ondes planes

Sommaire

7.1 Rappels théoriques **100**
7.2 Formulation basée sur la matrice diélectrique **101**
7.3 Résultats pour trois dimères **102**
7.4 Conclusion **104**

Les résultats présentés dans ce chapitre sont reproduits, avec accord, depuis :

A. Dixit, J. Claudot*, S. Lebègue et D. Rocca. J. Chem. Phys. 146, 211102 (2017)*[137]

* A. Dixit et J. Claudot ont contribués de manière égale à ce travail

Les méthodes *ab initio* permettant le calcul des énergies de corrélation au niveau post Hartree-Fock sont très répandues dans le domaine de la chimie quantique[141]. Dans le contexte de ces méthodes, dites post Hartree-Fock, l'approximation la plus simple est certainement la théorie de la perturbation au second ordre de Møller-Plesset (MP2). Cette approximation est équivalente à la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger appliquée à l'état fondamental Hartree-Fock puis tronquée au terme de second ordre. Bien que cette approximation n'atteigne pas toujours la précision chimique souhaitée, elle est souvent préférée à des méthodes post Hartree-Fock ayant un coût de calcul beaucoup plus élevé comme les méthodes *coupled-cluster*[133].

L'énergie de corrélation obtenue avec MP2, généralement d'après un code implémenté avec des bases localisées, est souvent caractérisée par une convergence lente requérant ainsi l'utilisation de technique d'extrapolation CBS. Un autre problème apparaissant avec l'utilisation d'une base localisée lors de l'étude des interactions entres atomes ou molécules vient du fait que les bases localisées sont centrées sur les atomes, la distance séparant les atomes va donc avoir une influence sur la précision de ces bases. Ainsi, si cette distance diminue (par exemple lors de la recherche d'une distance d'équilibre) alors chaque atome peut "emprunter" la base utilisée par l'atome voisin. Cet effet introduit l'erreur de superposition de base (BSSE) et engendre l'utilisation de correction pour effacer cet effet.

Comme indiqué dans le chapitre 4, l'énergie de corrélation MP2 peut être exprimée dans le contexte d'une formulation basée sur l'expression de la matrice diélectrique du système. Cette expression n'est généralement pas utilisée pour calculer l'énergie de corrélation MP2, mais de la même manière que les énergies RPA et beyond-RPA, ce formalisme est particulièrement adapté pour une implémentation avec une base d'ondes planes. Contrairement à l'implémentation en ondes planes de la méthode MP2 dans le code VASP[142], pour laquelle l'erreur BSSE est absente mais l'extrapolation CBS est toujours nécessaire, le travail présenté dans ce chapitre ne requiert aucune extrapolation. En effet, ce n'est pas l'énergie de corrélation totale qui est convergée mais la différence des énergies de corrélation, comme présenté dans le chapitre 6. Cela est possible en prenant avantage de la précision des résultats obtenus en utilisant des ondes planes couplées avec l'utilisation d'une base auxiliaire permettant une description

précise et compacte, en terme numérique, de la matrice diélectrique du système.

Notre approche ne change pas l'échelle de complexité numérique des implémentations standards de MP2 mais permet tout de même son application dans des cas impliquant plusieurs dizaines de milliers d'ondes planes. Afin de démontrer cela, nous présenterons les éléments constitutifs du formalisme MP2 post Hartree-Fock dans le cadre de sa formulation basée sur la polarisabilité dynamique du système. Puis, le cas de trois dimères faiblement liés sera présenté.

7.1 Rappels théoriques

Dans le cadre de la théorie de perturbation de Rayleigh-Schrödinger, on considère que l'Hamiltonien exact est constitué par un Hamiltonien modèle $\hat{H}_0$, dont la solution est connue, plus des termes perturbatifs, dépendant d'un paramètre λ représentant la force de la perturbation appliquée :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \tag{7.1}$$

où, $\hat{H}$ avec l'indice m sont les perturbations à l'ordre m ($m = 0, 1..$).

En développant la fonction d'onde et l'énergie exacte en fonction de λ on obtient :

$$E = E_{(0)} + \lambda E_{(1)} + \lambda^2 E_{(2)} + \lambda^3 E_{(3)} + \dots \tag{7.2}$$

et

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \tag{7.3}$$

En substituant ces termes dans l'équation de Schrödinger en fonction des puissances de λ on obtient :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \Psi^{(0)} &= E_{(0)} \Psi^{(0)}, \\ \hat{H}_0 \Psi^{(1)} + \hat{H}_1 \Psi^{(0)} &= E_{(0)} \Psi^{(1)} + E_{(1)} \Psi^{(0)}, \\ \hat{H}_0 \Psi^{(2)} + \hat{H}_1 \Psi^{(1)} &= E_{(0)} \Psi^{(2)} + E_{(1)} \Psi^{(1)} + E_{(2)} \Psi^{(0)}, \end{aligned} \tag{7.4}$$

avec la condition de normalisation intermédiaire :

$$\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{\lambda} \rangle = 1, \tag{7.5}$$

Il est ainsi possible de récupérer l'énergie à chaque ordre, en multipliant chaque équation par Ψ_0 et en intégrant sur tout l'espace. L'énergie d'ordre n apparaît alors :

$$\begin{aligned} E_{(0)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi^{(0)} \rangle, \\ E_{(1)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi^{(0)} \rangle, \\ E_{(2)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi^{(1)} \rangle. \\ &\vdots \end{aligned} \tag{7.6}$$

Les solutions de l'Hamiltonien non perturbé sont connues. Si on considère spécifiquement comme Hamiltonien de départ l'Hamiltonien de Hartree-Fock ($\hat{H}_0 = \hat{H}_{HF}$) avec $E_{(0)} = E_{HF}$ et $\Psi^{(0)} = \Psi^{HF}$ alors la théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger prend le nom de théorie de la perturbation de Møller-Plesset. Dans ce cas, en raison du théorème de Brillouin nous avons $E_{(1)} = 0$. Au second ordre de la théorie de la perturbation de Møller-Plesset (MP2), on obtient[25] :

$$E_{(2)} = \sum_{cc'}^{vir} \sum_{vv'}^{occ} \frac{-K_{cc'}^{v'v}(2K_{cc'}^{v'v} - K_{cc'}^{vv'})}{\epsilon_c + \epsilon_{c'} - \epsilon_v - \epsilon_{v'}}, \tag{7.7}$$

où v et v' sont les états de valence (occupés) et c et c' sont les états de conduction (virtuels). La matrice K s'écrit comme :

$$K_{ab}^{ij} = \langle ab|ij\rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_2). \tag{7.8}$$

7.2 Formulation basée sur la matrice diélectrique

Dans cette section, nous reprendrons les notations utilisées dans le chapitre 4 et 5. Afin d'exprimer l'énergie MP2 dans le cadre du formalisme basé sur la matrice diélectrique nous rappelons ici les équations 4.35 et 4.37 correspondantes aux expressions de l'énergie de corrélation pour les approximations beyond-RPA :

$$E_c^{eh-TDHF} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \mathrm{Tr}\left[\ln\left\{\boldsymbol{I} - \boldsymbol{\chi}_0(i\omega)\boldsymbol{B}\right\}\boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{K} + \boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{K}\right], \tag{7.9}$$

et

$$E_c^{\text{AC-SOSEX}} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\,\text{Tr}\left[\ln\left\{\boldsymbol{I}-\boldsymbol{\chi}_0(i\omega)\boldsymbol{K}\right\}\boldsymbol{K}^{-1}\boldsymbol{B}+\boldsymbol{\chi}_0\boldsymbol{B}\right]. \tag{7.10}$$

En utilisant le développement de Taylor de la fonction logarithme au second ordre dans chacune de ces expressions, nous obtenons l'expression de l'énergie de corrélation MP2 :

$$\begin{aligned} E_c^{\text{MP2}} &= -\frac{1}{4}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\,\text{Tr}\left\{\boldsymbol{\chi}_0(i\omega)\boldsymbol{B}\boldsymbol{\chi}_0(i\omega)\boldsymbol{K}\right\} &(7.11)\\ &= -\frac{1}{2}\sum_{vc,v'c'}\frac{K_{vc,v'c'}B_{v'c',vc}}{\epsilon_c+\epsilon_{c'}-\epsilon_v-\epsilon_{v'}}. &(7.12)\end{aligned}$$

où les expressions des matrices $\boldsymbol{B}$ et $\boldsymbol{K}$ correspondent respectivement aux équations 5.1 et 5.2.

En reformulant cette expression dans le cadre d'une implémentation dans une base d'ondes planes, et de manière similaire à eh-TDHF et AC-SOSEX en utilisant les équations 5.4 et 5.7, on obtient :

$$E_c^{\text{MP2}} = -\frac{1}{2}\int_0^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\text{tr}\Big\{\boldsymbol{C}^2(i\omega)-\boldsymbol{Z}(i\omega)\Big\}, \tag{7.13}$$

L'équation 7.13 est l'équation finale nous permettant d'obtenir l'énergie de corrélation MP2 dans le cadre d'une implémentation efficace dans une base d'ondes planes en reprenant les mêmes éléments que pour l'implémentation des méthodes beyond-RPA présentée dans le chapitre 5.

7.3 Résultats pour trois dimères

Dans cette section, nous présentons les résultats MP2 obtenus pour trois dimères du set de molécules S22[123] : le dimère NH_3, le dimère C_2H_4 et le dimère C_2H_4-C_2H_2. Pour obtenir les énergies de corrélation MP2, un calcul Hartree-Fock auto-cohérent est nécessaire au préalable afin d'obtenir les orbitales électroniques du système. Ce calcul a été réalisé avec l'implémentation du code Quantum Espresso standard[111] puis les énergies de corrélation ont été obtenues à l'aide du

modulé implémenté dans une base d'ondes planes [116]. A titre d'indication, l'utilisation de pseudopotentiels à normes conservées[117, 143] conduit à une légère surestimation de l'énergie de liaison, approximativement 0.035 kcal/mol sur nos résultats, au niveau Hartree-Fock par rapport aux valeurs obtenues avec une base localisée aug-cc-pV5Z.

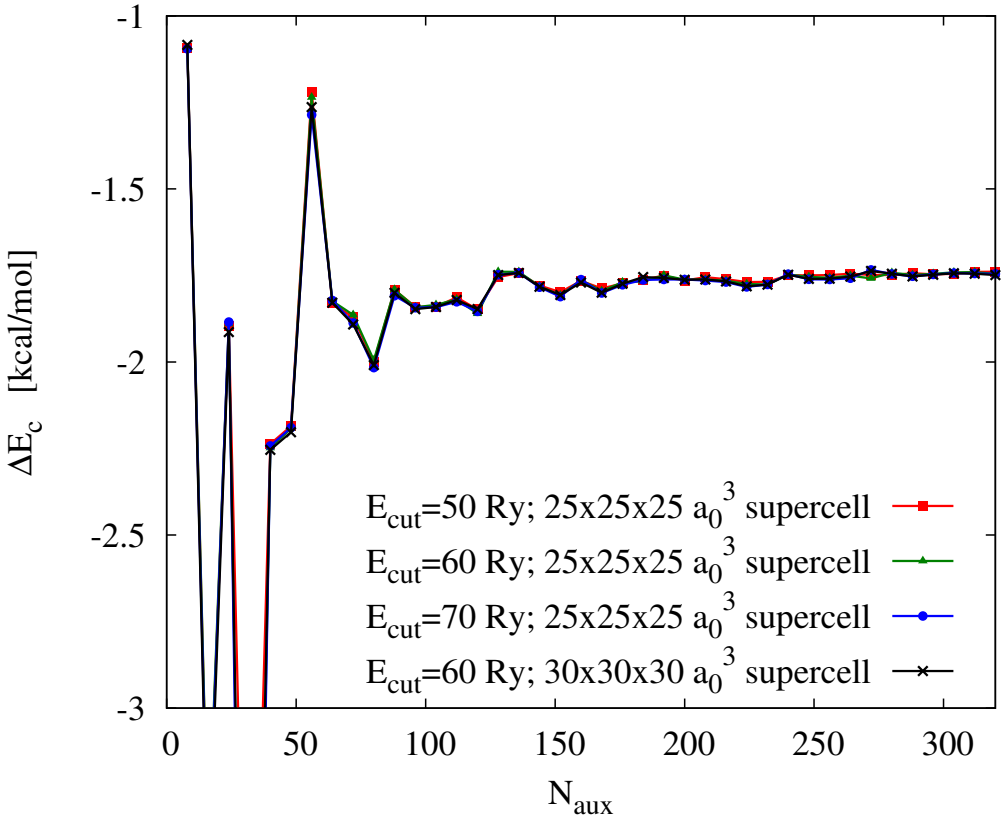


Figure 7.1 – Convergence de la contribution de corrélation à l'énergie d'interaction du dimère NH_3 en fonction de la taille de la base auxiliaire. Les différentes courbes correspondent à des valeurs de cut-off E_{cut} différentes ainsi qu'à des tailles de mailles élémentaires différentes.

La figure 7.1 illustre la convergence de l'énergie de corrélation en fonction de la taille de la base auxiliaire N_{aux}, dont la taille maximale a été choisie égale à 20 fois le nombre d'électrons du système, pour le dimère d'ammoniac. Cette taille de base auxiliaire garantit un bon niveau de convergence des contributions d'énergie de corrélation ΔE_c^{MP2} entre $N_{aux} = 240$ et $N_{aux} = 320$, dans lequel la variation d'énergie est de ~ 0.028 kcal/mol. Il est important de noter que le nombre maximal de vecteurs de la base auxiliaire ($N_{aux} = 320$) est largement in-

férieur aux nombres d'ondes planes, supérieur à 100 000 dans ce cas. La figure 7.1 présente aussi différentes courbes calculées pour différents paramètres de maille ($25\times25\times25$ et de $30\times30\times30$ a_0^3) et différentes valeurs d'énergie de coupure E_{cut} (50,60 et 70 Ry). Des tests similaires ont été réalisés pour les deux autres dimères d'intérêt dans cette section (pour des mailles de $30\times30\times30$ et $35\times35\times35$ a_0^3) conduisant dans chaque cas à des différences pour ΔE_c^{MP2} de l'ordre de 0.01 kcal/mol pour des valeurs de N_{aux} maximales.

Système	Ce travail Ondes planes	CBS[123] GTO	CBS [125] GTO	CBS[125] avec CP GTO
NH_3 dimère	-3.20	-3.20	-3.19	-3.15
C_2H_4 dimère	-1.64	-1.62	-1.60	-1.58
C_2H_4-C_2H_2 dimère	-1.72	-1.69	-1.68	-1.66

Table 7.1 – Énergie d'interaction MP2 en kcal/mol obtenue avec une implémentation dans une base d'ondes planes et comparés aux résultats de la littérature pour des bases localisées (Gaussian type orbitals - GTO). Les énergies ont été extrapolées à la limite CBS. La dernière colonne présente ces mêmes énergies corrigées (CP - *counterpoise correction*) pour prendre en compte l'erreur de superposition des bases (BSSE).[144].

Les énergies de liaison MP2 sont résumées dans le tableau 7.1 afin d'être comparées avec les résultats présents dans la littérature[123, 125]. Ainsi nos résultats démontrent un excellent accord avec ceux calculés à l'aide d'une implémentation basée sur des orbitales localisées de types Gaussian (accord de l'ordre de 0.03 kcal/mol par rapport à [123] et 0.06 kcal/mol par rapport à [125]) et ce, sans recourir à l'utilisation d'extrapolations de l'énergie de corrélation CBS ou de corrections pour tenir compte de l'erreur de superposition de base (BSSE).

7.4 Conclusion

En utilisant la formulation basée sur l'expression de la matrice diélectrique, la formulation de l'énergie de corrélation MP2 a été réintroduite dans le cadre d'une implémentation dans une base d'ondes planes. Permettant de se passer de technique d'extrapolations ou encore de correction d'erreur dûe à l'utilisation d'une base localisée, ce nouveau formalisme présente de nombreux avantages. Comme preuve de principe, cette méthode a été appliquée au calcul de l'énergie de liaison de trois dimères faiblement liés et a fournit des résultats cohérents avec

ceux déjà disponibles. Dans le futur, pour effectuer des calculs MP2 sur des gros systèmes il sera nécessaire d'améliorer l'efficacité du calcul Hartree-Fock, qui est très lours dans une base d'ondes planes.

Chapitre 8

Conclusion générale et perspectives

TOUT au long de ce travail, nous nous sommes efforcé de présenter des méthodes de calcul de l'énergie de corrélation dans le cadre de la DFT permettant la prise en compte des interactions faibles dans des complexes moléculaires, c'est à dire les interactions de type van der Waals. Nous avons présenté une liste, non exhaustive, de méthodes, aujourd'hui largement utilisée par la communauté, qui améliore la compréhension de la physique du système par rapport à des fonctionnelles plus classiques telles que la LDA ou PBE. Afin de fournir des éléments de comparaison entre ces différentes approches, les systèmes étudiés furent dans la majorité des cas de petits complexes moléculaires impliquant quelques dizaines d'atomes en moyenne et furent comparés aux valeurs de référence disponibles dans la littérature, dites "*Gold standard*".

Dans le chapitre 3, que l'on peut considérer comme une introduction à ce qui a été fait dans ce manuscrit, différentes approches incluant le comportement à longue portée de différentes manières ont été utilisées sur les ensembles de molécules A24, L7 et blindtest. Cela nous a permis, dans un premier temps, d'illustrer l'amélioration apportée par celles ci, dans la détermination de l'énergie de liaison, par rapport à la fonctionnelle semi-locale PBE, puis dans un deuxième temps d'apporter des arguments en faveur d'une ou l'autre des méthodes. Ainsi, il apparaît que la famille des fonctionnelles non-locales van der Waals présentent de nombreux avantages, à la fois d'un point de vue numérique et du point de vue du formalisme de celle-ci, basé sur une approximation du théorème ACFD.

Le chapitre 4 était consacré à la présentation du formalisme utilisé dans le reste du manuscrit : la formulation de l'énergie de corrélation en fonction de la fonction de réponse du système et non plus en fonction de la densité électronique comme dans le cadre de la DFT. L'expression dans le contexte du théorème ACFD implique l'utilisation d'approximations pour exprimer la polarisabilité : les approximations RPA et beyond-RPA. Ces différentes approximations, au cœur du travail présenté ici, ont été testées précédemment par Rocca *et al.* dans le cadre d'une implémentation utilisant des ondes planes pour la détermination d'énergie de liaison de petits complexes moléculaires. L'objectif de cette thèse étant d'améliorer ces méthodes et d'étendre leur applicabilité, des techniques de simplification permettant d'alléger la procédure numérique ont été implémentées et leur validité démontrée dans le chapitre 5. Ainsi, l'ajoût de la procédure d'orthogonalisation de Gram-Schmidt (GTO) permettant une réduction drastique du nombre de vecteurs dans la base auxiliaire utilisée à permis une réelle avancée. La diminution d'un ordre de grandeur de la complexité numérique des problèmes envisagés, par celle nouvelle procédure, ouvre la porte à l'application de ces méthodes, de haut niveau, à des systèmes toujours plus grand.

Des problèmes persistent néanmoins lors de la détermination des énergies de corrélation. Afin de limiter la complexité numérique, tout en obtenant des résultats avec une précision souhaitée, il est nécessaire de trouver un équilibre entre précision et rapidité. Ce qui est une tâche difficile à réaliser pour l'utilisateur. Ainsi, il n'est pas rare de limiter le nombre de vecteurs de la base utilisée ou plus simplement de limiter le nombre d'ondes planes utilisé pour décrire le système. Cela entraîne l'utilisation de techniques d'extrapolations pour obtenir l'énergie, la plus répandue étant l'extrapolation à la limite de la base complète (CBS), présenté dans le chapitre 6. Certaines limitations apparaissent néanmoins avec l'emploi de cette méthode, c'est pourquoi un processus différent a été proposé. La méthode basée sur une propriété de cohérence de taille et sur la convergence des différences d'énergies, lors de son application à de petits systèmes, a permis d'outrepasser les limites de CBS, tout en présentant un accord avec celle-ci de qualité.

Ce que l'on peut considérer comme la partie centrale de cette thèse a été le développement et l'implémentation de ces méthodes de détermination de l'énergie de corrélation RPA et beyond-RPA dans le contexte de l'utilisation d'ondes

planes. Depuis la présentation de la théorie de perturbation de Møller-Plesset jusqu'aux méthodes beyond-RPA, l'emploi d'ondes planes au lieu de bases localisées est une caractéristique essentielle. La comparaison portée tout au long de ce rapport entre des résultats obtenus dans ce contexte avec ceux obtenus avec des bases localisées nous porte à croire que les ondes planes permettent une description des systèmes physiques d'une précision équivalente. La démarche à suivre est aussi simplifiée puisque la prise en compte d'erreur de superposition de bases est évitée, contrairement aux méthodes de chimie quantique plus conventionnelles. L'autre avantage de ce formalisme en ondes planes découle du caractère même de ces ondes planes, en effet comme indiqué dans le chapitre 2, les conditions périodiques sont directement impliquées dans l'expression de ces ondes planes, ce qui en fait le candidat idéal pour l'extension de l'applicabilité de ces méthodes aux solides qui suppose des conditions aux limites périodiques.

A titre de perspectives consécutives aux travaux réalisés au cours de cette thèse, il est bon de rappeler certaines limitations présentent avec la RPA telles que la surestimation de l'énergie de corrélation absolue et donc la sous-estimation des énergies de liaison. Ce problème causé par la piètre description fournit par la RPA des effets de corrélation impliquant des paires électroniques proche dans l'espace est en partie résolu par l'inclusion du kernel d'échange-corrélation des méthodes beyond-RPA, au prix d'un effort numérique important. Une autre façon de résoudre ce problème serait de combiner la RPA avec une fonctionnelle corrigée pour la dispersion en créant une fonctionnelle hybride. Des travaux de ce type sont en cours, au laboratoire, pour allier la RPA avec la fonctionnelle rVV10 (*Revised VV10*).

Une autre manière d'utiliser les développements présentés dans cette thèse serait de les appliquer à la détermination et la prédiction de structures cristallines de divers matériaux. Il est ainsi possible d'imaginer une procédure alliant la DFT corrigée pour tenir compte des interactions de van der Waals afin de déterminer grossièrement des structures, puis d'utiliser les méthodes RPA ou beyond-RPA pour affiner ces structures. Tout cela serait possible dans le cadre de nouvelles méthodes mathématiques développées de nos jours, les algorithmes génétiques permettant d'explorer la surface d'énergie potentielle d'un système et fournissant le point de départ idéal pour la réalisation d'une procédure théorique d'optimisation de structures nouvelles.

La travail présenté ici n'est donc qu'une introduction de ces méthodes et aux systèmes pour lesquelles elles peuvent être applicables, les pistes à explorer dans le futur sont donc nombreuses...

Annexe A

Détails des énergies pour les méthodes de convergence

Table A.1 – Énergie d'interaction et valeurs d'erreurs (MAE - ME - |MAX|) en kcal/mol obtenues pour la méthode RPA appliquée au set A24. CBS a été utilisé pour $E_{\mathrm{RPA}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\mathrm{RPA}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\mathrm{RPA}}^{CBS(31,50)}$ et la différence d'énergie pour $E_{\mathrm{RPA}}^{N_{aux}=30}$, $E_{\mathrm{RPA}}^{N_{aux}=40}$ et $E_{\mathrm{RPA}}^{N_{aux}=50}$. L'énergie extrapolée CBS $E_{\mathrm{RPA}}^{CBS(41,70)}$ a été utilisé comme référence.

	Système		Référence $E_{\mathrm{RPA}}^{CBS(41,70)}$	$E_{\mathrm{RPA}}^{CBS(11,30)}$	$E_{\mathrm{RPA}}^{N_{aux}=30N_v}$	$E_{\mathrm{RPA}}^{CBS(21,40)}$	$E_{\mathrm{RPA}}^{N_{aux}=40N_v}$	$E_{\mathrm{RPA}}^{CBS(31,50)}$	$E_{\mathrm{RPA}}^{N_{aux}=50N_v}$
1	eau... ammoniac	C_s	−5.745	−5.804	−5.808	−5.897	−5.805	−5.849	−5.793
2	eau dimère	C_s	−4.225	−4.210	−4.319	−4.271	−4.290	−4.250	−4.299
3	HCN dimère	C_s	−4.535	−4.586	−4.576	−4.503	−4.570	−4.590	−4.581
4	HF dimère	C_s	−3.759	−3.772	−3.883	−3.792	−3.821	−3.788	−3.832
5	ammoniac dimère	C_{2h}	−2.637	−2.600	−2.666	−2.698	−2.640	−2.623	−2.660
6	méthane... HF	C_{3v}	−1.618	−1.897	−1.175	−1.950	−1.383	−1.970	−1.386
7	ammoniac... méthane	C_{3v}	−0.630	−0.566	−0.528	−0.560	−0.529	−0.629	−0.557
8	méthane... eau	C_s	−0.745	−0.620	−0.366	−0.660	−0.494	−0.774	−0.515
9	formaldéhyde dimère	C_s	−2.673	−2.754	−2.754	−2.669	−2.749	−2.729	−2.738
10	éthène... eau	C_s	−2.297	−2.124	−2.026	−2.335	−2.095	−2.353	−2.140
11	éthène... formaldéhyde	C_s	−1.472	−1.326	−1.292	−1.463	−1.321	−1.515	−1.361
12	éthyne dimère	C_{2v}	−1.351	−1.337	−1.338	−1.384	−1.370	−1.377	−1.368
13	éthène... ammoniac	C_s	−1.130	−1.044	−1.062	−1.120	−1.075	−1.106	−1.096
14	éthène dimère	C_{2v}	−0.790	−0.739	−0.794	−0.771	−0.786	−0.767	−0.777
15	méthane... éthène	C_s	−0.383	−0.383	−0.380	−0.302	−0.356	−0.395	−0.369
16	borane... méthane	C_s	−0.627	−0.643	−0.571	−0.476	−0.588	−0.576	−0.570
17	méthane... ethane	C_s	−0.641	−0.607	−0.638	−0.563	−0.630	−0.633	−0.623
18	méthane... ethane	C_3	−0.489	−0.468	−0.485	−0.410	−0.475	−0.484	−0.470
19	méthane dimère	D_{3d}	−0.414	−0.403	−0.409	−0.308	−0.394	−0.408	−0.405
20	méthane... Ar	C_{3v}	−0.395	−0.054	−0.151	−0.102	−0.266	−0.232	−0.245
21	éthène... Ar	C_{2v}	−0.351	+0.102	−0.141	−0.139	−0.244	−0.143	−0.215
22	éthène... éthyne	C_{2v}	+0.953	+0.920	+0.952	+0.926	+0.955	+0.923	+0.948
23	éthène dimère	D_{2h}	+1.044	+1.079	+1.029	+1.058	+1.042	+1.044	+1.041
24	éthyne dimère	D_{2h}	+1.244	+1.118	+1.282	+1.191	+1.287	+1.246	+1.248
Erreurs									
	MAE			0.094	0.103	0.084	0.071	0.055	0.067
	ME			+0.040	+0.065	+0.020	+0.045	−0.013	+0.038
	|MAX|			0.453	0.443	0.332	0.251	0.351	0.232

Table A.2 – Énergie d'interaction et valeurs d'erreurs (MAE - ME - |MAX|) en kcal/mol obtenues pour la méthode eh-TDHF appliquée au set A24. CBS a été utilisé pour $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(31,50)}$ et la différence d'énergie pour $E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=30}$, $E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=40}$ et $E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=50}$. L'énergie extrapolée CBS $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(41,70)}$ a été utilisé comme référence.

	Système		Référence $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(41,70)}$	$E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(11,30)}$	$E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=30N_v}$	$E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(21,40)}$	$E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=40N_v}$	$E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(31,50)}$	$E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=50N_v}$
1	eau... ammoniac	C_s	−6.013	−6.034	−6.132	−6.054	−6.103	−6.047	−6.086
2	eau dimère	C_s	−4.540	−4.522	−4.649	−4.546	−4.617	−4.554	−4.607
3	HCN dimère	C_s	−4.961	−4.927	−5.023	−4.942	−4.997	−4.949	−4.990
4	HF dimère	C_s	−4.110	−4.056	−4.208	−4.104	−4.177	−4.140	−4.159
5	ammoniac dimère	C_{2h}	−2.760	−2.753	−2.836	−2.773	−2.814	−2.747	−2.811
6	méthane... HF	C_{3v}	−1.551	−1.558	−1.570	−1.673	−1.606	−1.626	−1.574
7	ammoniac... méthane	C_{3v}	−0.654	−0.625	−0.655	−0.604	−0.655	−0.646	−0.651
8	méthane... eau	C_s	−0.674	−0.581	−0.606	−0.635	−0.641	−0.687	−0.633
9	formaldéhyde dimère	C_s	−3.192	−3.170	−3.331	−3.170	−3.283	−3.209	−3.268
10	éthène... eau	C_s	−2.404	−2.266	−2.382	−2.369	−2.387	−2.396	−2.382
11	éthène... formaldéhyde	C_s	−1.544	−1.402	−1.559	−1.474	−1.546	−1.546	−1.544
12	éthyne dimère	C_{2v}	−1.520	−1.384	−1.560	−1.534	−1.553	−1.527	−1.548
13	éthène... ammoniac	C_s	−1.215	−1.193	−1.234	−1.173	−1.228	−1.200	−1.227
14	éthène dimère	C_{2v}	−0.904	−0.927	−0.964	−0.890	−0.943	−0.883	−0.927
15	méthane... éthène	C_s	−0.420	−0.459	−0.445	−0.395	−0.435	−0.420	−0.428
16	borane... méthane	C_s	−0.766	−0.783	−0.871	−0.700	−0.861	−0.763	−0.831
17	méthane... ethane	C_s	−0.682	−0.684	−0.732	−0.666	−0.723	−0.678	−0.707
18	méthane... ethane	C_3	−0.509	−0.504	−0.548	−0.493	−0.539	−0.511	−0.528
19	méthane dimère	D_{3d}	−0.424	−0.492	−0.466	−0.389	−0.451	−0.426	−0.444
20	méthane... Ar	C_{3v}	−0.385	−0.255	−0.320	−0.239	−0.324	−0.241	−0.319
21	éthène... Ar	C_{2v}	−0.330	−0.150	−0.262	−0.184	−0.265	−0.180	−0.263
22	éthène... éthyne	C_{2v}	+1.155	+1.205	+1.096	+1.149	+1.117	+1.135	+1.123
23	éthène dimère	D_{2h}	+1.278	+1.257	+1.215	+1.292	+1.231	+1.285	+1.253
24	éthyne dimère	D_{2h}	+1.488	+1.611	+1.423	+1.462	+1.460	+1.465	+1.452
Erreurs									
	MAE			0.058	0.060	0.041	0.044	0.026	0.036
	ME			+0.041	−0.041	+0.022	−0.029	+0.060	−0.019
	|MAX|			0.180	0.139	0.147	0.095	0.149	0.076

Table A.3 – Énergie d'interaction et valeurs d'erreurs (MAE - ME - |MAX|) en kcal/mol obtenues pour la méthode AC-SOSEX appliquée au set A24. CBS a été utilisé pour $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(31,50)}$ et la différence d'énergie pour $E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=30}$, $E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=40}$ et $E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=50}$. L'énergie extrapolée CBS $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(41,70)}$ a été utilisé comme référence.

	Système		Référence $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(41,70)}$	$E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(11,30)}$	$E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=30N_v}$	$E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(21,40)}$	$E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=40N_v}$	$E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(31,50)}$	$E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=50N_v}$
1	eau... ammoniac	C_s	−6.074	−6.098	−6.199	−6.138	−6.172	−6.117	−6.154
2	eau dimère	C_s	−4.606	−4.591	−4.717	−4.626	−4.688	−4.627	−4.678
3	HCN dimère	C_s	−5.090	−5.056	−5.156	−5.082	−5.129	−5.085	−5.126
4	HF dimère	C_s	−4.203	−4.153	−4.303	−4.209	−4.274	−4.238	−4.256
5	ammoniac dimère	C_{2h}	−2.741	−2.731	−2.816	−2.762	−2.796	−2.731	−2.792
6	méthane... HF	C_{3v}	−1.561	−1.544	−1.594	−1.730	−1.633	−1.647	−1.597
7	ammoniac... méthane	C_{3v}	−0.653	−0.624	−0.652	−0.610	−0.654	−0.648	−0.649
8	méthane... eau	C_s	−0.671	−0.567	−0.606	−0.651	−0.643	−0.688	−0.634
9	formaldéhyde dimère	C_s	−3.478	−3.454	−3.614	−3.468	−3.573	−3.510	−3.559
10	éthène... eau	C_s	−2.490	−2.347	−2.476	−2.488	−2.482	−2.487	−2.475
11	éthène... formaldéhyde	C_s	−1.577	−1.429	−1.587	−1.514	−1.584	−1.587	−1.583
12	éthyne dimère	C_{2v}	−1.563	−1.410	−1.599	−1.582	−1.593	−1.569	−1.589
13	éthène... ammoniac	C_s	−1.240	−1.217	−1.258	−1.210	−1.254	−1.228	−1.252
14	éthène dimère	C_{2v}	−0.893	−0.917	−0.950	−0.885	−0.930	−0.871	−0.915
15	méthane... éthène	C_s	−0.413	−0.451	−0.436	−0.391	−0.427	−0.414	−0.421
16	borane... méthane	C_s	−0.746	−0.764	−0.846	−0.680	−0.838	−0.746	−0.808
17	méthane... ethane	C_s	−0.641	−0.642	−0.687	−0.624	−0.678	−0.636	−0.663
18	méthane... ethane	C_3	−0.473	−0.465	−0.509	−0.457	−0.501	−0.474	−0.490
19	méthane dimère	D_{3d}	−0.393	−0.462	−0.431	−0.357	−0.417	−0.395	−0.411
20	méthane... Ar	C_{3v}	−0.362	−0.247	−0.298	−0.223	−0.303	−0.223	−0.298
21	éthène... Ar	C_{2v}	−0.305	−0.144	−0.241	−0.173	−0.243	−0.160	−0.242
22	éthène... éthyne	C_{2v}	+1.304	+1.368	+1.250	+1.290	+1.268	+1.279	+1.273
23	éthène dimère	D_{2h}	+1.488	+1.469	+1.427	+1.495	+1.441	+1.491	+1.461
24	éthyne dimère	D_{2h}	+1.596	+1.747	+1.542	+1.566	+1.574	+1.574	+1.565
Erreurs									
	MAE			0.060	0.058	0.040	0.044	0.027	0.036
	ME			+0.044	−0.041	+0.012	−0.031	+0.002	−0.021
	|MAX|			0.161	0.136	0.169	0.098	0.145	0.081

Table A.4 – Énergie d'interaction et valeurs d'erreurs (MAE - ME - |MAX|) en kcal/mol obtenues pour la méthode RPA appliquée aux configurations MFC. CBS a été utilisé pour $E_{\text{RPA}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\text{RPA}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\text{RPA}}^{CBS(31,50)}$ et la différence d'énergie pour $E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=30}$, $E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=40}$ et $E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=50}$. L'énergie extrapolée CBS $E_{\text{RPA}}^{CBS(41,70)}$ a été utilisé comme référence.

Configuration	CCSD(T)	Référence $E_{\text{RPA}}^{CBS(41,70)}$	$E_{\text{RPA}}^{CBS(11,30)}$	$E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=30N_v}$	$E_{\text{RPA}}^{CBS(21,40)}$	$E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=40N_v}$	$E_{\text{RPA}}^{CBS(31,50)}$	$E_{\text{RPA}}^{N_{aux}=50N_v}$
MFC_1	−1.11	−0.993	−0.911	−0.772	−0.927	−0.850	−1.007	−0.856
MFC_2	−1.02	−0.922	−0.825	−0.675	−0.854	−0.769	−0.937	−0.780
MFC_3	−0.84	−0.783	−0.715	−0.557	−0.727	−0.637	−0.813	−0.653
MFC_4	−0.60	−0.651	−0.582	−0.390	−0.574	−0.488	−0.681	−0.502
MFC_5	−0.37	−0.465	−0.381	−0.205	−0.412	−0.299	−0.490	−0.320
MFC_6	−0.32	−0.414	−0.353	−0.172	−0.355	−0.255	−0.437	−0.267
Erreurs								
MAE			0.077	0.243	0.063	0.155	0.023	0.142
ME			+0.077	+0.243	+0.063	+0.155	−0.023	+0.142
|MAX|			0.097	0.261	0.078	0.165	0.030	0.150
Erreurs w.r.t. CCSD(T)								
MAE		0.085	0.097	0.248	0.094	0.160	0.088	0.147
ME		+0.005	+0.082	+0.248	+0.069	+0.160	−0.018	+0.147
|MAX|		0.117	0.199	0.345	0.183	0.260	0.120	0.254

Table A.5 – Énergie d'interaction et valeurs d'erreurs (MAE - ME - |MAX|) en kcal/mol obtenues pour la méthode eh-TDHF appliquée aux configurations MFC. CBS a été utilisé pour $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(31,50)}$ et la différence d'énergie pour $E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=30}$, $E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=40}$ et $E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=50}$. L'énergie extrapolée CBS $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(41,70)}$ a été utilisé comme référence.

Configuration	CCSD(T)	Référence $E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(41,70)}$	$E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(11,30)}$	$E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=30N_v}$	$E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(21,40)}$	$E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=40N_v}$	$E_{\text{eh-TDHF}}^{CBS(31,50)}$	$E_{\text{eh-TDHF}}^{N_{aux}=50N_v}$
MFC_1	−1.11	−0.999	−0.916	−1.021	−0.938	−1.018	−1.009	−1.007
MFC_2	−1.02	−0.922	−0.850	−0.937	−0.856	−0.935	−0.932	−0.926
MFC_3	−0.84	−0.762	−0.687	−0.776	−0.701	−0.774	−0.772	−0.767
MFC_4	−0.60	−0.621	−0.552	−0.606	−0.568	−0.611	−0.630	−0.611
MFC_5	−0.37	−0.404	−0.327	−0.382	−0.340	−0.388	−0.411	−0.390
MFC_6	−0.32	−0.344	−0.279	−0.326	−0.282	−0.328	−0.347	−0.330
Erreurs								
MAE			0.074	0.018	0.062	0.014	0.008	0.009
ME			+0.074	+0.001	+0.062	+0.000	−0.008	+0.004
|MAX|			0.083	0.022	0.066	0.019	0.010	0.014
Erreurs w.r.t. CCSD(T)								
MAE		0.061	0.108	0.043	0.096	0.047	0.059	0.052
ME		−0.034	−0.108	−0.035	−0.096	−0.034	−0.027	−0.038
|MAX|		0.111	0.194	0.089	0.172	0.092	0.101	0.103

Table A.6 – Énergie d'interaction et valeurs d'erreurs (MAE - ME - |MAX|) en kcal/mol obtenues pour la méthode AC-SOSEX appliquée aux configurations MFC. CBS a été utilisé pour $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(11,30)}$, $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(21,40)}$ et $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(31,50)}$ et la différence d'énergie pour $E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=30}$, $E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=40}$ et $E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=50}$. L'énergie extrapolée CBS $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(41,70)}$ a été utilisé comme référence.

Configuration	CCSD(T)	Référence $E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(41,70)}$	$E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(11,30)}$	$E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=30N_v}$	$E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(21,40)}$	$E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=40N_v}$	$E_{\text{AC-SOSEX}}^{CBS(31,50)}$	$E_{\text{AC-SOSEX}}^{N_{aux}=50N_v}$
MFC_1	−1.11	−0.976	−0.878	−0.988	−0.917	−0.996	−0.991	−0.985
MFC_2	−1.02	−0.898	−0.812	−0.901	−0.835	−0.912	−0.915	−0.903
MFC_3	−0.84	−0.729	−0.643	−0.734	−0.671	−0.743	−0.747	−0.737
MFC_4	−0.60	−0.614	−0.534	−0.590	−0.564	−0.605	−0.632	−0.607
MFC_5	−0.37	−0.380	−0.293	−0.351	−0.320	−0.366	−0.398	−0.370
MFC_6	−0.32	−0.316	−0.238	−0.291	−0.257	−0.303	−0.329	−0.306
Erreurs								
MAE			0.086	0.016	0.058	0.014	0.017	0.009
ME			+0.086	+0.010	+0.058	−0.002	−0.017	+0.001
|MAX|			0.098	0.027	0.062	0.019	0.018	0.011
Erreurs w.r.t. CCSD(T)								
MAE		0.066	0.144	0.068	0.116	0.058	0.064	0.061
ME		+0.058	+0.144	+0.068	+0.116	+0.056	+0.041	+0.059
|MAX|		0.134	0.232	0.122	0.193	0.114	0.119	0.125

Table A.7 – Énergie de réaction en kcal/mol pour l'ensemble de réaction chimique de Heßelmann[121] obtenue avec la méthode RPA pour différents intervalles d'extrapolation.

	Réactifs		Produits	$E_{\mathrm{RPA}}^{CBS(11,30)}$	$E_{\mathrm{RPA}}^{N_{aux}=30N_v}$	$E_{\mathrm{RPA}}^{CBS(21,40)}$	$E_{\mathrm{RPA}}^{N_{aux}=40N_v}$
1	$C_2H_2 + H_2$	→	C_2H_4	-46.864	-46.889	-46.742	-46.966
2	$C_2H_4 + H_2$	→	C_2H_6	-37.019	-37.183	-36.976	-37.202
3	$C_2H_6 + H_2$	→	$2CH_4$	-17.354	-17.306	-17.414	-17.386
4	$CO + H_2$	→	$HCHO$	-1.257	-1.090	-1.070	-1.162
5	$HCHO + H_2$	→	CH_3OH	-25.379	-25.508	-25.355	-25.602
6	$H_2O_2 + H_2$	→	$2H_2O$	-81.019	-80.897	-80.955	-81.048
7	$C_2H_2 + H_2O$	→	CH_3CHO	-37.971	-38.086	-38.117	-38.092
8	$C_2H_4 + H_2O$	→	C_2H_5OH	-12.885	-13.098	-13.141	-13.084
9	$CH_3CHO + H_2$	→	C_2H_5OH	-21.779	-21.901	-21.766	-21.956
10	$CO + NH_3$	→	$HCONH_2$	-4.619	-4.780	-4.494	-4.746
11	$CO + H_2O$	→	$CO_2 + H_2$	-4.308	-4.746	-4.307	-4.612
12	$HNCO + NH_3$	→	NH_2CONH_2	-16.425	-16.732	-16.491	-16.681
13	$CO + CH_3OH$	→	$HCOOCH_3$	-8.460	-8.731	-8.406	-8.682
14	$HCOOH + NH_3$	→	$HCONH_2 + H_2O$	-0.619	-0.516	-0.598	-0.530
15	$CO + H_2O_2$	→	$CO_2 + H_2O$	-85.327	-85.642	-85.262	-85.660
16	$H_2CCO + HCHO$	→	$C_2H_4O + CO$	-6.193	-6.259	-6.115	-6.291
Erreurs w.r.t. CCSD(T)							
MAE				3.397	3.287	3.404	3.270
ME				3.101	2.984	3.118	2.962
|MAX|				8.483	8.168	8.548	8.150

Table A.8 – Énergie de réaction en kcal/mol pour l'ensemble de réaction chimique de Heßelmann[121] obtenue avec la méthode eh-TDHF pour différents intervalles d'extrapolation.

	Réactifs		Produits	$E_{\mathrm{eh-TDHF}}^{CBS(11,30)}$	$E_{\mathrm{eh-TDHF}}^{N_{aux}=30N_v}$	$E_{\mathrm{eh-TDHF}}^{CBS(21,40)}$	$E_{\mathrm{eh-TDHF}}^{N_{aux}=40N_v}$
1	$C_2H_2 + H_2$	→	C_2H_4	-50.226	-50.537	-50.269	-50.550
2	$C_2H_4 + H_2$	→	C_2H_6	-39.536	-39.949	-39.607	-39.906
3	$C_2H_6 + H_2$	→	$2CH_4$	-18.459	-18.570	-18.558	-18.617
4	$CO + H_2$	→	$HCHO$	-3.055	-3.409	-3.081	-3.406
5	$HCHO + H_2$	→	CH_3OH	-29.247	-29.679	-29.357	-29.657
6	$H_2O_2 + H_2$	→	$2H_2O$	-88.116	-88.281	-88.132	-88.307
7	$C_2H_2 + H_2O$	→	CH_3CHO	-38.719	-39.077	-38.906	-39.072
8	$C_2H_4 + H_2O$	→	C_2H_5OH	-13.541	-13.993	-13.772	-13.939
9	$CH_3CHO + H_2$	→	C_2H_5OH	-25.048	-25.453	-25.135	-25.418
10	$CO + NH_3$	→	$HCONH_2$	-7.088	-7.534	-7.171	-7.482
11	$CO + H_2O$	→	$CO_2 + H_2$	-2.927	-3.161	-3.030	-3.158
12	$HNCO + NH_3$	→	NH_2CONH_2	-20.462	-20.812	-20.563	-20.706
13	$CO + CH_3OH$	→	$HCOOCH_3$	-10.233	-10.774	-10.340	-10.709
14	$HCOOH + NH_3$	→	$HCONH_2 + H_2O$	-1.440	-1.396	-1.418	-1.396
15	$CO + H_2O_2$	→	$CO_2 + H_2O$	-91.043	-91.442	-91.162	-91.466
16	$H_2CCO + HCHO$	→	$C_2H_4O + CO$	-5.681	-5.737	-5.749	-5.706
Erreurs w.r.t. CCSD(T)							
MAE				1.291	1.186	1.259	1.189
ME				0.767	0.456	0.678	0.475
|MAX|				3.357	3.019	3.250	3.022

Table A.9 – Énergie de réaction en kcal/mol pour l'ensemble de réaction chimique de Heßelmann[121] obtenue avec la méthode AC-SOSEX pour différents intervalles d'extrapolation.

	Réactifs		Produits	$E^{CBS(11,30)}_{\text{AC-SOSEX}}$	$E^{N_{aux}=30N_v}_{\text{AC-SOSEX}}$	$E^{CBS(21,40)}_{\text{AC-SOSEX}}$	$E^{N_{aux}=40N_v}_{\text{AC-SOSEX}}$
1	$C_2H_2 + H_2$	$\rightarrow$	C_2H_4	-51.044	-51.407	-51.094	-51.406
2	$C_2H_4 + H_2$	$\rightarrow$	C_2H_6	-41.841	-42.243	-41.890	-42.194
3	$C_2H_6 + H_2$	$\rightarrow$	$2CH_4$	-19.002	-19.086	-19.074	-19.132
4	$CO + H_2$	$\rightarrow$	$HCHO$	-3.303	-3.669	-3.323	-3.652
5	$HCHO + H_2$	$\rightarrow$	CH_3OH	-31.554	-31.982	-31.628	-31.954
6	$H_2O_2 + H_2$	$\rightarrow$	$2H_2O$	-91.948	-92.049	-91.871	-92.069
7	$C_2H_2 + H_2O$	$\rightarrow$	CH_3CHO	-39.149	-39.597	-39.419	-39.583
8	$C_2H_4 + H_2O$	$\rightarrow$	C_2H_5OH	-15.023	-15.507	-15.290	-15.451
9	$CH_3CHO + H_2$	$\rightarrow$	C_2H_5OH	-26.919	-27.317	-26.965	-27.274
10	$CO + NH_3$	$\rightarrow$	$HCONH_2$	-7.753	-8.242	-7.869	-8.177
11	$CO + H_2O$	$\rightarrow$	$CO_2 + H_2$	-2.710	-2.942	-2.854	-2.922
12	$HNCO + NH_3$	$\rightarrow$	NH_2CONH_2	-22.032	-22.443	-22.140	-22.339
13	$CO + CH_3OH$	$\rightarrow$	$HCOOCH_3$	-10.713	-11.284	-10.844	-11.211
14	$HCOOH + NH_3$	$\rightarrow$	$HCONH_2 + H_2O$	-1.669	-1.635	-1.647	-1.633
15	$CO + H_2O_2$	$\rightarrow$	$CO_2 + H_2O$	-94.658	-94.991	-94.725	-94.991
16	$H_2CCO + HCHO$	$\rightarrow$	$C_2H_4O + CO$	-6.408	-6.469	-6.452	-6.451
Erreurs w.r.t. CCSD(T)							
MAE				1.917	2.030	1.950	2.026
ME				-0.539	-0.860	-0.624	-0.834
|MAX|				4.318	4.419	4.241	4.439

Annexe B

Publications, communications et autres activités

B.1 Publications

- **Communication : A novel implementation to compute MP2 correlation energies without basis set superposition errors and complete basis set extrapolation.** A. Dixit*, J. Claudot*, S. Lebègue et D. Rocca, J. Chem. Phys. 146, 211102 (2017).
- **Improving the efficiency of beyond-RPA methods within the dielectric matrix formulation : Algorithms and applications to the A24 and S22 test sets.** A. Dixit, J. Claudot, S. Lebègue et D. Rocca, J. Chem. Theory Comput., 5432-5442 (2017).
- **Benchmarking several van der Waals dispersion approaches for the description of intermolecular interactions.** J. Claudot, W. J. Kim, A. Dixit, H. Kim, T. Gould, D. Rocca et S. Lebègue, J. Chem. Phys. 148, 064112 (2018).
- **Methods for converging correlation energies within the dielectric matrix formalism.** A. Dixit, J. Claudot, T. Gould, S. Lebègue et D. Rocca, Phys. Rev. B 97, 115104 (2018).

∗ A. Dixit et J. Claudot ont contribués de manière égal à ce travail

B.2 Communications

B.2.1 Posters

Novembre 2016 : Journée rentrée école doctorale SESAMES - Nancy, France
Avril 2017 : Doctoriales de Lorraine - Nancy, France
Mai 2017 : RPA Workshop - Paris, France

B.2.2 Présentations orales

Avril 2016 : *Comprendre la théorie de la fonctionnelle de densité.* - Soirée vulgarisation scientifique - Faculté des sciences - Nancy, France
Juin 2016 : *Ab-initio calculations using RPA and beyond-RPA* - Journée rentrée école doctorale SESAMES - Nancy, France
Juin 2017 : *Application of RPA and beyond-RPA methods to the A24 and S22 test sets* - RCTGE 11 - Besancon, France
Juin 2017 : *Application of RPA and beyond-RPA methods to the A24 and S22 test sets* - Docscilor Lorraine - Nancy, France
Janvier 2018 : *Ab-initio methods for the description of correlation energy* - Boğaziçi Université, Istanbul, Turquie
Juin 2018 : ICQC - Strasbourg, France

B.2.3 Autres

Janvier 2016 : École de chimie-théorique Reims, France
Mai 2016 : GDR Roscoff, France
Juin 2016 : CECAM Nancy, France
Juillet 2017 : Cours sur l'utilisation de la DFT dans le code VASP - Boğaziçi Université, Istanbul, Turquie
Novembre 2017 : Visite chez T. Gould - Griffith Université, Brisbane, Australie

B.3 Séminaires suivis

06.11.2015 : *Structure and dynamics of mélecular systems and materials : theory and experiment.* - J. Y. Raty, M. Springborg, O. Atabek et F. Brochard - Metz, France
25.11.2015 : *Rationalising the solid state properties of DTDA radials using a combined theoritical and experimental approach.* - B. Dippenaar - Nancy, France
02.12.2015 : *Is it possible to extract electron correlation and relativistic effects from X-ray diffraction data experimentaly ?* - S. Grabowsky - Nancy, France
15.12.2015 : *First principles description of time resolved electron diffraction experiments in laser excited bismuth.* - B. Arnaud - Nancy, France
03.11.2016 : *Energy landscapes of molecular machines* - G. Ragazzon - Nancy, France
22.11.2016 : *Electron structure and density - intermolecular interactions* - I. Navizet, F. Odabel, J. Contreras-Garcia et D. Malterre - Nancy, France
09.03.2017 : *Characterization of silica based catalysts and materials using DFT computational methods.* - F. Tielens - Nancy, France
27.10.2017 : *van der Waals forces in nanostructures* - T. Gould - Nancy, France

Bibliographie

[1] T Björkman, A Gulans, A. V. Krasheninnikov et R. M. Nieminen. « Are we van der Waals ready ? » *J. Phys. : Condens. Matter* 24 (42 2012), p. 424218.

[2] J Perdew et K Schmidt. « Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy ». *American Institute of Physics* 1 (577 2001).

[3] J. Řezáč et P. Hobza. « Describing Noncovalent Interactions beyond the Common Approximations : How Accurate Is the "Gold Standard," CCSD(T) at the Complete Basis Set Limit ? » *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013), p. 2151.

[4] R. Sedlak et al. « Accuracy of Quantum Chemical Methods for Large Noncovalent Complexes ». *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013), p. 3364.

[5] D. E. Taylor et al. « Blind test of density-functional-based methods on intermolecular interaction energies ». *J. Chem. Phys.* 145 (2016), p. 124105.

[6] R. Haunschild, A. Barth et W. Marx. « Evolution of DFT studies in view of a scientometric perspective ». *Journal of Cheminformatics* 8 (2016), p. 52.

[7] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1927), p. 542.

[8] E. Fermi. *Z. Phys* 48 (1928), p. 73.

[9] P. Hohenberg et W. Kohn. *Phys. Rev.* 136 (1964), B684.

[10] W. Kohn et L. J. Sham. *Phys. Rev.* 140 (1965), A1133.

[11] M. Petersilka, U. J. Gossmann et E. K. U. Gross. « Excitation energies from time-dependent density-functional theory ». *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), p. 1212.

[12] A. Gorling. « Density-functional theory for excited states ». *Phys. Rev. A* 54 (1996), p. 3912.

[13] L. Hedin. « New method for Calculating the One particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem ». *Phys. Rev.* 139 (1965), A796.

[14] J. P. Perdew et A. Zunger. *Phys. Rev. B* 23 (1981), p. 5048.

[15] A. D. Becke. « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior ». *Phys. Rev. A* 38 (1988), p. 3098.

[16] J. P. Perdew et W. Yue. *Phys. Rev. B* 33 (1986), p. 8800.

[17] J. P. Perdew et Y. Wang. « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy ». *Phys. Rev. B* 45 (1992), p. 13244.

[18] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. « Generalized gradient approximation made simple ». *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), p. 3865.

[19] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. « Erratum : Generalized gradient approximation made simple ». *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), p. 1396.

[20] P. E. Blöchl. « Projector augmented-wave method ». *Phys. Rev. B* 50 (1994), p. 17953.

[21] J. Heyd, G. E. Scuseria et M. Ernzerhof. « Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential ». *J. Chem. Phys.* 118 (18 2003), p. 8207.

[22] V. I. Anisimov, J. Zaanen et O. K. Andersen. « Band theory and Mott insulators : Hubbard ». *Phys. Rev. B* 44 (3 1991), p. 943.

[23] H. J. Kulik, M. Cococcioni, D. A. Scherlis et N. Marzari. « Density Functional Theory in Transition-Metal Chemistry : A Self-Consistent Hubbard ». *Phys. Rev. Lett.* 97 (10 2006), p. 435.

[24] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth et M. J. Rozenberg. « Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions ». *Rev. Mod. Phys.* 68 (1 1996), p. 13.

[25] C. Møller et M. S. Plesset. « Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems ». *Phys. Rev.* 46 (7 1934), p. 618.

[26] J. Claudot et al. « Benchmarking several van der Waals dispersion approaches for the description of intermolecular interactions ». *J. Chem. Phys.* 148 (6 2018), p. 064112.

[27] F. London. « The general theory of molecular forces ». *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937), 8b.

[28] S. Grimme. « Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction ». *J. Comput. Chem.* 27 (15 2006), p. 1787.

[29] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich et H. Krieg. « A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu ». *J. Chem. Phys.* 132 (15 2010), p. 154104.

[30] M. Dion et al. « Van der Waals Density Functional for General Geometries ». *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), p. 246401.

[31] K. Lee et al. « Higher-accuracy van der Waals density functional ». *Phys. Rev. B* 82 (2010), p. 081101.

[32] K. Berland et P. Hyldgaard. « Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional ». *Phys. Rev. B* 89 (2014), p. 035412.

[33] A. Tkatchenko et M. Scheffler. « Accurate Molecular van der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data ». *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), p. 073005.

[34] A. Tkatchenko, R. A. Di Stasio, R. Car et M. Scheffler. « Accurate and efficient method for many-body van der waals interactions ». *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), p. 236402.

[35] A. Tkatchenko, A. Ambrosetti et R. A. DiStasio Jr. « Interatomic methods for the dispersion energy derived from the adiabatic connection fluctuation-dissipation theorem ». *J. Chem. Phys.* 138 (2013), p. 074106.

[36] A. Ambrosetti, A. M. Reilly, R. A. DiStasio Jr et T. Tkatchenko. « Long-range correlation energy calculated from coupled atomic response functions ». *J. Chem. Phys.* 140 (2014), 18A508.

[37] T. Bučko, S. Lebègue, T. Gould et J. G. Ángyán. « Many-body dispersion corrections for periodic systems : an efficient reciprocal space implementation ». *J. Phys. : Condens. Matter* 28 (2016), p. 045201.

[38] D. C. Langreth et al. « Van der Waals density functional theory with applications ». *Int. J. Quantum Chem.* 101 (5 2005), p. 599.

[39] K. Berland et al. « van der Waals density functionals built upon the electron-gas tradition : Facing the challenge of competing interactions ». *J. Chem. Phys.* 140 (2014), 18A539.

[40] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. « Generalized gradient approximation made simple ». *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865.

[41] H. Rydberg et al. « Van der Waals Density Functional for Layered Structures ». *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), p. 126402.

[42] A. Puzder, M. Dion et D. C. Langreth. « Binding energies in benzene dimers : Nonlocal density functional calculations. » *J. Chem. Phys* 124 (2006), p. 164105.

[43] I. Hamada. « van der Waals denity functional made accurate ». *Phys. Rev. B* 89 (2014), p. 121103.

[44] A. D. Becke. « Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction ». *J. Chem. Phys* 85 (1986), p. 7184.

[45] D. C. Langreth et S. Vosko. « Response Functions and Nonlocal Approximations ». *Adv. Quantum. Chem.* 21 (1990), p. 175.

[46] A. D. Becke et E. R. Johnson. « Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction revisited ». *J. Chem. Phys.* 127 (2007), p. 154108.

[47] E. R. Johnson et A. D. Becke. « A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions : Inclusion of higher-order corrections ». *J. Chem. Phys.* 124 (2006), p. 174104.

[48] S. Grimme, S. Ehrlich et L. Goerigk. « Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory ». *J. Comput. Chem.* 32 (2011), p. 1456.

[49] S. Grimme. « Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction ». *Journal of Computational Chemistry* 27 (2006), p. 1787.

[50] F. L. Hirshfeld. « Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities ». *Theoret. Chim. Acta* 44 (2 1977), p. 129.

[51] A. D. Becke et E. R. Johnson. « A density-functional model of the dispersion interaction ». *J. Chem. Phys* 123 (15 2005), p. 154101.

[52] N. Marom, A. Tkatchenko, M. Scheffler et L. Kronik. « Describing Both Dispersion Interactions and Electronic Structure Using Density Functional Theory : The Case of Metal-Phthalocyanine Dimers ». *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010), p. 81.

[53] H. B. G. Casimir et D. Polder. « The influence of Retardation on the London-van der Waals Forces ». *Phys. Rev.* 73 (1948), p. 360.

[54] R. A. DiStasio Jr., O. A. von Lilienfeld et A. Tkatchenko. « Collective many-body van der Waals interactions in molecular systems ». *PNAS* 109 (2012), 14791.

[55] A. G. Donchev. « Many-body effects of dispersion interaction ». *J. Chem. Phys.* 125 (7 2006), p. 074713.

[56] T. Gould, S. Lebègue, J. G. Ángyán et T. Bučko. « A Fractionally Ionic Approach to Polarizability and van der Waals Many-Body Dispersion Calculations ». *J. Chem. Theory Comput.* 12 (2016), p. 5920.

[57] A. Tkatchenko, R. A. Di Stasio, R. Car et M. Scheffler. « Accurate and Efficient Method for Many-Body van der Waals Interactions ». *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), p. 236402.

[58] T. Bučko, S. Lebègue, J. G. Ángyán et J. Hafner. « Extending the applicability of the Tkatchenko-Scheffler dispersion correction via iterative Hirshfeld partitioning ». *J. Chem. Phys.* 141 (3 2014), p. 034114.

[59] G. Kresse et J. Hafner. « Ab-initio molecular dynamics for liquid metals ». *Phys. Rev. B* 47 (1 1993), p. 558.

[60] G. Kresse et J. Furthmüller. « Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set ». *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996), 15.

[61] G. Kresse et J. Furthmüller. « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set ». *Phys. Rev. B* 54 (1996), p. 11169.

[62] J. Kilmeš, D. Bowler et A. Michaelides. « Chemical accuracy for the van der Waals density functional ». *J. Phys. : Cond. Matt.* 22 (2010), p. 022201.

[63] J. Klimeš, D. R. Bowler et A. Michaelides. « Van der Waals density functionals applied to solids ». *Phys. Rev. B* 83 (2011), p. 195131.

[64] G. Román-Pérez et J. M. Soler. « Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional : Application to Double-Wall Carbon Nanotubes ». *Phys. Rev. Lett* 103 (2009), p. 096102.

[65] T. Björkman. « Testing several recent van der Waals density functionals for layered structures ». *J. Chem. Phys* 141 (2014), p. 074708.

[66] T. Bucko, S. Lebègue, J. Hafner et J. G. Ángyán. « Tkatchenko-Scheffler van der Waals correction method with and without self-consistent screening applied to solids ». *Phys. Rev. B* 87 (2013), p. 064110.

[67] S. Lebègue et al. « Cohesive properties and asymptotics of the dispersion interaction in graphite by the random phase approximation ». *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), p. 196401.

[68] T. Björkman, A. Gulans, A. V. Krasheninnikov et R. M. Nieminen. « van der Waals Bonding in Layered Compounds from Advanced Density-Functional First-Principles Calculations ». *Phys. Rev. Lett.* 108 (23 2012), p. 235502.

[69] G. Kresse et D. Joubert. « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method ». *Phys. Rev. B* 59 (1999), 1758.

[70] F. Gygi. « Architecture of Qbox : A scalable first-principles molecular dynamics code ». *IBM J. Res. & Dev.* 52 (2008).

[71] P. Jurečka, J. Cerný, P. Hobza et D. R. Salahub. « Density functional theory augmented with an empirical dispersion term. Interaction energies and geometries of 80 noncovalent complexes compared with ab initio quantum mechanics calculations. » *J. Comput. Chem.* 28 (2007), p. 555.

[72] N. Marom et al. « Dispersion Interactions with Density-Functional Theory : Benchmarking Semiempirical and Interatomic Pairwise Corrected Density Functionals ». *J. Chem. Theory Comput.* 7 (12 2011), p. 3944.

[73] D. Bohm et D. Pines. « A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions ». *Phys. Rev.* 82 (5 1951), p. 625.

[74] D. Pines et D. Bohm. « A Collective Description of Electron Interactions : II. Collective ». *Phys. Rev.* 85 (2 1952), p. 338.

[75] D. Bohm et D. Pines. « A Collective Description of Electron Interactions : III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas ». *Phys. Rev.* 92 (3 1953), p. 609.

[76] D. Pines. « A Collective Description of Electron Interactions : IV. Electron Interaction in Metals ». *Phys. Rev.* 92 (3 1953), p. 626.

[77] J. Harris et R. O. Jones. « The surface energy of a bounded electron gas-solid ». *J. Phys. F : Metal Phys.* 4 (1974), p. 1170.

[78] D. C. Langreth et J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* 15 (1977), p. 2884.

[79] D. C. Langreth et J. P. Perdew. *Solid State Commun.* 17 (1975), p. 1425.

[80] R. P. Feynman. « Forces in Molecules ». *Phys. Rev.* 56 (4 1939), p. 340.

[81] H. B. Callen et T. A. Welton. « Irreversibility and Generalized Noise ». *Phys. Rev.* 83 (1 1951), p. 34.

[82] A. Dixit, J. G. Ángyán et D. Rocca. « Improving the accuracy of ground-state correlation energies within a plane-wave basis set : The electron-hole exchange kernel ». *J. Chem. Phys.* 145 (10 2016), p. 104105.

[83] H.-V. Nguyen et G. Galli. « A first-principles study of weakly bound molecules using exact exchange and the random phase approximation ». *J. Chem. Phys.* 132 (2010), p. 044109.

[84] H. Eshuis, J. Yarkony et F. Furche. « Fast computation of molecular random phase approximation correlation energies using resolution of the identity and imaginary frequency integration ». *J. Chem. Phys.* 132 (2010), p. 234114.

[85] M. Fuchs et X. Gonze. « Accurate density functionals :Approaches using the adiabatic-connection fluctuation-dissipation theorem ». *Phys. Rev. B* 65 (2002), p. 235109.

[86] J. Toulouse et al. « Adiabatic-connection fluctuation-dissipation density-functional theory based on range separation ». *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), p. 096404.

[87] H.-V. Nguyen et S. de Gironcoli. « Efficient calculation of exact exchange and RPA correlation energies in the adiabatic-connection fluctuation-dissipation theory ». *Phys. Rev. B* 79 (2009), p. 205114.

[88] W. Zhu, J. Toulouse, A. Savin et J. G. Ángyán. « Range-separated density-functional theory with random phase approximation applied to noncovalent intermolecular interactions ». *J. Chem. Phys.* 132 (2010), p. 244108.

[89] X. Ren et al. « Resolution-of-identity approach to Hartree-Fock, hybrid density functionals, RPA, MP2 and GW with numeric atom-centered orbital basis functions ». *New J. Phys.* 14 (2012), p. 053020.

[90] D. Rocca. « Random-phase approximation correlation energies from Lanczos chains and an optimal basis set : Theory and applications to the benzene dimer ». *J. Chem. Phys.* 140 (2014), 18A501.

[91] B. Mussard, D. Rocca, G. Jansen et J. G. Ángyán. « Dielectric Matrix Formulation of Correlation Energies in the Random Phase Approximation : Inclusion of Exchange Effects ». *J. Chem. Theory Comput.* 12 (2016), p. 2191–2202.

[92] A. Marini, P. García-González et A. Rubio. « First-principles description of correlation effects in layered materials ». *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), p. 136404.

[93] S. Lebègue et al. « Cohesive properties and asymptotics of the dispersion interaction in graphite by the random phase approximation ». *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), p. 196401.

[94] J. Harl et G. Kresse. « Cohesive energy curves for noble gas solids calculated by adiabatic connection fluctuation-dissipation theory ». *Phys. Rev. B* 77 (2008), p. 045136.

[95] D. Lu, Y. Li, D. Rocca et G. Galli. « Ab initio Calculation of van der Waals Bonded Molecular Crystals ». *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), p. 206411.

[96] J. Harl, L. Schimka et G. Kresse. « Assessing the quality of the random phase approximation for lattice constants and atomization energies of solids ». *Phys. Rev. B* 81 (2010), p. 115126.

[97] F. Kaoui et D. Rocca. « Random phase approximation correlation energy using a compact representation for linear response functions : application to solids ». *J. Phys. : Condens. Matter* 28 (2016), p. 035201.

[98] X. Ren, P. Rinke et M. Scheffler. « Exploring the random phase approximation : Application to CO adsorbed on Cu(111) ». *Phys. Rev. B* 80 (2009), p. 045402.

[99] L. Schimka et al. « Accurate surface and adsorption energies from many-body perturbation theory ». *Nat. Mat.* 9 (2010), p. 741.

[100] F. Göltl, A. Grüneis, T. Bučko et J. Hafner. « Van der Waals interactions between hydrocarbon molecules and zeolites : Periodic calculations at different levels of theory, from density functional theory to the random phase approximation and Møller-Plesset perturbation theory ». *J. Chem. Phys.* 137 (2012), p. 114111.

[101] F. Göltl et al. « Computationally Exploring Confinement Effects in the Methane-to-Methanol Conversion Over Iron-Oxo Centers in Zeolites ». *ACS Catal.* 6 (2016), p. 8404.

[102] A. D. McLachlan et M. A. Ball. « Time-Dependent Hartree–Fock Theory for Molecules ». *Rev. Mod. Phys.* 36 (1964), p. 844.

[103] D. Rocca, D. Lu et G. Galli. *J. Chem. Phys.* 133 (2010), p. 164109.

[104] G. Onida, L. Reining et A. Rubio. « Electronic excitations : density-functional versus many-body Green's-function approaches ». *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002), p. 601.

[105] A. Hesselmann et A. Görling. « Correct description of the bond dissociation limit without breaking spin symmetry by a random-phase-approximation correlation functional ». *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011), p. 093001.

[106] J. E. Bates et F. Furche. « Communication : Random phase approximation renormalized many-body perturbation theory ». *J. Chem. Phys.* 139 (2013), p. 171103.

[107] J. G. Ángyán, R.-F. Liu, J. Toulouse et G. Jansen. « Correlation Energy Expressions from the Adiabatic-Connection Fluctuation–Dissipation Theorem Approach ». *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011), p. 3116.

[108] A. Dixit, J. Claudot, S. Lebègue et D. Rocca. « Improving the efficiency of beyond-RPA methods within the dielectric matrix formulation : Algorithms and applications to the A24 and S22 test sets ». *J. Chem. Theory Comput.* 13 (2017), p. 5432.

[109] H. F. Wilson, F. Gygi et G. Galli. « Efficient iterative method for calculations of dielectric matrices ». *Phys. Rev. B* 78 (2008), p. 113303.

[110] A. Marini, P. García-González et A. Rubio. « First-Principles Description of Correlation Effects in Layered Materials ». *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), p. 136404.

[111] H.-V. Nguyen et S. de Gironcoli. « Efficient calculation of exact exchange and RPA correlation energies in the adiabatic-connection fluctuation-dissipation theory ». *Phys. Rev. B* 79 (20 2009), p. 205114.

[112] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso et P. Giannozzi. « Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory ». *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001), p. 515.

[113] D. Rocca, R. Gebauer, Y. Saad et S. Baroni. « Turbo charging time-dependent density-functional theory with Lanczos chains ». *J. Chem. Phys.* 128 (2008), p. 154105.

[114] P. Umari, G. Stenuit et S. Baroni. « GW quasiparticle spectra from occupied states only ». *Phys. Rev. B* 81 (2010), p. 115104.

[115] H.-V. Nguyen, T. A. Pham, D. Rocca et G. Galli. *Phys. Rev. B* 85 (8 2012), p. 081101.

[116] P. Giannozzi et al. « QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials ». *J. Phys. : Condens. Matter* 21, 395502 (2009), p. 5502.

[117] M. Schlipf et F. Gygi. « Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials ». *Comput. Phys. Commun.* 196 (2015), p. 36.

[118] H.-J. Werner et al. *MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs*. see http ://www.molpro.net. 2012.

[119] H.-J. Werner et al. « Molpro : a generalpurpose quantum chemistry program package ». *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2 (2012), p. 242.

[120] W. Kutzelnigg et J. D. Morgan III. « Rates of convergence of the partial-wave expansions of atomic correlation energies ». *J. Chem. Phys.* 96 (1992), p. 4484.

[121] A. Hesselmann. « Random-phase-approximation correlation method including exchange interactions ». *Phys. Rev. A* 85 (2012), p. 012517.

[122] G. H. Booth, A. Grüneis, G. Kresse et A. Alavi. « Towards an exact description of electronic wavefunctions in real solids ». *Nature* 493 (2013), p. 365.

[123] P Jurečka, J Šponer, J Černỳ et P Hobza. « Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), 1985.

[124] M. M. J. Grundei et A. M. Burow. « Random Phase Approximation for Periodic Systems Employing Direct Coulomb Lattice Summation ». *J. Chem. Theory Comput.* 13 (2017), p. 1159.

[125] T. Takatani et al. « Basis set consistent revision of the S22 test set of noncovalent interaction energies ». *J. Chem. Phys.* 132 (2010), 144104.

[126] X. Ren, P. Rinke, G. E. Scuseria et M. Scheffler. « Renormalized second-order perturbation theory for the electron correlation energy : Concept, implementation, and benchmarks ». *Phys. Rev. B* 88 (2013), p. 035120.

[127] A. Dixit et al. « Methods for converging correlation energies within the dielectric matrix formalism ». *Phys. Rev. B* 97 (11 2018).

[128] C. Schwartz. « Estimating Convergence Rates of Variational Calculations ». *Methods in Computational Physics.* T. 2. 1963, p. 241.

[129] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch et J. Noga. « Basis-set convergence of correlated calculations on water ». *J. Chem. Phys.* 106 (1997), p. 9639.

[130] A. Halkier et al. « Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N_2 and H_2O ». *Chem. Phys. Lett.* 286 (1998), p. 243.

[131] D. Feller, K. A. Peterson et T. D. Crawford. « Sources of error in electronic structure calculations on small chemical systems ». *J. Chem. Phys.* 124 (2006), p. 054107.

[132] J. Řezáč et P. Hobza. « Benchmark Calculations of Interaction Energies in Noncovalent Complexes and Their Applications ». *Chem. Rev.* 116 (2016), p. 5038.

[133] R. J. Bartlett et M. Musiał. « Coupled-cluster theory in quantum chemistry ». *Rev. Mod. Phys.* 79 (2007), p. 291.

[134] W. Kutzelnigg et J. D. Morgan III. « Rates of convergence of the partial-wave expansions of atomic correlation energies ». *J. Chem. Phys.* 96 (1992), p. 4484.

[135] D. Lu, H.-V. Nguyen et G. Galli. « Power series expansion of the random phase approximation correlation energy : The role of the third-and higher-order contributions ». *J. Chem. Phys.* 133 (2010), p. 154110.

[136] T. Gould, J. Toulouse, J. G. Ángyán et J. F. Dobson. « Casimir–Polder Size Consistency : A Constraint Violated by Some Dispersion Theories ». *J. Chem. Theory Comput.* 13 (2017), p. 5829.

[137] A. Dixit, J. Claudot, S. Lebègue et D. Rocca. « Communication : A novel implementation to compute MP2 correlation energies without basis set superposition errors and complete basis set extrapolation ». *J. Chem. Phys.* 146 (2017), p. 211102.

[138] T. Björkman, A. Gulans, A. V. Kraheninnikov et R. M. Nieminem. « van der Waals Bonding in Layered Compounds from Advanced Density-Functional First-Principles Calculations ». *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), p. 235502.

[139] A. Gulans. « Towards numerically accurate many-body perturbation theory : Short-range correlation effects ». *J. Chem. Phys.* 141 (2014), p. 164127.

[140] K. B. Moore et al. « C−H$\cdots$O Hydrogen Bonding. The Prototypical Methane-Formaldehyde System : A Critical Assessment ». *J. Chem. Theory Comput.* 13 (2017), p. 5379.

[141] A. Szabo et N. S. Ostlund. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.

[142] M. Marsman, A. Grüneis, J. Paier et G. Kresse. « Second-order Møller–Plesset perturbation theory applied to extended systems. I. Within the projector-augmented-wave formalism using a plane wave basis set ». *J. Chem. Phys.* 130 (2009), p. 184103.

[143] D. Hamann. « Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials ». *Phys. Rev. B* 88 (2013), p. 085117.

[144] S. F. Boys et F. d. Bernardi. « The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors ». *Molecular Physics* 19 (1970), p. 553.