



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>

FACULTÉ DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés

Ecole Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires

Département de Formation Doctorale en Chimie Informatique et Théorique

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Chimie Informatique et Théorique

par **M. Iann GERBER**

Description des forces de van der Waals dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité par un traitement explicite des interactions de longue portée

Soutenance publique le 16 novembre 2005

Membres du jury:

Prof.	Daniel Malterre	Université Nancy I	Président
Prof.	Hugues Dreyssé	IPCMS - Université de Strasbourg	Rapporteur
Prof.	Georg Jansen	Universität Essen-Duisburg	Rapporteur
Prof.	Jürgen Hafner	Universität Wien	Examineur
Dr.	Andreas Savin	CNRS-Université Paris VI	Examineur
Dr.	János Ángyán	CNRS-Université Nancy I	Directeur de thèse

Résumé

L'idée qui consiste à traiter séparément les parties courte- et longue portée de l'interaction électronique dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, par une fonctionnelle de la densité d'une part, et par une description par fonction d'onde d'autre part s'est largement développée récemment. Ce schéma conduit naturellement à la construction d'une fonctionnelle hybride d'un nouveau type, avec la combinaison d'une énergie d'échange de longue portée explicite et d'une fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée appropriée. L'ajout, dans une approche perturbative, d'un terme rendant compte des corrélations dynamiques de longue portée, se présente comme une solution alternative au problème fondamental de l'incorporation des forces de dispersion dans la méthode de la fonctionnelle de la densité, applicable aussi bien au niveau moléculaire qu'en conditions périodiques.

Mots-clés

théorie de la fonctionnelle de la densité ; forces de van der Waals ; séparation de portée ; fonctionnelle hybride ; corrélation électronique de longue portée ; dimères et solides de gaz rares.

Abstract

The separation of electron-electron interactions to a short- and long-range components within the density functional theory has been recently promoted by the combination of a pure density functional description in the short-range part with a wave-function approach in the long-range contribution. Based on this idea, a novel kind of hybrid functional is developed which combines an explicit long-range exchange term with an appropriate short-range exchange-correlation functional. By adding explicit long-range electron correlation corrections by a perturbational treatment, one obtains an alternative solution, to take into account the van der Waals forces in the framework of the density functional theory, fully applicable in the context of molecular calculations as well as in periodic boundary conditions.

Keywords

density functional theory ; van der Waals forces ; range separation ; hybrid functional ; long-range electronic correlation ; dimers and solids of rare gas.

Remerciements

Je voudrais remercier en premier lieu Monsieur le Professeur Claude Lecomte, directeur du laboratoire LCM³B, pour m’avoir accueilli dans d’excellentes conditions tant matérielles qu’humaines.

Un immense merci à János Ángyán, qui m’a offert l’opportunité d’apprendre à ses côtés, durant ces trois dernières années. Son savoir scientifique de qualité, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience font de lui un directeur de thèse d’une grande valeur.

Je remercie les membres du jury, Messieurs les Professeurs Hugues Dreyssé, Jürgen Hafner, Georg Jansen, Daniel Malterre, et Monsieur le Docteur Andreas Savin, qui ont accepté de juger ce travail. Un merci particulier à Daniel Malterre pour m’avoir donné goût à la physique du solide. Je tiens à remercier également Jürgen Hafner pour m’avoir accueilli au sein de son laboratoire pendant neuf mois, très riches en expériences humaines et scientifiques. Je remercie également Andreas Savin et Julien Toulouse pour les nombreuses discussions et les idées intéressantes qui en sont ressorties.

Je voudrais remercier les membres des laboratoires LCM³B et CMS de Vienne, pour leur gentillesse, en particulier Pilar pour les nombreux échanges scientifiques, Benoît et Sébastien pour la lecture attentive de ce manuscrit. J’exprime ma gratitude envers Martijn Marsman avec qui j’ai énormément appris tant au niveau scientifique qu’humainement. Je n’oublierai pas les membres des équipes de CBT et EDAM avec qui j’ai également passé du temps. Merci à Jérôme et à ces discussions stimulantes.

Enfin, je voudrais remercier ma famille, mes amis et mes parents pour leur soutien moral et financier durant ces années d’étude. Que ce travail rende hommage à leur dévouement et à leur affection. Le dernier mot revient à Marion, qui par sa patience et ses encouragements, a largement contribué à ce travail, qu’elle y trouve une marque de mon attachement.

Table des matières

Introduction générale	1
Bibliographie	5
1 Forces de van der Waals	7
1.1 Origines	7
1.1.1 Approche simplifiée : fluctuation-corrélation	8
1.1.2 Modèle élémentaire semi-quantitative	9
1.1.3 Formulation par la théorie des perturbations	12
1.1.4 Modèle de Feynman	13
1.2 Energie d'interaction	14
1.2.1 Approche du type "supermolécule"	15
1.2.2 Décomposition de l'énergie d'interaction	15
1.2.3 Approche SAPT	16
1.3 Prototype d'étude : potentiels d'interaction des gaz rares	17
1.3.1 Motivation	17
1.3.2 Choix du potentiel de référence	17
1.3.3 Potentiels de Tang et Toennies	19
Bibliographie	22
2 Etude DFT des dimères et solides de gaz rares	25
2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	25
2.1.1 Problème à N électrons	25
2.1.2 Approche chimique	27
2.1.3 Densité vs. fonction d'onde	28
2.1.4 La densité comme variable de base	28
2.1.5 Théorème de Hohenberg et Kohn	29
2.1.6 Approche Kohn-Sham	30
2.1.7 Fonctionnelles d'échange-corrélation	31
2.2 Méthode Gordon-Kim	37
2.2.1 Formalisme	37
2.2.2 Approche de Thomas-Fermi	38
2.2.3 Expressions de l'énergie d'interaction	38
2.2.4 Formulation mathématique	39
2.2.5 Premiers essais	40
2.2.6 Comment expliquer ces bons résultats ?	43
2.2.7 Variation autour d'un même thème	44
2.2.8 Correction du comportement asymptotique	47
2.2.9 Approche de Wesolowski	48
2.3 Calculs Kohn-Sham moléculaires	48
2.3.1 Revue	49
2.3.2 Dimères de gaz rares	50
2.3.3 Conclusions possibles ?	55
2.3.4 Origine du problème	57

2.3.5	Solutions alternatives	58
2.4	Phases condensées	60
2.4.1	Exemples typiques	60
2.4.2	Détails techniques	61
2.4.3	Résultats	64
2.5	Schéma d'intentions	67
	Bibliographie	68
3	Séparation de portée	75
3.1	Le principe de décomposition et son intérêt	75
3.1.1	Séparation de l'interaction Coulombienne	75
3.1.2	Aspects pratiques	77
3.2	Revue et Applications	78
3.2.1	Approche dans le cadre spécifique de la DFT	78
3.2.2	La fonctionnelle HSE03	83
3.3	Formalisme RSHX	89
3.3.1	Une nouvelle fonctionnelle hybride	89
3.3.2	Applications au niveau moléculaire	91
	Bibliographie	103
4	Approche RSH+MP2 et applications moléculaires	107
4.1	Formalisme	107
4.1.1	Extension multidéterminantale du schéma Kohn-Sham	108
4.1.2	Hybride à portée séparée (RSH)	109
4.1.3	Connexion adiabatique généralisée	110
4.1.4	Traitement perturbatif des corrélations de longue portée	112
4.2	Application I : les dimères de gaz rares	114
4.2.1	Paramètres des calculs	114
4.2.2	Choix du paramètre μ	115
4.2.3	Description des courbes de potentiel	115
4.2.4	Effets de base	117
4.2.5	Réduction de la BSSE	119
4.2.6	Comportement asymptotique	120
4.2.7	Effet du choix de la fonctionnelle	121
4.2.8	Récapitulatif des résultats RSH+MP2 sur les dimères de gaz rares	124
4.3	Application II : les dimères d'alcalino-terreux	125
4.3.1	Be ₂	126
4.3.2	Mg ₂	129
4.3.3	Ca ₂	130
	Bibliographie	133
5	Application du schéma RSH+MP2 aux solides	135
5.1	RSH+MP2 dans le formalisme PAW	136
5.1.1	Equation RSH	136
5.1.2	Correction de second ordre	138
5.2	Convergence des énergies	142
5.2.1	Evolution en fonction du paramètre de séparation	142
5.2.2	Evolution en fonction de l'échantillonnage de l'espace- k	145
5.2.3	Evolution en fonction du nombre de virtuelles	146
5.3	Applications aux solides de gaz rares	148
5.3.1	Détails techniques	148
5.3.2	Solide Si	149
5.3.3	Solide Ne	150

5.3.4	Solide Ar et Kr	151
5.3.5	Conclusion	152
	Bibliographie	154
Conclusion		157
Appendices		
A	Théorie perturbative	159
A.1	Approche Rayleigh-Schrödinger	159
A.1.1	Idée de base	159
A.1.2	Processus récursif	160
A.1.3	Expressions des corrections aux premiers ordres	160
A.2	Application aux forces intermoléculaires : approximation de polarisation	161
A.2.1	Hamiltonien non-perturbé	161
A.2.2	Terme de perturbation	162
A.2.3	Approximation de polarisation	162
	Bibliographie	165
B	Fonctionnelle HSE03	167
B.1	Rappel	167
B.2	Solutions pratiques adoptées	167
B.3	Vérifications	168
	Bibliographie	172
C	Théorie perturbative appliquée au calcul RSH	173
C.1	Formulation générale	173
C.1.1	Partitionnement de l'hamiltonien	173
C.1.2	Développement à l'ordre k	174
C.1.3	Expression pour $k \leq 2$	176
C.2	Application au schéma RSH	176
C.2.1	Partitionnement de l'hamiltonien	177
C.2.2	Expression des énergies	177
	Bibliographie	177
D	Compléments sur les effets de base dans le schéma RSH+MP2	179
	Bibliographie	182
Liste de Publications		183

Introduction générale

Dans le but de replacer ce travail de thèse dans le contexte très large de la recherche systématique d'améliorations de la description des forces intermoléculaires dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ce chapitre introductif rappelle dans un premier temps, historiquement et simplement, la physique à l'origine de ces forces. De plus, les motivations ainsi que les grandes idées directrices à l'origine de ce travail sont évoquées.

Van der Waals et la mise en évidence des interactions intermoléculaires

Historiquement, l'idée que la matière puisse être constituée d'atomes et de molécules est née de la théorie cinétique des gaz et des considérations de stœchiométrie dans les réactions chimiques. L'existence de phases condensées est, par le fait, la preuve de l'existence de forces attractives entre molécules. A l'opposé, les propriétés d'incompressibilité sont le résultat de fortes répulsions à petites distances entre les constituants du système étudié.

J. D. van der Waals fut le premier à intégrer ces idées dans la description des gaz, qui par opposition aux "gaz parfaits", prirent la dénomination de modèles de "gaz réels". En 1873, il proposa une équation dans laquelle les volumes occupés par les molécules réduisent le parcours libre moyen de celles-ci, indiquant clairement que de fortes répulsions sont présentes à courte distance. Une autre grande idée incluse dans son modèle est que la pression du gaz diminue grâce aux effets des forces attractives entre molécules, l'idée de forces intermoléculaires à grande portée est née. Il a longtemps été admis que ces forces avaient pour origine l'électrostatique classique, mais il a fallu attendre l'avènement de la mécanique quantique pour enfin réaliser le caractère quantique de ces interactions.

Origine des interactions intermoléculaires

Les atomes et les molécules sont composés d'électrons et de noyaux qui sont par essence des particules chargées, elles interagissent donc en vertu des forces de Coulomb. Dans le cadre de la mécanique quantique, ces interactions coulombiennes donnent naissance à plusieurs formes d'interactions intermoléculaires qui sont : l'électrostatique, l'induction (ou encore polarisation), la dispersion et l'échange. Les deux premières restent décrites par le biais de l'électrostatique classique, tandis que l'échange et la dispersion n'apparaissent que comme des termes purement quantiques. L'effet du terme électrostatique est une simple répulsion (ou attraction) entre deux partenaires ; l'induction (toujours positive) est plutôt la manifestation de la déformation de la densité électronique par effet du champ électrique de la molécule voisine, bien que cette définition exclut les interactions du type multipôles induits multipôles induits prises en compte par le terme de dispersion.

La contribution d'échange est due au principe d'exclusion de Pauli, qui impose que deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique, une conséquence directe est alors que la fonction d'onde

doit prendre une forme antisymétrique pour l'échange de deux électrons. Cette composante est indifféremment répulsive ou attractive, mais dans le cas d'une paire d'atomes interagissant et possédant des couches électroniques partiellement occupées, elle est positive et donne lieu à la formation d'une molécule avec des liaisons chimiques liantes fortes. Cependant, la plupart des molécules stables ne possèdent que des couches électroniques fermées, et les forces d'échange deviennent alors répulsives à très courtes distances. A noter que la répulsion de Pauli, dans ce cas, est un effet de très courte portée [1], et qu'elle est responsable du phénomène d'exclusion stérique et donc de la notion de "volume d'exclusion" dans la théorie des gaz réels.

La dernière contribution dénommée dispersion, du fait que les grandeurs physiques impliquées soient les mêmes qui déterminent les phénomènes de dispersion des indices de réfraction des milieux, a pour origine, comme nous le verrons dans le chapitre 1, les fluctuations quantiques de la distribution électronique des charges. A grandes distances, les nuages électroniques des partenaires ne se recouvrent pas, et il est alors possible d'exprimer les termes d'électrostatique, d'induction, d'échange et de dispersion à l'aide d'un développement multipolaire [2]. Pour des molécules chargées et polaires, les interactions dominantes sont essentiellement l'électrostatique et l'induction. Dans le cas de sous-systèmes neutres et apolaires, c'est l'énergie de dispersion qui régit le comportement à longue distance. En première approximation, le terme dominant dans le développement multipolaire est celui de l'interaction dipôle induit-dipôle induit donnant une dépendance de l'énergie en R^{-6} où R est la distance entre les deux centres de masses des partenaires.

En se plaçant à la distance d'équilibre, pour laquelle l'énergie du système est minimale, le recouvrement entre les nuages électroniques des deux molécules neutres et apolaires est faible, l'interaction inter-électronique est alors incapable d'induire un changement interne dans la structure des sous-systèmes, les molécules gardent alors principalement leur identité [3]. L'ordre de grandeur des énergies d'interaction mises en jeu dans les phénomènes de dispersion démarre, dans le cas trivial de deux atomes d'hélium, à 8 cm^{-1} (soit 1 meV ou bien encore $35\text{ }\mu\text{Hartrees}$) pour valoir jusqu'à plusieurs centaines de cm^{-1} dans le cas de molécules plus complexes. A noter que cet intervalle n'inclut que des phénomènes purement dispersifs : par exemple, dans le cas de liaison-hydrogène, les énergies mises en jeu sont un ordre de grandeur plus importantes, mais restent faibles en comparaison des énergies associées aux liaisons chimiques.

Pourquoi étudier les interactions de van der Waals ?

Les interactions de van der Waals sont à la base d'un grand nombre de phénomènes plus ou moins complexes, présents aussi bien en chimie, qu'en biologie et qu'en physique du solide. En conséquence, elles reçoivent une attention toute particulière tant au niveau expérimental que théorique. Expérimentalement, elles sont, par exemple, observées et désignées comme responsables de la cohésion de nombreux cristaux liquides et moléculaires, mais aussi présentes dans les phénomènes de polymérisation [4], et assurent la cohésion de matériaux graphitiques [5] et d'autres systèmes lamellaires. Il a d'ailleurs été montré récemment toute leur importance dans les phénomènes d'adhésion [6] et de physisorption. De plus, il est bon de rappeler le rôle joué par ces interactions dans la biologie, et de manière plus générale dans la science du vivant : la spécificité de site de l'ADN ou encore sa réplication sont autant d'exemples frappants pour lesquels une compréhension parfaite des mécanismes est absolument nécessaire. Citons enfin le rôle central de ces forces dans les processus "hôte-récepteur" lors de réactions impliquant des protéines [7] et plus simplement encore lors de la formation de complexe au cours d'une réaction chimique. Enfin, l'autre intérêt de l'étude de ces forces est le problème qu'elles posent théoriquement quant à leur inclusion dans les méthodes de chimie quantique *ab initio* mais aussi dans le cadre spécifique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Théorie de la fonctionnelle de la densité

La "success-story" de la théorie de la fonctionnelle de la densité s'étale sur plusieurs décennies. Aujourd'hui, la description de propriétés telles que les liaisons, les structures, la cohésion aussi bien au niveau moléculaire que dans les solides est une des réussites frappantes de cette méthode [8, 9]. C'est particulièrement vrai pour les systèmes fortement liés, mais dans les cas où les forces de van der Waals sont prédominantes (matière molle, complexes de van der Waals, biomolécules et autres matériaux lamellaires) les résultats sont plus erratiques, et nettement moins abondants. L'origine de ce problème est clairement identifiée : les effets de corrélation électronique des forces de dispersion sont purement non-locaux et, en aucun cas, une approximation locale ou semi-locale ne pourra en rendre compte [10, 11]. Afin de capter l'essence même des corrélations non-locales dans le cadre strict de la DFT, de nombreuses voies ont été ouvertes, une revue de ces tentatives est faite dans le chapitre suivant, mais pour le moment il apparaît nécessaire de développer une méthode ayant les moyens, à un moindre coût computationnel, d'incorporer ces corrélations sans perdre de vue les avantages de la DFT aussi bien au niveau moléculaire que dans le calcul en conditions périodiques. C'est le but avoué de ce travail de thèse.

Objectifs et développements

L'idée qui consiste à traiter séparément les parties courte et longue portée de l'interaction électron-électron par une fonctionnelle de la densité d'une part, et par une description par fonction d'onde d'autre part, a été promue de manière significative ces dernières années [12, 13]. Ce schéma permet, en principe, une décomposition des contributions énergétiques de chaque terme de l'hamiltonien électronique. Nous avons vu précédemment que les termes à l'origine de la dispersion sont des contributions à longues distances, nous disposons donc, à l'aide de la séparation de portée, d'un moyen de remplacer la (ou les) partie(s) inappropriées dans la méthode de la fonctionnelle de la densité par un terme plus adéquat.

Du point de vue de la chimie quantique [14], basée sur une approche Hartree-Fock incapable de rendre compte des corrélations électroniques, il a été développé de nombreuses méthodes utilisant la fonction d'onde afin de rendre compte des corrélations électroniques. L'idée exposée dans ce travail de recherche est la justification et la validation d'un schéma intégrant au formalisme de la DFT, celui-ci trouvant son origine dans une approche "physique", un terme provenant d'une vision plus quanticienne du problème. Nous montrerons que ce schéma conduit naturellement à la construction d'une fonctionnelle hybride d'un nouveau type, par séparation de portée (RSH, pour "*Range Separated Hybrid*"), où le "mélange" est effectué à partir d'une fonctionnelle usuelle et d'un terme d'échange Hartree-Fock traitant uniquement des interactions d'échange de longue portée.

La séparation est réalisée à l'aide d'une fonction erreur, avec un seul paramètre libre, qui contrôle le rayon d'action des interactions de courte-portée, qui sont de leurs côtés, décrites par une fonctionnelle de la densité appropriée. Dans la recherche d'une solution alternative au problème fondamental de l'incorporation des forces de dispersion dans la méthode de la fonctionnelle de la densité, une approche perturbative rendant compte des corrélations dynamiques de longue portée est étudiée aussi bien au niveau moléculaire que dans les solides.

Pour aider la suite du développement, il sera exposé dans le prochain chapitre, une revue détaillée des idées maîtresses capables d'expliquer l'origine physique des forces de dispersion. Dans un second temps, la plupart des solutions proposées pour rendre compte des effets dispersifs dans le contexte spécifique de la DFT est présentée. De plus un retour sur les performances des fonctionnelles d'échange-corrélation approchées usuelles, tant au niveau moléculaire par l'étude de dimères de gaz rares, que pour des systèmes périodiques avec l'étude de solide de gaz rares, est donnée dans ce même chapitre, se terminant par un schéma d'intention.

Ensuite, des idées générales concernant la séparation de portée seront présentées, ainsi que deux applications directes, l'une au niveau moléculaire l'autre en condition périodique, montreront les avantages d'une décomposition de l'interaction électron-électron dans le formalisme de la DFT. Puis le formalisme RSH+MP2 sera explicité en détails, et deux applications, au niveau moléculaire, seront détaillées. Enfin des résultats préliminaires encourageants obtenus par une implémentation du schéma de calcul RSH+MP2 en conditions périodiques dans une approche en ondes-planes seront donnés, offrant de nombreuses perspectives intéressantes dans le choix de futures études.

Bibliographie

- [1] A. D. Buckingham, P. W. Fowler, and J. M. Hutson, *Chem. Rev.* **88**, 963 (1988).
- [2] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, Wiley, NY, 1996, Second edition.
- [3] J. Hernández-Trujillo and R. F. Bader, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1779 (2000).
- [4] J. Kleis and E. Schröder, *J. Chem. Phys.* **122**, 164902 (2005).
- [5] L. A. Girifalco and M. Hodak, *Phys. Rev. B* **65**, 125404 (2002).
- [6] K. Autumn et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 12252 (2002).
- [7] B. Brutschy and P. Hobza, *Chem. Rev.* **100**, 3861 (2000).
- [8] R. O. Jones and O. Gunnarson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [9] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [10] X. Wu, M. C. Vargas, S. Nayak, V. Lotrich, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **115**, 8748 (2001).
- [11] D. C. Langreth et al., *Int. J. Quantum Chem.* **101**, 599 (2005).
- [12] A. Savin, On degeneracy, near-degeneracy and density functional theory, in *Recent developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, edited by J. M. Seminario, page 327, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [13] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner, and A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).
- [14] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*, Mc Graw-Hill Inc, 1989, First edition rev.

Chapitre 1

Forces de van der Waals

Sans une compréhension fondamentale de l'origine des forces de dispersion [1, 2, 3], il est bien évidemment difficile de discuter, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'inclusion ou l'absence des effets de ces interactions dans l'étude de systèmes prototypes. C'est pourquoi la première volonté affichée de ce chapitre consiste à présenter, à partir de différents points de vue, la naissance au sein de modèles simples, des forces de van der Waals. Il est à noter que les différentes dénominations utilisées par les deux communautés s'attendant à ces phénomènes n'aident en rien dans la compréhension des phénomènes, ainsi il apparaît nécessaire de faire un tri et d'explicitier au cours de la discussion suivante ces variations sémantiques, afin d'éviter autant qu'il se peut la confusion des termes.

Il me semble qu'une somme non-exhaustive de ces différentes approches aide à se forger une vision claire quant à l'origine du phénomène de cohésion entre atomes faiblement liés. Trois d'entre elles sont relativement proches et restent conventionnelles, mais le modèle proposé par Feynman [4] se détache nettement par sa clarté et trouve un écho intéressant dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [5]. De plus, une discussion des différentes décompositions possibles de l'énergie d'interaction est donnée dans la suite en pointant leurs avantages et inconvénients. Etant donné que les courbes d'interaction entre atomes à couches électroniques saturées sont des exemples typiques pour lesquels les forces de van der Waals (vdW) sont majoritairement responsables de la liaison, il apparaît nécessaire de définir des potentiels de référence des dimères de gaz rares. Un historique de ces différentes solutions semi-empiriques est donné dans la toute dernière partie de ce chapitre, ainsi qu'une discussion sur la forme du potentiel retenu dans la suite de l'exposé.

1.1 Origines

La physique à l'origine des forces de cohésion universelles est de toute première importance, et dès l'avènement de la mécanique quantique de nombreux groupes se sont penchés sur le problème. Une petite revue historique des approches simplifiées ainsi que les premiers modèles sont présentés de manière concise dans la suite. Dans un sens très large, les interactions de van der Waals incluent différentes forces attractives qui trouvent leur origine dans les fluctuations de distributions de charge. Le premier exemple est constitué par les forces de Keesom, qui donne la dépendance de l'énergie d'interaction entre deux molécules, séparées par une distance R , et possédant des moments dipolaires permanents ($\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2$), subissant des fluctuations thermiques. L'énergie d'interaction est proportionnelle aux carrés des moments dipolaires, inversement proportionnelle à la température ainsi qu'à la puissance sixième de la distance :

$$E_{\text{Keesom}} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kT} \frac{1}{R^6}. \quad (1.1)$$

Ici apparaît donc la fameuse loi de puissance en R^{-6} et une dépendance aux carrés des moments dipolaires.

Un peu plus tard, Debye a décrit l'interaction d'une molécule possédant un dipôle dont l'orientation subit des fluctuations thermiques avec un partenaire polarisable. La polarisabilité dipolaire moyenne α tient compte des effets de polarisation électronique et de vibration du partenaire. Il obtient ainsi la formule :

$$E_{\text{Debye}} = -\mu_1^2 \alpha_2 \frac{1}{R^6}. \quad (1.2)$$

Ces mécanismes, bien présents dans les gaz réels et dans les liquides, ne parviennent pas à expliquer la cohésion de systèmes constitués de molécules et d'atomes apolaires. C'est finalement London qui va clarifier les choses et donner une expression plus générale pour l'interaction entre partenaires apolaires, pour laquelle les mécanismes de Keesom et de Debye ne peuvent être évoquées afin d'expliquer la cohésion. Ainsi dans le cas de liquides et de solides de gaz rares, qui sont constitués d'atomes quasiment sphériques et ne possédant pas de moments permanents, on a besoin d'un nouveau mécanisme expliquant la cohésion de ces systèmes.

1.1.1 Approche simplifiée : fluctuation-corrélation

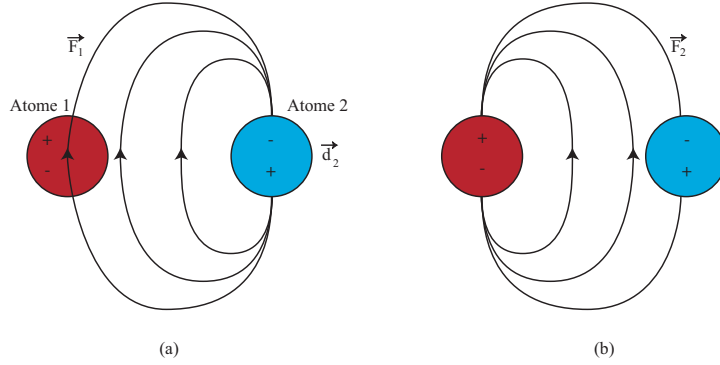


FIG. 1.1 – Illustration de l'émergence de l'attraction entre deux atomes de gaz rares.

En vertu du théorème de Gauss, la distribution de charge statique d'un atome isolé neutre et sphérique produit un champ électrique qui décroît de manière exponentielle avec la distance au noyau. L'interaction de ce champ avec la distribution de charge statique non-perturbée de l'atome partenaire, voir la figure 1.1, ne rend évidemment pas compte de la décroissance en loi de puissance de l'attraction de van der Waals entre atomes distants.

Cependant, les mouvements de "point-zéro" des électrons (ou dans une certaine mesure l'agitation thermique) peuvent créer un moment dipolaire fluctuant temporaire $\vec{d}_2$ attaché à l'atome 2. En conséquence, un champ électrique dipolaire $\vec{F}_1$ proportionnel à $-d_2 R^{-3}$, où R est la distance interatomique, agit sur l'atome 1. Celui-ci possédant une polarisabilité dipolaire α_1 répond au champ $\vec{F}_1$ par l'intermédiaire d'un moment dipolaire $\vec{d}_1$ dont l'expression simplifiée est :

$$d_1 \sim \alpha_1 F_1 = -\alpha_1 d_2 R^{-3}, \quad (1.3)$$

montrant ainsi la corrélation entre les deux moments dipolaires. En retour, cf. figure 1.1 partie (b), un champ électrique $\vec{F}_2 \sim -d_1 R^{-3} \sim \alpha_1 d_2 R^{-6}$ agit sur l'atome 2. L'énergie de ce champ interagissant avec le dipôle originel s'écrit simplement :

$$E \sim -F_2 d_2 \sim -\alpha_1 R^{-6} d_2^2. \quad (1.4)$$

Bien que $\vec{d}_2$ fluctue et donc en moyenne au cours du temps s'annule, la moyenne de son carré $\langle d_2^2 \rangle$ est quant à elle non nulle. Dans l'approximation très rudimentaire considérant l'atome 2 comme un

1.1. ORIGINES

oscillateur harmonique, la valeur de $\langle d_2^2 \rangle$ est donnée par $\langle d_2^2 \rangle \sim \hbar \omega_0 \alpha_2$, où ω_0 est une fréquence électronique d'oscillation de l'atome, et α_2 est la polarisabilité de l'atome 2. Ainsi en moyennant dans le temps, on obtient l'expression de l'énergie d'interaction suivante :

$$E_{\text{int}} = -C_6 R^{-6}, \quad (1.5)$$

où C_6 , la constante de Hamaker pour cette géométrie particulière est grossièrement donnée par :

$$C_6 \approx K \hbar \omega_0 \alpha_1 \alpha_2, \quad (1.6)$$

avec K une constante sans dimension qui n'est pas décrite dans l'approche qualitative précédente.

L'avantage de ce petit modèle est le lien direct qui peut être fait avec une approche par le calcul en configuration d'interaction (CI) [6], où les excitations simultanées des deux fragments sont intégrées dans la superposition des fonctions d'onde de forme mono-déterminante. Ainsi, on voit clairement comment la physique derrière les interactions de van der Waals est incluse dans les calculs utilisant les méthodes *ab initio* usuelles pour inclure les corrélations électroniques manquantes dans l'approximation Hartree-Fock.

1.1.2 Modèle élémentaire semi-quantitative

Une autre approche tout aussi simple, permet une modélisation un peu plus fine de la liaison de vdW. Ce modèle à deux états, présenté originellement par V. Magnasco [7] est ici repris car il permet une discussion un peu plus fine du phénomène sans plus de calcul et de connaissance fondamentale que le modèle précédent. Nous verrons qu'il se forme une liaison faible de type vdW entre deux entités chimiques possédant toutes deux leurs couches électroniques saturées, dès qu'à longue distance la répulsion de Pauli est supplantée par les forces attractives de vdW. Ces interactions de distorsion et de dispersion, que l'on peut relier aux propriétés électroniques des fragments interagissant, trouvent leurs origines dans des effets de second ordre en terme d'intégrales d'interaction de longue-portée. Par de simples arguments d'électrostatique classique des formes explicites pour ces intégrales peuvent être obtenues. De plus, dans le cas simple des dimères de gaz rares, il est possible de montrer que les interactions d'origine dispersive sont plus importantes que les contributions purement inductives.

Modèle de la liaison chimique

Dans un modèle rudimentaire [8, 9] qui consiste en une approche de Hückel, la liaison chimique entre deux atomes quelconques peut être représentée par la solution d'une équation séculaire de type 2×2 . La quantité fondamentale dans cette approche est l'intégrale de liaison β , dont la forme n'est pas explicitement donnée mais dont la dépendance au recouvrement entre les orbitales atomiques (OA) de même symétrie est supposée. Une liaison chimique peut être créée à courte portée entre atomes se recouvrant, par la superposition de leurs orbitales de valence formant des orbitales moléculaires (OM) tant que le nombre d'électrons dans les orbitales liantes est supérieur à celui des électrons placés dans les orbitales anti-liantes. Dès que ce n'est plus le cas, comme pour des dimères de gaz rares X_2 , ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn}$), où le nombre d'électrons dans les OM anti-liantes égale le nombre d'électrons dans les OM liantes, il arrive ce que l'on nomme la répulsion de Pauli entre les couches fermées, qui empêche la formation de liaison chimique au sens premier du terme. Le même phénomène se produit évidemment entre molécules dont les couches électroniques sont saturées. De plus, la répulsion de Pauli décroît exponentiellement avec la distance entre les centres de masse des deux fragments, et lorsque les deux sous-systèmes sont suffisamment éloignés, cet effet devient très faible et peut être contrebalancé par des interactions attractives qui décroissent plus lentement de manière algébrique comme R^{-n} . Dans ce

régime particulier autrement dit à longue distance, on peut dans les cas simples décrire facilement ces interactions en terme des β , qui elles-mêmes prennent des formes simples déterminées par des relations d'électrostatique élémentaires.

Modèle à 2 états

La discussion suivante est basée sur un modèle à deux états, et permet simplement d'obtenir les coefficients C_6 sans aucune évaluation d'éléments de matrice et sans utilisation d'un développement perturbatif de type Rayleigh-Schrödinger [6].

Prenons un état quantique $|\Phi\rangle$ s'écrivant comme combinaison linéaire de 2 états orthonormés, l'état initial $|\Phi_0\rangle$ et le final $|\Phi_1\rangle$:

$$|\Phi\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + c_1|\Phi_1\rangle \quad (1.7)$$

où les coefficients sont donnés par la méthode variationnelle de Ritz [10] à partir de l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} H_{00} - E & \beta \\ \beta & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (1.8)$$

Les valeurs propres correspondantes sont :

$$E_{\pm} = \frac{H_{00} + H_{11}}{2} \pm \frac{\delta}{2} \quad (1.9)$$

$$\delta = \sqrt{(H_{11} - H_{00})^2 + 4\beta^2} > 0. \quad (1.10)$$

En supposant : $0 < |\beta| \ll (H_{11} - H_{00})$, il est possible grâce à un développement limité de δ , d'exprimer sous forme approchée la plus petite racine de l'équation (1.8) :

$$E \approx H_{00} - \frac{\beta^2}{H_{11} - H_{00}}, \quad (1.11)$$

$$\Delta E = E - H_{00} \approx -\frac{\beta^2}{H_{11} - H_{00}} = -\frac{\beta^2}{\Delta\epsilon}. \quad (1.12)$$

La variation d'énergie ΔE est bien une quantité faible de second ordre en β , qui implique la transition de l'état $|\Phi_0\rangle$ vers l'état $|\Phi_1\rangle$ avec une énergie d'excitation positive $H_{11} - H_{00} = \Delta\epsilon$.

A partir de là, il est possible de donner de manière explicite les expressions des β correspondant à un type de problème, afin par exemple d'étudier le cas simple de la polarisabilité dipolaire de l'atome H, ou bien encore dans les cas d'interaction de type van der Waals, qui dépendent des propriétés électriques des molécules telles que les moments dipolaires et les polarisabilités [3]. Ces moments multipolaires peuvent être permanents quand ils persistent en absence de champ extérieur, ou induits quand ils ont pour origine l'action temporaire d'un champ extérieur et qui s'annulent à la disparition de celui-ci.

Considérons maintenant les forces intermoléculaires dans le cas le plus général. Sans compter les forces électrostatiques du premier ordre, elles sont de 2 types :

- une interaction d'induction (appelée aussi de polarisation), qui est une réponse linéaire (second ordre en énergie), et qui apparaît lorsque le champ produit par le partenaire polarise l'atome ou le groupe d'atomes.
- la dispersion, qui comme nous l'avons vu dans la sous-section précédente, naît du couplage simultané entre les dipôles induits des deux sous-systèmes. Ce terme est également un effet de second ordre en énergie.

A grande distance, les forces de dispersion sont le résultat d'attractions faibles décrites par des processus

1.1. ORIGINES

de second ordre, dont la variation en énergie est

$$\Delta E = -\frac{\beta^2}{\Delta\epsilon} < 0. \quad (1.13)$$

En revenant à la définition de la polarisabilité dipolaire, c'est-à-dire lorsqu'un atome ou une molécule se distord sous l'action d'un champ extérieur, la mesure de cette déformation, la réponse à cette sollicitation est une quantité de second ordre nommée α . Cette polarisabilité peut s'écrire, dans notre cas d'école, à partir du moment de transition μ_{01} de $|\Phi_0\rangle$ vers $|\Phi_1\rangle$ et d'une énergie d'excitation de l'état fondamental vers l'état excité $|\Phi_1\rangle$, $\Delta\epsilon_{01} = (\epsilon_1 - \epsilon_0)$, comme :

$$\alpha = \frac{2\mu_{01}^2}{\Delta\epsilon_{01}}. \quad (1.14)$$

L'interaction du dipôle induit avec un champ extérieur F est donnée par $\beta = -\mu_{01}F$, à mettre en relation avec l'expression de l'énergie pour un champ faible, équation (1.12) :

$$\Delta E = -\frac{\beta^2}{\Delta\epsilon_{01}} = -\frac{\mu_{01}^2 F^2}{\Delta\epsilon_{01}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{2\mu_{01}^2}{\Delta\epsilon_{01}} \right) F^2 = -\frac{1}{2} \alpha F^2. \quad (1.15)$$

De l'équation précédente, nous pouvons définir la polarisabilité α comme la dérivée seconde de l'énergie par rapport au champ, prise en champ nul :

$$\alpha = - \left(\frac{d^2 \Delta E}{dF^2} \right)_{F=0}. \quad (1.16)$$

Tandis que les polarisabilités atomiques sont isotropes, il est évident que la polarisabilité dans le cas d'une molécule est anisotrope, répondant différemment dans les directions privilégiées par le champ. De manière générale, la polarisabilité peut être définie comme un tenseur avec des composantes non-nulles dépendantes de la symétrie propre du système étudié.

Dans ce modèle à deux états, la variation d'énergie associée au terme d'induction est donnée par l'identification des quantités $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_{01}^A$, qui correspondent à une simple excitation dans le sous-système A due à la présence du champ créé par le partenaire B , et par le terme $\beta^2 = |\mu_{01}^A|^2 |F^B|^2$ avec μ_{01}^A le dipôle en A induit par le champ de B . Il est à noter que le terme symétrique, où les indices A sont remplacés par B et inversement, est à prendre en compte pour obtenir la contribution totale. Dans le cas dispersif, au second ordre, des excitations simultanées dans les sous-systèmes sont mises en jeu, ce qui donne $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_{01}^A + \Delta\epsilon_{01}^B$. A partir de là, il est possible de formuler la variation d'énergie provenant par exemple d'un effet dispersif entre atomes, grâce aux calculs élémentaires d'électrostatique se rapportant aux moments dipolaires en coordonnées sphériques dans l'approximation dipolaire. Dans le cas d'interaction atome-atome, les dipôles induits sont isotropes et il vient :

$$|F^B|^2 = \frac{6|\mu_{01}^B|^2}{R^6}, \quad (1.17)$$

ce qui remis dans l'équation (1.15) donne :

$$\Delta E = -\frac{6}{R^6} \frac{|\mu_{01}^A|^2 |\mu_{01}^B|^2}{\Delta\epsilon_{01}^A + \Delta\epsilon_{01}^B} = -\frac{6}{R^6} \frac{1}{4} \alpha_{01}^A \alpha_{01}^B \frac{\Delta\epsilon_{01}^A \Delta\epsilon_{01}^B}{\Delta\epsilon_{01}^A + \Delta\epsilon_{01}^B}. \quad (1.18)$$

C'est la formule de London pour la dispersion [11, 12] donnée dans l'approximation de Slater-Kirkwood [13].

1.1.3 Formulation par la théorie des perturbations

Au second ordre de la théorie de perturbation de Rayleigh-Schrödinger (voir Appendice A) et utilisant l'approximation dipolaire pour le potentiel d'interaction entre deux sous-systèmes sans recouvrement, distants de R , l'énergie associée aux forces de dispersion selon London [11, 12] s'écrit comme :

$$E_{\text{London}} = - \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_\alpha | a \rangle T_{\alpha\beta} \langle b | \hat{\mu}_\beta | 0 \rangle \langle 0 | \hat{\mu}_\gamma | a \rangle T_{\gamma\delta} \langle b | \hat{\mu}_\delta | 0 \rangle}{E_{0a} + E_{0b}}, \quad (1.19)$$

avec des états excités $|a\rangle$ et $|b\rangle$ des deux partenaires, les énergies d'excitation E_{0a} et E_{0b} , et $T_{\alpha\beta} = R^{-5}(3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta})$, le tenseur cartésien de l'interaction dipôle-dipôle.

En faisant appel à la transformation intégrale (A.43), l'expression perturbative peut être écrite sous une forme séparable,

$$E_{\text{London}} = - \frac{2}{\pi} \int d\omega \left[\sum_{a \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_\alpha | a \rangle \langle a | \hat{\mu}_\beta | 0 \rangle \omega}{E_{0a}^2 + \omega^2} \right] T_{\beta\gamma} \left[\sum_{b \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_\gamma | b \rangle \langle b | \hat{\mu}_\delta | 0 \rangle \omega}{E_{0b}^2 + \omega^2} \right] T_{\delta\alpha}, \quad (1.20)$$

avec pour les termes entre crochets, $(1/2)\alpha^A(i\omega)$, et $(1/2)\alpha^B(i\omega)$ respectivement. Ce sont les composantes du tenseur de polarisabilité dipolaire dépendante de la fréquence pour les sous-systèmes A et B prises à une fréquence imaginaire $i\omega$,

$$E_{\text{London}} = - \frac{2}{\pi} \int d\omega \alpha_{\alpha\beta}^A(i\omega) T_{\beta\gamma} \alpha_{\gamma\delta}^B(i\omega) T_{\delta\alpha}, \quad (1.21)$$

mettant ainsi en évidence la relation entre la polarisabilité dynamique des espèces en interaction et les forces de dispersion. C'est la relation de Casimir-Polder.

En s'intéressant à la partie sphérique de l'interaction, c'est-à-dire en considérant les polarisabilités moyennes, $\alpha_{\alpha\beta}^A = \delta_{\alpha\beta} \alpha^A$, l'expression de l'énergie de dispersion se simplifie davantage. Utilisant la relation $\sum_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} = 6/R^6$ nous arrivons au résultat,

$$E_{\text{London}} = - \frac{3}{\pi} \frac{1}{R^6} \int d\omega \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) = - \frac{C_6}{R^6}, \quad (1.22)$$

cette relation étant exacte pour le coefficient de dispersion, C_6 . Il peut donc être, en principe, déterminé à partir des fonctions spectrales (forces d'oscillateur et énergies d'excitation) des monomères. Nous retrouvons ici l'explication du terme de "force de dispersion" car ces mêmes fonctions sont à l'origine du phénomène de dispersion des indices de réfraction dans les solides. Toutefois, la détermination précise de la fonction spectrale est souvent laborieuse voire impossible, d'où la nécessité de relier les coefficients de dispersion à des grandeurs plus simples, et plus facilement accessibles.

La constante C_6 peut être reliée, d'une manière approximative, aux polarisabilités des systèmes en interaction. En utilisant la relation

$$\frac{1}{E_{0a} + E_{0b}} = \frac{\epsilon_A \epsilon_B (1 + \Delta)}{(\epsilon_A + \epsilon_B) E_{0a} E_{0b}}, \quad (1.23)$$

avec

$$\Delta = \frac{(\epsilon_A^{-1} + \epsilon_B^{-1}) - (E_{0a}^{-1} + E_{0b}^{-1})}{E_{0a}^{-1} + E_{0b}^{-1}}, \quad (1.24)$$

et en négligeant Δ , nous arrivons à l'équation :

$$E_{\text{London}} \approx - \frac{1}{4} \frac{\epsilon_A \epsilon_B}{\epsilon_A + \epsilon_B} \alpha_{\alpha\gamma}^A(0) T_{\alpha\beta} \alpha_{\beta\delta}^B(0) T_{\gamma\delta}, \quad (1.25)$$

1.1. ORIGINES

d'où

$$C_6^{\text{London}} = \frac{1}{4} \alpha^A \alpha^B \frac{\epsilon_A \epsilon_B}{\epsilon_A + \epsilon_B}. \quad (1.26)$$

En utilisant une approche variation-perturbation, Kirkwood a réussi à écrire le coefficient de dispersion en terme de l'opérateur :

$$\hat{\mu}^2 = \sum_{\alpha} \sum_{ij} \hat{r}_{\alpha}(i) \hat{r}_{\alpha}(j), \quad (1.27)$$

comme

$$C_6^K = \frac{4}{9} \frac{\langle \mu^2 \rangle_A^2 \langle \mu^2 \rangle_B^2}{N_A \langle \mu^2 \rangle_B + N_B \langle \mu^2 \rangle_A}, \quad (1.28)$$

où N_A et N_B sont les nombres d'électrons dans les deux systèmes. Notons, que la quantité $\langle \Psi | \mu^2 | \Psi \rangle$ est également reliée à la fonction spectrale, par une règle de sommation. Slater et Kirkwood [13] ont aussi exploité la relation entre $\langle \Psi | \mu^2 | \Psi \rangle$ et la polarisabilité : $\alpha = 4 \langle \mu^2 \rangle^2 / (9N)$, afin d'obtenir après substitution l'expression bien connue :

$$C_6^{\text{SK}} = \frac{3}{2} \frac{\alpha^A \alpha^B}{\sqrt{\alpha^A / N_A} + \sqrt{\alpha^B / N_B}} \quad (1.29)$$

La détermination de ces coefficients [14, 15] est faite soit à partir des données expérimentales, soit à partir des calculs *ab initio* des composantes élémentaires prises séparément [16, 17]. De plus, des approximations utiles permettent la combinaison de ces coefficients [18] lorsque les partenaires ne sont pas de même nature et donnent donc un moyen de reconstruire les paramètres adéquats.

L'expression de l'interaction de dispersion ne fait pas intervenir inévitablement des développements multipolaires. Plusieurs auteurs ont proposé des théories qui s'affranchissent de cette approximation, comme Zaremba et Kohn [19] dans le cas particulier d'un atome interagissant avec une surface, ainsi que par Longuet-Higgins [20], Peinel [21] et McWeeny [22]. En appendice, voir l'annexe A, comme application de la théorie de Rayleigh-Schrödinger, il est donné la dérivation de la formule de Casimir-Polder généralisée. Ainsi nous voyons toute l'importance que revêt la fonction de réponse (la polarisabilité) et pour une bonne description des forces de vdW, il est nécessaire d'obtenir une bonne description de cette fonction. D'un point de vue pratique, nous pouvons noter que cette approche permet la détermination des coefficients C_n [17, 23], moyennant des approximations dans l'expression de la polarisabilité dipolaire et multipolaire de systèmes simples. En comparaison, avec les approches à N -corps, la décomposition des contributions (corrélation, réponse) n'est possible que dans ces dernières.

Il faut noter que la description par la théorie des champs de l'effet Casimir en terme de l'énergie des fluctuations électromagnétiques de point-zéro laisse implicite le rôle joué par les électrons. Dans l'analyse de London, ce sont les électrons qui fluctuent et les photons ne sont pas introduits dans la discussion. Mais la base commune reste la notion de fluctuation qui n'est pas un concept facilement compréhensible. L'approche suivante donnée par Feynman évite ces considérations.

1.1.4 Modèle de Feynman

Une interprétation totalement différente et qui s'affranchit de la notion de fluctuation quantique a été proposée par Feynman dans son incontournable article sur le théorème des forces électrostatiques [4]. Une petite phrase à la fin de sa démonstration explique qu'il est possible d'écrire les forces de dispersion par des interactions de déformation des distributions électroniques sans faire référence explicitement aux fluctuations quantiques. La citation de cette conjecture est ainsi :

The Schrödinger perturbation theory for two interacting atoms at a separation R , large compared to the radii of the atoms, leads to the result that the charge distribution of each is

distorted from the central symmetry, a dipole moment of order $1/R^7$ being induced in each atom. The negative charge distribution of each atom has its center of gravity moved slightly toward the other. It is not the interaction of these dipoles which leads to the van der Waals' force, but rather the attraction of each nucleus for the distorted charge distribution of its own electrons that gives the attractive $1/R^7$ force.

Il a fallu attendre les travaux de Hirshfelder et Eliason [24], pour prouver cette assertion pour un couple d'atomes de symétrie sphérique. Contrairement au cas du calcul de l'énergie nécessitant un développement de la fonction d'onde au premier ordre, pour deux atomes d'hydrogène, le calcul de la fonction d'onde perturbée a besoin d'être poussé au second ordre. La principale contribution à la déformation de la densité électronique provient du terme de second ordre dipôle-dipôle et dipôle-quadrupôle dans le développement perturbatif. L'application du théorème de Hellmann-Feynman à la densité de charge obtenue à partir d'un calcul de type perturbatif donne des coefficients C_6 en très bon accord avec les valeurs exactes à partir de la formule donnant les forces de dispersion :

$$F_{\text{disp}} = -\frac{\partial E_{\text{disp}}}{\partial R} = -6C_6R^{-7} - 8C_8R^{-9} - \dots \quad (1.30)$$

La généralisation aux cas de sous-systèmes non-sphériques [25], a soulevé un pseudo-paradoxe présent dans le cas précédent. Tandis que l'énergie de dispersion peut être calculée à partir de la fonction de réponse linéaire de la densité de charge, l'application du théorème de Hellmann-Feynman nécessite la connaissance de la correction de second ordre de la fonction d'onde, autrement dit il faudrait écrire les effets non-linéaires associés aux hyperpolarisabilités. Mais en fait, si nous écrivons la relation entre les réponses linéaires et non-linéaires [25] : cette dernière est juste la dérivée par rapport aux coordonnées nucléaires de la polarisabilité. Enfin plus récemment, Allen et Tozer [5] ont montré que l'inclusion des forces de dispersion par le biais de cette interprétation est possible dans le potentiel de corrélation du formalisme Kohn-Sham.

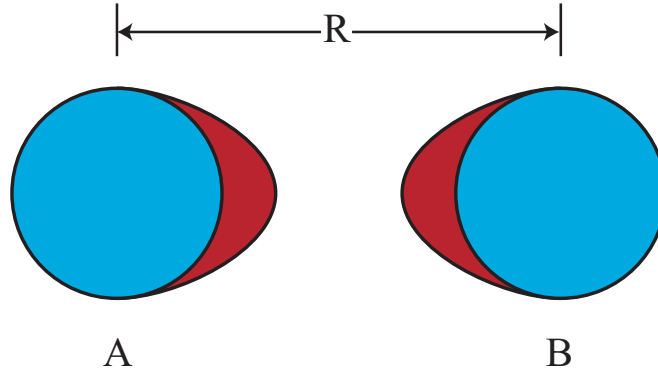


FIG. 1.2 – Effet, dans l'approche de Feynman, des forces de vdW entre deux atomes à couches électroniques saturées.

1.2 Energie d'interaction

Tous les modèles présentés précédemment doivent être pris pour ce qu'ils sont : de simples outils conceptuels, qui à partir d'expressions mathématiques plus ou moins approchées, permettent la compréhension de la physique qui se cache derrière les forces de dispersion. Il semble important de rappeler qu'une solution exacte ou quasi-exacte de l'équation de Schrödinger inclut la totalité de ces effets à longues distances, et qu'en aucun cas les expressions de la première partie de ce chapitre décrivent des effets qui ne seraient pas inclus dans un hamiltonien moléculaire habituel. Les problèmes apparaissent uni-

quement lorsque des approximations sont faites, c'est-à-dire lorsque se pose le problème de l'inclusion ou la non-inclusion des effets de corrélations dynamiques de longue portée dans le modèle utilisé. De plus, suivant l'approche utilisée, il est parfois possible d'obtenir des décompositions simples des énergies d'interaction, ou au contraire très délicates. Deux stratégies sont alors envisageables.

1.2.1 Approche du type "supermolécule"

L'approche du type "supermolécule" [26, 27] correspond à une écriture simple de l'énergie d'interaction, comme la différence d'énergie entre le complexe E_{AB} et l'énergie de ces deux monomères pris séparément :

$$\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B. \quad (1.31)$$

Même si ce schéma de calcul a l'avantage d'être très général, tout de suite, on voit apparaître le premier piège de ce type de calcul, puisqu'on fait une différence d'énergies qui peuvent être de grands nombres. La convergence des énergies va donc être un facteur important dans la précision du calcul. Elle présente aussi l'avantage de ne pas dépendre de l'intensité de l'interaction, mais en revanche, il est impossible de l'interpréter en terme des propriétés des monomères. Enfin, même si c'est la méthode la plus communément usitée, en pratique du fait de l'incomplétude de la base, elle souffre largement des effets de superposition de base [28]. Nous y reviendrons plus tard dans la suite de l'exposé, mais il est facile de comprendre que l'on abaisse de manière artificielle l'énergie des monomères (on améliore sa description) dans le calcul du dimère car le monomère profite des éléments de base de son partenaire. A l'heure actuelle, aucune méthode ne s'affranchit de ce défaut totalement, l'approche de Boys et Bernardi restant la plus utile [29]. Il est clair que dans cette approche, une compensation d'erreurs se produit de manière favorable dans la plupart des cas, entre les erreurs faites par la méthode de calcul sur les énergies totales et de la précision du potentiel. Mais les tests faits en comparaison des approches perturbatives, qui sont le sujet du paragraphe 1.2.3, montre que l'applicabilité de cette approche est pleinement justifiée.

1.2.2 Décomposition de l'énergie d'interaction

Il me semble également intéressant de présenter l'analyse de Bickelhaupt et Baerends [30] qui dans le formalisme particulier de Kohn-Sham [31] (KS), ont donné une décomposition de l'énergie d'interaction. Il apparaît dans leur développement trois étapes successives :

- on apporte les distributions de charge des fragments non-perturbés de l'infini vers leurs positions finales, autrement dit dans la configuration d'interaction, donnant ainsi naissance à une densité qui s'écrit comme la somme des densités des deux fragments, $n_1 + n_2$. L'énergie que coûte ce changement est évidemment d'ordre électrostatique, et est donnée par le terme classique d'interaction électrostatique entre fragments qui a le plus souvent un effet stabilisant.
- dans un second temps, cette distribution de charge $n_1 + n_2$ est uniquement astreinte à relaxer en rendant compte du principe de Pauli. Il se forme alors un produit anti-symétrisé des fonctions d'onde des deux fragments, qui donne lieu à une variation d'énergie toujours négative, dénommé habituellement répulsion de Pauli (ou encore répulsion d'échange, répulsion cinétique, ou bien répulsion de recouvrement).
- enfin, on laisse relaxer le complexe dans son état de plus basse énergie.

La seconde étape contient les effets les plus importants, lorsque la densité de charge se réorganise pour satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. Il est alors possible de distinguer à l'intérieur même de cette contribution, les effets du potentiel et de l'énergie cinétique.

Une légère variante de cette décomposition, a été proposée, aussi dans le cadre de la DFT, dans les travaux de Cybulsky *et al.* [32, 33] qui pointent de manière précise, le rôle fondamental joué par l'énergie de Heitler-London (HL) dans le processus. On peut en effet écrire, à la suite de l'équation (1.31) l'énergie

d'interaction comme :

$$\Delta E = \Delta E_{HL} + \Delta E^{def} \quad (1.32)$$

où ΔE^{def} n'est autre que l'énergie de déformation. De plus, nous pouvons séparer la partie ΔE_{HL} en deux contributions, l'une purement électrostatique (regroupant l'attraction croisée entre noyaux d'un partenaire et les électrons de l'autre sous-système, la répulsion coulombienne entre électrons et la répulsion entre les noyaux), et l'autre comme la contribution à l'échange intermoléculaire. Une décomposition à l'intérieur même des contributions de déformation et d'échange, permet une identification de l'origine des problèmes rencontrés par une approche en supermolécule dans les calculs de type KS.

1.2.3 Approche SAPT

Comme nous l'avons déjà mentionné les interactions de van der Waals ne sont clairement distinctes des autres types d'interaction qu'à longues distances. Dans la région intermédiaire, qui inclut la région du minimum, il est particulièrement difficile de décomposer de manière univoque l'énergie totale d'interaction en différentes contributions. De plus, cette décomposition dépend fortement du schéma de calcul utilisé : approche purement *ab initio* ou calcul par la fonctionnelle de la densité pour ne citer que ces deux exemples. Les calculs basés sur l'approche de type "supermolécule" peuvent être analysés *a posteriori* par une séparation en différentes composantes énergétiques initiée par Morokuma [34]. En théorie perturbative, on évalue par morceaux les différentes contributions, telles que l'électrostatique, l'induction, la dispersion. Dans l'approche SAPT (Symmetry Adapted Perturbation Theory) [35] chacune des composantes précédentes inclut une correction d'échange afin de rendre compte de la nature anti-symétrique de la fonction d'onde composite du complexe formé. Elle a été développée à partir du constat que l'approximation de polarisation, voir l'Annexe A, est un développement en série qui diverge, la fonction d'onde ne satisfaisant pas le principe d'antisymétrie.

Nous pouvons facilement discuter [35] le problème posé par l'antisymétrie, en regardant l'effet-tunnel (encore appelé échange) présent entre un atome d'hydrogène A et un proton B distant de R . La fonction d'onde non-perturbée est évidemment l'orbitale hydrogénoïde $1s_A$ localisée sur le proton A , $\Phi_0 = 1s_A$. La solution exacte doit être symétrique par rapport à la réflexion dans le plan perpendiculaire à l'axe internucléaire et passant par le point médian, et à longue distance la forme correcte doit être : $\Psi \sim 1s_A + 1s_B$. Clairement Φ_0 n'est pas une bonne approximation de Ψ . La composante $1s_B$, dont l'origine se trouve dans le terme d'interaction, est aussi importante que la fonction d'onde non-perturbée. Ainsi une des premières conditions de l'utilisation du développement perturbatif n'est pas vérifiée : considérer le potentiel d'interaction comme une petite perturbation est difficilement acceptable. En fait l'action du potentiel d'interaction est double : à longue portée d'abord, il polarise le nuage électronique à proximité de A . Ce petit effet disparaît rapidement en R^{-2} pour R suffisamment grand. Mais la plus grande partie négative du potentiel qui se trouve à proximité de B a un autre effet. Il autorise le passage par effet-tunnel de l'électron du puits de potentiel situé en A vers celui placé en B . La composante $1s_B$ de la solution exacte n'est que le résultat de cet effet. L'approximation de polarisation peut rendre compte de cet effet, mais seulement à partir d'ordres de perturbation élevés, car toute fonction d'onde de polarisation sera localisée en A , et décroît exponentiellement avec la distance. Dans le cas de deux atomes d'hydrogène, la situation est identique, on a un échange entre les deux électrons, par effet-tunnel simultané, un électron passant dans le puits du partenaire et vice-versa. La généralisation à N électrons est évidente, et pour résoudre ce problème, l'idée d'imposer une antisymétrisation de la fonction d'onde non-perturbée a donné naissance à l'approche SAPT.

Cette approche est en quelque sorte une théorie de double perturbation : l'une concerne le potentiel intermoléculaire, l'autre traite du potentiel de corrélation intra-moléculaire. Elle a l'avantage de remédier aux deux défauts principaux de l'approche de London : d'abord on ne fait pas de développement multipolaire (théorie de polarisation) et on ne néglige pas l'effet de recouvrement. Enfin, on tient compte des effets d'échange par effet tunnel des électrons entre les deux sous-systèmes. Même si elle présente de

nombreux avantages, concrètement cette méthode reste coûteuse en temps de calculs, et contrairement à l'approche en supermolécule reste limitée à l'étude de systèmes peu étendus.

Pour faire le lien avec le chapitre 2, il est bon de rappeler quelques conclusions générales. D'un point de vue purement théorique, si nous considérons la théorie exacte de la fonctionnelle de la densité [36], les forces de dispersion sont prises en compte, cela est vrai dans la mesure où nous avons une théorie qui n'est qu'une autre manière de résoudre l'équation de Schrödinger. A l'opposé, en pratique, cet état de fait doit être pris avec précaution. Du fait de la construction d'un hypothétique système sans interaction qui possède la même densité que le système physique, et surtout le passage par la création d'un potentiel mono-électronique à partir de la fonctionnelle d'échange-corrélation inconnue, et par conséquent toujours approchée, il n'est pas garanti que l'approximation faite contienne les effets subtils nécessaires à la bonne description des forces de dispersion. Comme nous le verrons plus loin (cf. chapitre 2), les fonctionnelles de la densité actuelles montrent leurs limites, dans le cas si particulier du traitement des forces de van der Waals. L'exemple typique sur lequel il est le plus facile de travailler est le dimère d'atomes de gaz-rares.

1.3 Prototype d'étude : potentiels d'interaction des gaz rares

Malgré leur relative simplicité dans la nature même de leur structure électronique (couches externes saturées), les atomes de gaz rares He, Ne, Ar, Kr, Xe, et Rn, ou plus encore la description de l'interaction entre ces atomes est l'un des grands challenges de la chimie quantique. De nombreuses études purement *ab initio* sont extrêmement performantes, voir [37, 38, 39] pour une liste non-exhaustive des résultats les plus précis obtenus à ce jour pour les systèmes d'homo-dimères. Ces résultats peuvent être tellement précis que Aziz [40] recommande l'usage de valeurs spectroscopiques obtenues par des calculs *ab initio* dans le cas du dimère He₂ comme outils de calibration des mesures expérimentales.

1.3.1 Motivation

L'idée de traiter les atomes de gaz rares en interaction trouve son origine dans le simple fait que seules les forces de dispersion sont à l'origine de la cohésion de dimères, aucun autre effet ne peut en être responsable.

1.3.2 Choix du potentiel de référence

Comme la courbe d'interaction entre atomes de gaz rares constitue un vrai prototype d'étude et qu'il existe des données fiables aussi bien expérimentales que théoriques, toute nouvelle méthode ou approximation qui se prévaut de décrire correctement les effets de corrélation de longue portée, se doit de passer avec succès le difficile test que constitue la description de la courbe de dissociation de deux atomes de gaz rares.

Evidemment, lorsque l'on pense potentiel d'interaction entre atomes de gaz rares, on se doit de faire référence aux potentiels de Lennard-Jones. C'est la forme la plus simple de ce type de potentiel ne rendant compte que du terme d'interaction dipôle induit-dipôle induit :

$$U_{LJ}(R) = \left[4\epsilon \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (1.33)$$

et donnant un mur de répulsion avec une forme algébrique. ce potentiel est gouverné par deux para-

mètres, ϵ donnant la profondeur de puits, et σ relié à la distance d'équilibre R_m , ce qui le rend très facile d'utilisation.

Dans la jungle des références, de nombreux potentiels semi-empiriques servent à décrire les dimères de gaz rares, mais la principale contribution résulte du travail de Aziz et collaborateurs [41, 42, 43, 44, 45, 46] pour les potentiels He_2 , Ne_2 , Ar_2 et Kr_2 principalement. Ces potentiels d'interaction sont construits majoritairement sur un nombre restreint de paramètres : ils définissent le mur de répulsion, le plus souvent donné sous une forme exponentielle avec l'approximation de Born-Mayer $A \exp(-bR)$ ou bien en rajoutant un terme de second ordre pour rendre le potentiel plus dur : $A \exp(-\alpha R + \beta R^2)$ dans la région fortement répulsive, c'est-à-dire dans la région des très petites séparations. Ces paramètres peuvent être déterminés soit par une interpolation sur des données expérimentales, soit sur des potentiels *ab initio*.

Ensuite une fonction de "damping" [47, 48] est introduite afin d'éviter la divergence des termes du développement multipolaire $\sum_{n=3}^{\infty} C_{2n} R^{-2n}$. Ces fonctions dépendent des ordres associés, et peuvent prendre différentes formes, mais de manière générale la partie attractive du potentiel tronquée à l'ordre $2N$ s'écrit comme :

$$U_{\text{disp}} = - \sum_{n=3}^N f_{2n}(bR) \frac{C_{2n}}{R^{2n}}. \quad (1.34)$$

La forme de $f_{2n}(x)$ peut être assez différente, mais l'approche de Tang [48, 49] utilise :

$$f_{2n}(x) = 1 - \exp(-x) \sum_{k=0}^n \frac{x^k}{k} = 1 - \frac{\Gamma(2n+1, x)}{2n}, \quad (1.35)$$

où $\Gamma(2n+1, x)$ est la fonction gamma incomplète [50].

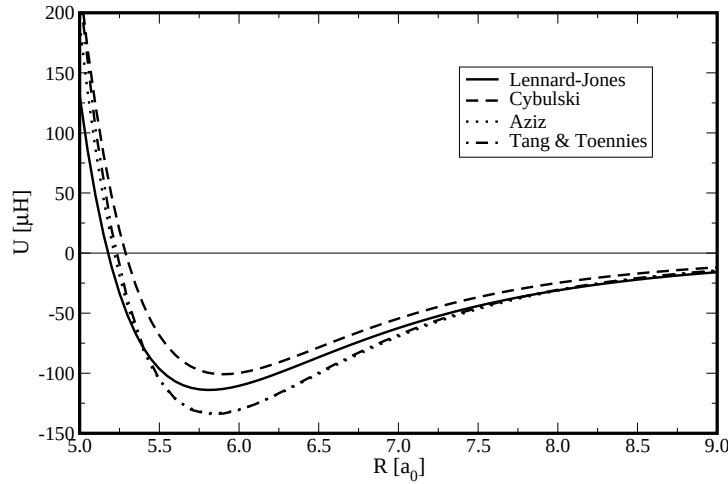


FIG. 1.3 – Différences entre les potentiels semi-empiriques donnés dans la littérature dans le cas du système Ne_2 , influence des contributions d'ordre supérieur en comparaison du cas LJ simple. Les paramètres des courbes sont tirées de la référence [2] pour le potentiel Lennard-Jones, de la référence [17] pour le potentiel de Cybulski, de la référence [42] pour le potentiel d'Aziz et enfin de la référence [49] pour le potentiel de Tang & Toennies.

Habituellement, la série est tronquée à l'ordre $N = 6$ car au-delà la convergence est bien plus lente. Par exemple, en s'intéressant aux différents potentiels disponibles pour le dimère de néon, voir la figure 1.3, nous faisons très nettement apparaître les limites du modèle simpliste de Lennard-Jones (LJ) qui ne rend compte que du terme C_6/R^6 . Il est en comparaison du modèle d'Aziz pas assez liant d'une part, il est donc nécessaire de tenir compte des ordres plus élevés, et d'autre part il n'est pas assez répulsif.

1.3. PROTOTYPE D'ÉTUDE : POTENTIELS D'INTERACTION DES GAZ RARES

Une autre distinction entre les modèles réside dans le choix de l'origine des coefficients de dispersion. Aziz préconise l'utilisation des données expérimentales tandis que Tang [48, 49] se sert de valeurs déterminées par des méthodes *ab initio*. Toutes ces variations mènent à des potentiels légèrement différents et il devient très difficile d'observer les infimes changements produits. C'est particulièrement vrai pour les systèmes lourds du type Ne_2 , Ar_2 et Kr_2 . Nous pouvons considérer le cas du dimère d'hélium comme vraiment particulier : en effet des calculs théoriques de très haut niveau, du type SAPT [51] voire Monte-Carlo quantique (QMC) [52], permettent une définition très précise du potentiel d'interaction de He_2 . La prise en compte des effets de retardation est même possible, et aboutit à des prédictions de grandeurs aussi bien microscopiques que macroscopiques des plus précises [46].

Comme alternative à ces propositions, il faut, de plus, noter le travail de Ogilvie [53, 54], qui à partir d'une forme en $U(z)$ où $z = 2(R - R_m)/(R + R_m)$ exprime le potentiel sous une forme réduite :

$$U(z) = c_0 z^2 \left(1 + \sum_{i=1}^N c_i z^i \right). \quad (1.36)$$

Il a été montré que les coefficients c_i peuvent être reliés par des moyennes sur des expressions analytiques aux données spectroscopiques, en particulier les énergies des états vibrationnels, donnant une manière de les évaluer à partir des données expérimentales. Enfin, il faut noter que ces travaux présentent une tentative d'uniformisation de la forme du potentiel pour les homo-dimères. En particulier, ils proposent une forme analytique du potentiel valable pour les cinq premiers homo-dimères, où seule apparaît la profondeur du puits de potentiel associé à chacun des dimères. Et c'est dans ce sens que la proposition de Tang et Toennies [49] est la plus intéressante. Ils donnent une forme analytique simple du potentiel, l'appliquent identiquement à tous les dimères de gaz rares, ce qui autorise finalement une discussion en terme de variables réduites présentant ainsi l'avantage d'une certaine universalité entre les différentes courbes. Cette homogénéité nous permettra dans la suite de comparer la précision de différentes approches par simple analyse de variables réduites. De plus il est à noter qu'en utilisant des règles de combinaison simples nous sommes en mesure de construire les potentiels associés aux hétéro-dimères.

1.3.3 Potentiels de Tang et Toennies

Il semble tout d'abord important de redonner la forme exacte des potentiels d'interaction qui serviront de courbes de référence dans toute la suite de cet exposé. Cette forme universelle reprend pour la partie répulsive l'approximation de Born-Mayer, quant à la contribution attractive, elle est donnée par un développement en série usuel augmenté par une fonction de "damping". On obtient donc la forme :

$$U(R) = A \exp(-bR) - \sum_{n=3}^N f_{2n}(bR) \frac{C_{2n}}{R^{2n}}, \quad (1.37)$$

où $f_{2n}(x)$ est donnée par l'équation (1.35). Comme les coefficients C_{2n} sont obtenus précisément par des prédictions théoriques, pour les systèmes de gaz rares, nous pouvons considérer que l'équation (1.37) ne dépend que des deux paramètres définissant le mur de répulsion, A et b . En combinant les "meilleures" données expérimentales et théoriques concernant la distance d'équilibre R_{ref} , la profondeur du puits U_{ref} , ainsi que les coefficients de dispersion C_{2n} on arrive à la construction de potentiels définis par les données du tableau 1.1 pour les homo-dimères et du tableau 1.2 pour les hétéro-dimères.

Système	R_{ref}	U_{ref}	C_6	C_8	C_{10}	A	b	σ_{ref}	ω_{ref}
He-He	5.62	34.8	1.461	14.11	183.6	41.96	2.523	0.894	34.3
Ne-Ne	5.84	134	6.383	90.34	1536	199.5	2.458	0.896	29.4
Ar-Ar	7.10	454	64.30	1623	49060	748.3	2.031	0.897	32.1
Kr-Kr	7.58	638	129.6	4187	155 500	832.4	1.865	0.896	24.5
Xe-Xe	8.25	896	285.9	12810	619 800	951.8	1.681	0.895	21.1

TAB. 1.1 – Compilation des paramètres définissant les homo-dimères He_2 , Ne_2 , Ar_2 et Kr_2 , Xe_2 pris de la référence [49], en unités atomiques sauf pour U_{ref} en μH et ω_{ref} en cm^{-1} .

Système	R_{ref}	U_{ref}	C_6	C_8	C_{10}	A	b	σ_{ref}	ω_{ref}
He-Ne	5.76	66.0	3.029	36.18	545.1	98.02	2.496	0.895	36.1
He-Ar	6.61	93.7	9.538	167.5	3701	124.3	2.153	0.895	36.0
He-Kr	6.98	99.6	13.40	280.0	7257	118.9	2.025	0.895	33.7
Ne-Ar	6.57	211	19.50	390.1	9335	321.6	2.185	0.896	28.7
Ne-Kr	6.89	224	27.30	638.1	17660	276.0	2.047	0.895	25.3
Ar-Kr	7.35	531	91.13	2617	88260	768.7	1.940	0.896	28.6

TAB. 1.2 – Compilation des paramètres définissant les hétéro-dimères He-Ne , He-Ar , He-Kr , Ne-Ar , Ne-Kr , Ar-Kr , pris de la référence [49], en unités atomiques sauf pour U_{ref} en μH et ω_{ref} en cm^{-1} .

Une manière très intéressante d'étudier la forme des potentiels est donnée par le passage en coordonnées réduites. Ainsi en écrivant $\xi = R/R_{\text{ref}}$ et $\epsilon(R/R_{\text{ref}}) = U(R)/U_{\text{ref}}$, il vient la définition suivante en fonction des paramètres réduits :

$$\epsilon(\xi) = A^* \exp(-b^* \xi) - \sum_{n=3}^5 \left[1 - \exp(-b^* \xi) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(b^* \xi)^k}{k!} \right] \frac{C_{2n}^*}{\xi^{2n}}, \quad (1.38)$$

avec comme les substitutions :

$$A^* = \frac{A}{U_{\text{ref}}} \quad (1.39)$$

$$b^* = b R_{\text{ref}} \quad (1.40)$$

$$C_{2n}^* = \frac{C_{2n}}{U_{\text{ref}} (R_{\text{ref}})^{2n}}. \quad (1.41)$$

Ainsi définis, les potentiels sont remis à une échelle identique qui permet la vérification de la loi des états correspondants, autrement ils sont totalement superposables, comme cela se vérifie dans la figure 1.4. Une autre caractéristique des potentiels doit être discutée : le rayon des sphères dures, σ , qui donne finalement la mesure de la répulsivité du potentiel. Nous lui donnerons dans toute la suite, la définition suivante : c'est le point tel que $\epsilon(\sigma) = 0$. Enfin nous pourrons aussi faire référence à la valeur de la fréquence de vibration à l'équilibre réduite : ω donnée par $\omega = \omega_m/\omega_{\text{ref}}$ où ω_m est la fréquence de vibration harmonique du puits de potentiel.

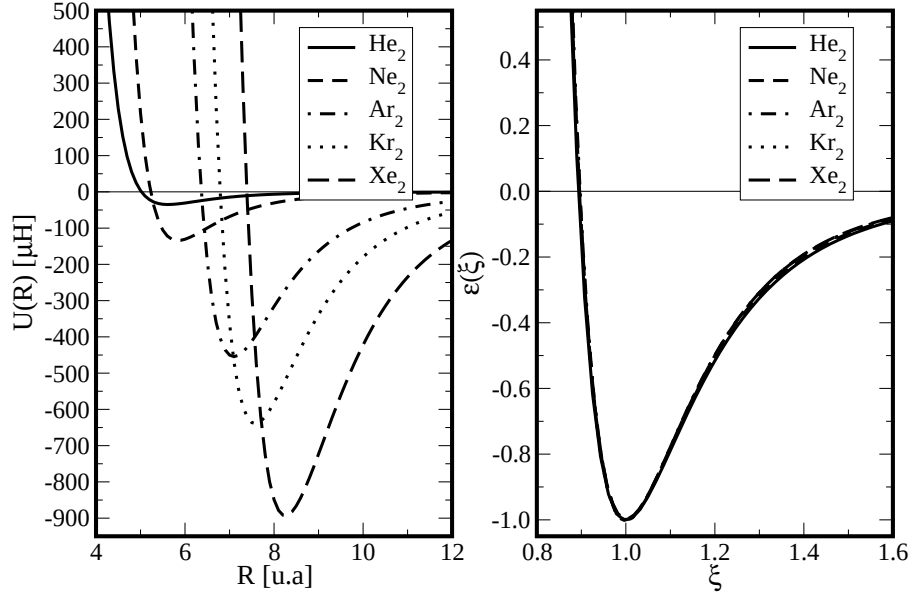


FIG. 1.4 – Universalité du potentiel de Tang et Toennies dans sa formulation réduite pour les homodimères.

En conséquence, dans toute la suite, nous pourrons nous référer à ces courbes, ce qui facilitera les comparaisons entre les différentes approches, nous pourrons ainsi parler en pourcentages d'erreurs et de déviations quant aux valeurs calculées sur les dimères de gaz rares, en utilisant les variables réduites d'équilibre $\epsilon_m = U(R_m)/U_{\text{ref}}$, $\xi_m = R_m/R_{\text{ref}}$, σ et ω .

Bibliographie

- [1] P. Claverie, *Intermolecular Interaction : From Diatomics to Biopolymers*, Wiley, NY, 1978.
- [2] M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, and G. E. Maitland, *The Forces Between molecules*, Oxford Science Publications, 1986.
- [3] A. J. Stone, *The theory of intermolecular forces*, Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [4] R. P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [5] M. J. Allen and D. J. Tozer, J. Chem. Phys. **117**, 11113 (2002).
- [6] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*, Mc Graw-Hill Inc, 1989, First edition rev.
- [7] V. Magnasco, Chem. Phys. Lett. **387**, 332 (2004).
- [8] V. Magnasco, Chem. Phys. Lett. **363**, 544 (2002).
- [9] V. Magnasco, Chem. Phys. Lett. **380**, 397 (2003).
- [10] R. M. Weeny, *Methods for molecular quantum mechanics*, Academic Press, London, 1989, Second edition.
- [11] F. London, Z. Physik **63**, 245 (1930).
- [12] F. London, Z. Physik. Chem. **B11**, 222 (1930).
- [13] J. C. Slater and J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **37**, 682 (1931).
- [14] R. Cambi, D. Cappelletti, G. Liuti, and F. Pirani, J. Chem. Phys. **95**, 1852 (1991).
- [15] V. Aquilanti, D. Cappelletti, and F. Pirani, Chem. Phys. Lett. **209**, 299 (1996).
- [16] A. D. Buckingham, P. W. Fowler, and J. M. Hutson, Chem. Rev. **88**, 963 (1988).
- [17] S. M. Cybulski, J. Chem. Phys. **96**, 8225 (1992).
- [18] K. T. Tang, Phys. Rev. **177**, 108 (1969).
- [19] E. Zaremba and W. Kohn, Phys. Rev. B **17**, 2270 (1976).
- [20] H. C. Longuet-Higgins, Discuss Faraday Soc. **40**, 7 (1965).
- [21] Y. Dmitriev and G. Peinel, Int. J. Quantum Chem. **19**, 763 (1981).
- [22] R. McWeeny, Croat. Chem. Acta **57**, 865 (1984).
- [23] A. J. Thakkar, H. Hettema, and P. E. S. Wormer, J. Chem. Phys. **97**, 3252 (1992).
- [24] J. O. Hirschfelder and M. A. Eliason, J. Chem. Phys. **47**, 1164 (1967).
- [25] K. L. C. Hunt, J. Chem. Phys. **92**, 1180 (1990).
- [26] G. Chalasiński and M. M. Szczęśniak, Chem. Rev. **94**, 1723 (1994).
- [27] G. Chalasiński and M. M. Szczęśniak, Chem. Rev. **100**, 4227 (2000).
- [28] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, and J. H. van Lenthe, Chem. Rev. **94**, 1873 (1994).
- [29] S. F. Boys and F. Bernardi, Mol. Phys. **19**, 535 (1970).
- [30] F. M. Bickelhaupt and E. J. Baerends, Rev. Comp. Chem. **15**, 1 (2000).
- [31] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [32] S. M. Cybulski and C. E. Seversen, J. Chem. Phys. **119**, 12704 (2003).
- [33] S. M. Cybulski and C. E. Seversen, J. Chem. Phys. **122**, 014117 (2005).
- [34] K. Morokuma, J. Chem. Phys. **55**, 1236 (1971).
- [35] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz, Chem. Rev. **94**, 1887 (1994).
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

- [37] T. van Mourik and R. Gdanitz, J. Chem. Phys. **112**, 9620 (2002).
- [38] J. van de Bovenkamp and F. B. van Duijneveldt, Chem. Phys. Lett. **309**, 287 (1999).
- [39] P. Slavíček et al., J. Chem. Phys. **119**, 2102 (2003).
- [40] R. A. Aziz, A. R. Janzen, and M. R. Moldover, Phys. Rev. Lett. **75**, 1586 (1995).
- [41] R. A. Aziz and M. J. Slaman, Mol. Phys. **58**, 679 (1986).
- [42] R. A. Aziz and M. J. Slaman, Chem. Phys. **130**, 187 (1989).
- [43] A. K. Dham, A. R. Alnatt, W. J. Meath, and R. A. Aziz, Mol. Phys. **67**, 1291 (1989).
- [44] R. A. Aziz, J. Chem. Phys. **99**, 4518 (1993).
- [45] R. A. Aziz, M. J. Slaman, and A. R. Janzen, Phys. Rev. E **49**, 5310 (1994).
- [46] A. R. Janzen and R. A. Aziz, J. Chem. Phys. **103**, 914 (1997).
- [47] C. Douketis, G. Scoles, S. Marchetti, M. Zen, and A. J. Thakkar, J. Chem. Phys. **76**, 3057 (1982).
- [48] T. H. Tang and J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **80**, 3726 (1984).
- [49] T. H. Tang and J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **118**, 4976 (2003).
- [50] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, NY, 1965, Second edition.
- [51] T. Korona, H. L. Hayes, R. Bukowski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, J. Chem. Phys. **106**, 5109 (1997).
- [52] J. B. Anderson, J. Chem. Phys. **115**, 4546 (2001).
- [53] J. F. Ogilvie and F. Y. H. Wang, J. Mol. Struc. (Theochem) **273**, 277 (1992).
- [54] J. F. Ogilvie and F. Y. H. Wang, J. Mol. Struc. (Theochem) **291**, 313 (1993).

Chapitre 2

Etude DFT des dimères et solides de gaz rares

Ce chapitre décrit un état des lieux de l'application (ou des tentatives d'applications) de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cas des systèmes faiblement liés. Après une introduction sommaire de la théorie de la DFT, seront présentés les premiers essais avec les approches simples du type Gordon-Kim, puis l'utilisation des fonctionnelles usuelles dans le cadre du formalisme Kohn-Sham. De plus, une revue des solutions récentes envisagées sera effectuée, ainsi que le schéma de principe de la solution que nous proposons pour inclure les corrélations électroniques de longue portée dans le cadre de la DFT.

2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Comment résoudre le problème à N corps ? Autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de Schrödinger l'état fondamental du système, sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question exactement sans faire une série d'approximations. C'est, en substance, ce pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée.

2.1.1 Problème à N électrons

Hamiltonien

Intéressons-nous à un système quantique non relativiste composé de N électrons, de coordonnées $\vec{r}_i$ et de spin s_i , de M noyaux placés en $\vec{R}_\alpha$, et de charge Z_α . Ces espèces chargées interagissent par le biais de l'interaction coulombienne $w_{ee}(r_{ij}) = 1/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Pour décrire ce système, nous avons l'expression suivante de l'hamiltonien électronique dans l'approximation de Born-Oppenheimer, en unités atomiques ($\hbar = m = e^2/(4\pi\epsilon_0) = 1$),

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N w_{ee}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}. \quad (2.1)$$

Les états stationnaires donnés par l'équation de Schrödinger indépendante du temps sont :

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.2)$$

où la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ satisfait la condition d'antisymétrie, imposée par le principe d'exclusion de Pauli, autrement dit :

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_i s_i, \dots, \vec{r}_j s_j, \dots, \vec{r}_N s_N) = -\Psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_j s_j, \dots, \vec{r}_i s_i, \dots, \vec{r}_N s_N). \quad (2.3)$$

Nous pouvons réécrire l'hamiltonien en terme d'opérateurs en passant par les expressions en seconde quantification [1] :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne}, \quad (2.4)$$

avec les définitions suivantes, où les opérateurs de création $\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\vec{r}) = \sum_i a_i^\dagger \phi_i(\vec{r})$ et d'annihilation $\hat{\psi}_\sigma(\vec{r})$ satisfont les règles d'anticommutation usuelles des opérateurs de montée et descente [2] :

$$[\hat{\psi}_{\sigma_1}(\vec{r}_1), \hat{\psi}_{\sigma_2}^\dagger(\vec{r}_2)] = \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \quad (2.5)$$

avec σ la variable de spin.

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\vec{r}) \nabla^2 \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}) \quad (2.6)$$

$$\hat{W}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \hat{\psi}_{\sigma_1}^\dagger(\vec{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_2}^\dagger(\vec{r}_2) w_{ee}(r_{12}) \hat{\psi}_{\sigma_2}(\vec{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_1}(\vec{r}_1) \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\vec{r}) v_{ne}(\vec{r}) \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}). \quad (2.8)$$

Principe variationnel

En réarrangeant l'équation (2.2), il est possible d'obtenir une expression approchée de l'énergie totale E_{app} à partir d'une fonction d'onde approchée $|\Psi_{\text{app}}\rangle$:

$$E_{\text{app}} = \frac{\langle \Psi_{\text{app}} | \hat{H} | \Psi_{\text{app}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{app}} | \Psi_{\text{app}} \rangle}. \quad (2.9)$$

La fonction d'onde d'essai peut évidemment se réécrire comme combinaison linéaire des états propres de $\hat{H}$:

$$|\Psi_{\text{app}}\rangle = \sum_k c_k |\Psi_k\rangle. \quad (2.10)$$

Maintenant, si nous nous intéressons à :

$$\begin{aligned} \int \Psi_{\text{app}} (\hat{H} - E_0) \Psi_{\text{app}} &= \sum_k \sum_{k'} c_k^* c_{k'} \int \Psi_k^* (\hat{H} - E_0) \Psi_{k'} \\ &= \sum_k \sum_{k'} c_k^* c_{k'} (E_{k'} - E_0) \int \Psi_k^* \Psi_{k'} \\ &= \sum_k c_k^* c_k (E_k - E_0) \geq 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

avec E_0 l'énergie de l'état de plus basse énergie et $|c_k|^2 \geq 0$. Nous avons donc une démonstration du principe variationnel qui donne d'abord $E_{\text{app}} \geq E_0$, mais aussi la manière de trouver la meilleure fonction d'onde approchée, car si $E_{\text{app}} = E_0$, alors $|\Psi_{\text{app}}\rangle = |\Psi_0\rangle$. Ainsi, en principe, une minimisation de l'énergie parmi toutes les fonctions d'onde permises, est censée donner l'énergie ainsi que la fonction d'onde de l'état de plus basse énergie. En pratique [3], des fonctions d'onde test sont utilisées et s'écrivent comme combinaison linéaire de fonctions de base (par exemple des fonctions de Slater (STO), des gaussiennes (GTO), ou des ondes planes (PW)). Pour une revue des avantages et inconvénients des

différentes possibilités offertes concernant le choix de base, il est possible de se référer par exemple, au travail de Marx et Hutter [4].

Théorème de Hellmann-Feynman

En considérant un hamiltonien $\hat{H}_\lambda$ dépendant d'un paramètre λ , la dérivée de l'énergie du système par rapport à λ s'écrit, avec $E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle$:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_{\lambda'} | \hat{H}_\lambda | \Psi_{\lambda'} \rangle \Big|_{\lambda'=\lambda} + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (2.12)$$

Il a été prouvé [5] qu'avec le principe variationnel le premier terme disparaît et il reste :

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle, \quad (2.13)$$

à condition que $|\Psi_\lambda\rangle$ soit une solution exacte ou entièrement variationnelle de l'équation de Schrödinger. Par exemple, nous avons simplement accès aux forces agissant sur le noyau placé en $\vec{R}_\alpha$, à partir de l'hamiltonien (2.1), grâce à :

$$-\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_\alpha} = \langle \Psi | -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}_\alpha} | \Psi \rangle. \quad (2.14)$$

En rajoutant le terme d'interaction noyau-noyau à l'équation (2.1), il est possible d'obtenir les forces exercées par le système sur le noyau α comme l'électrostatique est capable de la prédire. Trouver la structure d'équilibre d'une molécule ou d'un solide est envisageable en variant toutes les positions nucléaires jusqu'à un minimum d'énergie et lorsque $\partial E / \partial \vec{R}_\alpha = 0$. Il reste évidemment possible d'optimiser les géométries sans que le théorème de Hellmann-Feynman soit satisfait, à condition de calculer explicitement les variations associées à la fonction d'onde : $\langle \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle + \text{C.C.}$

2.1.2 Approche chimique

Une manière de résoudre le problème posé par la recherche d'une fonction d'onde à N électrons est de la considérer comme un simple produit de fonctions d'onde mono-électroniques, c'est l'approche self-consistante proposée par Hartree [6]. C'est un modèle de particules indépendantes, c'est-à-dire que les électrons se déplacent chacun indépendamment et ne subissent l'effet des interactions électron-électron que par le biais d'un potentiel coulombien moyen. La nature fermionique des électrons est prise en compte dans l'approche Hartree-Fock (HF) [7], qui donne à la fonction d'onde la forme d'un produit antisymétrisé de fonctions d'onde mono-électroniques, le déterminant de Slater [8]. Un des avantages de cette méthode SCF (pour "*Self Consistent Field*"), est qu'elle traite exactement le terme d'échange, qui prend la forme suivante pour des orbitales spatiales (la sommation sur les deux états de spin étant déjà effectuée) :

$$\begin{aligned} E_x^{HF} &= -\frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} K_{ijji} \\ &= -\frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) w_{ee}(r_{12}) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad (2.15)$$

qui compense exactement le terme de self-interaction [3] ($i = j$ dans l'équation suivante) du terme Hartree défini comme :

$$\begin{aligned} E_H &= \frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} J_{ij} \\ &= \frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) w_{ee}(r_{12}) \phi_j(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Malheureusement, cette approche néglige complètement les corrélations électroniques (le terme de corrélation est d'ailleurs défini comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie HF). De nombreuses méthodes [3] basées sur une approche par fonction d'onde permettent d'inclure ces effets de corrélations, citons par exemple l'approche CI, Møller-Plesset et Coupled-Cluster.

2.1.3 Densité vs. fonction d'onde

Comme nous l'avons vu, la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_N s_N)$ contient toute l'information sur le système, mais avons-nous vraiment besoin de toute cette information ? Cette quantité à $4N$ coordonnées est, de fait, très difficile à calculer, à conserver, à appliquer voire même à imaginer. Ce qui nous intéresse en premier lieu, c'est plutôt l'énergie totale du système ou ses variations, cf. sous-paragraphe (2.1.1), ou bien encore les densités associées aux spins $\sigma = \uparrow$ ou $\downarrow$. En regardant la densité électronique, définie comme :

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle \quad (2.17)$$

où l'opérateur de densité s'écrit :

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_k \hat{\psi}_k^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}_k(\vec{r}), \quad (2.18)$$

l'interprétation en terme probabiliste est que $n(\vec{r})d^3r$ est la probabilité de trouver un électron dans un élément de volume d^3r autour du point $\vec{r}$. Nous passons ainsi à une quantité qui ne dépend que des trois coordonnées de l'espace au lieu des $4N$ coordonnées utilisées dans la fonction d'onde.

2.1.4 La densité comme variable de base

A partir des définitions des opérateurs de matrice densité à une particule, et de matrice densité diagonale à deux particules :

$$\hat{n}_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_k \hat{\psi}_k^\dagger(\vec{r}_1) \hat{\psi}_k(\vec{r}_2) \quad (2.19)$$

$$\hat{n}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_3, \vec{r}_4) = \sum_{k,l,m,n} \hat{\psi}_k^\dagger(\vec{r}_1) \hat{\psi}_l^\dagger(\vec{r}_2) \hat{\psi}_m(\vec{r}_3) \hat{\psi}_n(\vec{r}_4), \quad (2.20)$$

avec en particulier le terme diagonal : $\hat{n}_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \hat{n}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2)$:

$$\hat{n}_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \hat{n}(\vec{r}_1) \hat{n}(\vec{r}_2) - \hat{n}(\vec{r}_1) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \quad (2.21)$$

il devient facile de réexprimer les différents opérateurs inclus dans l'hamiltonien de départ :

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 [\nabla_{\vec{r}_1}^2 \hat{n}_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)]_{\vec{r}_2=\vec{r}_1} \quad (2.22)$$

$$\hat{W}_{ee} = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \hat{n}_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) w_{ee}(r_{12}) \quad (2.23)$$

$$\hat{V}_{ne} = \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}). \quad (2.24)$$

Il est alors légitime de penser qu'il est possible de décrire l'énergie totale et d'autres observables en terme de fonctionnelle de la densité, dans le cas de systèmes simples tels que le gaz homogène d'électrons [9]. La généralisation aux systèmes inhomogènes telle que l'approche statistique des atomes ou des molécules [10, 11] est moins satisfaisante, et ce malgré des tentatives [12], comme la méthode $X\alpha$ de Slater, sans justification théorique absolue. La question fondamentale qui reste alors posée est de prouver que la densité électronique peut servir de variable basique dans une théorie qui reposerait, comme dans l'approche par fonction d'onde, sur un principe variationnel. Il faudra attendre les travaux de Hohenberg et Kohn [13] pour enfin obtenir une preuve de l'existence de ce principe.

2.1.5 Théorème de Hohenberg et Kohn

Ce théorème, sur lequel repose toute la théorie de la fonctionnelle de la densité, peut se résumer ainsi : le potentiel externe de l'hamiltonien électronique est défini à une constante additive près, par la densité électronique de l'état fondamental. Le corollaire immédiat en résultant, est que toute observable du système, et en particulier son énergie totale, est une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental. En suivant l'approche en recherche contrainte proposée par Levy [14], ce principe variationnel et ses conséquences apparaissent de manière plus simple.

Le principe variationnel appliqué dans l'approche par fonction d'onde, nous donne que l'énergie de l'état fondamental peut être trouvée en minimisant la quantité $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ sur l'ensemble de fonctions d'onde à N électrons, normalisées et antisymétriques dans l'échange de deux électrons :

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.25)$$

Il est possible de séparer l'opération de minimisation en deux étapes : on considère d'abord toutes les fonctions d'onde $|\Psi\rangle$ associées à une densité $n(\vec{r})$ donnée, puis on minimise parmi toutes ces fonctions d'onde,

$$\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi \rangle + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) n(\vec{r}), \quad (2.26)$$

en exploitant le fait que toute fonction d'onde $|\Psi\rangle$ associée à $n(\vec{r})$, donne la même valeur moyenne de l'opérateur d'énergie potentielle $\langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle = \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) n(\vec{r})$. La fonctionnelle universelle :

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi \rangle = \langle \Psi_n^{\min} | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_n^{\min} \rangle, \quad (2.27)$$

où $|\Psi_n^{\min}\rangle$ est la fonction d'onde, délivre le minimum de l'énergie à une densité n fixée. Finalement, si on minimise sur toutes les densités n à N -électrons, avec le potentiel externe fixe, il vient :

$$E = \min_{n \rightarrow N} \left\{ F[n] + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) n(\vec{r}) \right\}. \quad (2.28)$$

La densité ainsi obtenue est la densité de l'état fondamental. La contrainte fixant le nombre d'électrons

à N peut être formellement introduite par l'introduction d'un multiplicateur de Lagrange λ :

$$\delta \left\{ F[n] + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r})n(\vec{r}) - \lambda \int d\vec{r} n(\vec{r}) \right\} = 0, \quad (2.29)$$

conduisant à l'équation d'Euler suivante :

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{ne}(\vec{r}) = \lambda. \quad (2.30)$$

Ainsi le potentiel externe peut être déterminé à partir de la densité de l'état fondamental. A noter que la généralisation aux cas des densités polarisées en spin est triviale, en effet rien n'empêche la substitution directe dans l'équation (2.26) de la contrainte fixée sur n par une contrainte fixée sur n_σ [15]. Malheureusement, la fonctionnelle $F[n]$ est difficile à approcher directement et notamment sa partie cinétique. Par exemple, nous pouvons penser à la fonctionnelle de Thomas-Fermi [10, 11], voire à rajouter un terme de gradient [16] mais c'est encore insuffisant pour obtenir des résultats quantitatifs. C'est grâce à une idée simple mais ingénieuse de Kohn et Sham [17] qu'une solution à ce problème a été trouvée.

2.1.6 Approche Kohn-Sham

A partir du simple constat que l'énergie cinétique exacte d'un système modèle sans interaction est d'abord facilement calculable, mais surtout constitue une très bonne approximation de l'énergie cinétique exacte, le schéma Kohn-Sham (KS) est développé. Contrairement à la méthode HF, qui est basée sur une approximation de particules indépendantes de la fonction d'onde exacte, le schéma KS quant à lui est potentiellement exact, car le système à N -électrons en interaction est remplacé par un système fictif sans interaction possédant une densité électronique exacte.

Pour un système sans interaction, le terme $\hat{W}_{ee}$ disparaît dans l'équation (2.27), il reste pour $F[n]$:

$$T_s[n] = \min_{\Phi \rightarrow n} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle = \langle \Phi_n^{\min} | \hat{T} | \Phi_n^{\min} \rangle. \quad (2.31)$$

Bien que l'on cherche parmi toutes les fonctions d'onde à N -électrons antisymétrique dans l'équation précédente, la fonction d'onde $|\Phi_n^{\min}\rangle$, qui sera, pour une densité donnée, une fonction d'onde sans interaction. Typiquement elle sera un déterminant de Slater ou une combinaison d'un petit nombre de déterminants, avec un potentiel effectif $v_s(\vec{r})$ tel que :

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) = \lambda_s. \quad (2.32)$$

Ainsi, l'équation précédente donne le potentiel KS, $v_s(\vec{r})$, comme une fonctionnelle de la densité. En écrivant la fonctionnelle universelle $F[n]$ sous la forme :

$$F[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.33)$$

Une équivalence des équations (2.30) et (2.33) est obtenue si et seulement si :

$$v_s(\vec{r}) = v_{ne}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hxc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.34)$$

où pour des raisons de compacité nous écrivons $E_{Hxc}[n] = E_H[n] + E_{xc}[n]$.

Il faut noter que $T_s[n]$ n'est qu'une approximation de l'énergie cinétique exacte et que la quantité $E_{xc}[n]$, que l'on appelle fonctionnelle d'échange-corrélation, inclut la partie non-classique de la répulsion entre

électrons (échange et corrélation) mais aussi la correction de corrélation à l'énergie cinétique :

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + E_{ee}[n] - E_H[n], \quad (2.35)$$

où sont données les fonctionnelles exactes cinétiques $T[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} | \Psi[n] \rangle$ et d'interaction $E_{ee}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle$. En traitant exactement $T_s[n]$, la méthode KS laisse $E_{xc}[n]$ aux soins d'une approximation. Les justifications sont assez évidentes :

- $T_s[n]$ est la plus grande contribution à l'énergie totale, tandis que $E_{xc}[n]$ compte moins.
- $T_s[n]$ est en partie responsable des oscillations de densité de la structure électronique en couche, qui est bien décrite par la méthode KS.
- $E_{xc}[n]$ peut être facilement approchée, plus aisément que l'énergie cinétique par des modèles physiques simples.

Le prix à payer est l'apparition d'orbitales, qui viennent de la résolution de l'ensemble des équations couplées sans polarisation de spin, définies par :

$$(\hat{T}_s + \hat{V}_s)|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle, \quad (2.36)$$

où les opérateurs sont définis à partir des équations (2.31) et (2.34).

A la suite de tous ces développements, nous obtenons donc l'expression finale pour l'énergie totale du système :

$$E = \min_{n \rightarrow N} \left\{ \min_{\Phi \rightarrow n} \left\{ \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \right\} + E_{Hxc}[n] + \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ne}(\vec{r}) \right\}. \quad (2.37)$$

qui peut se réécrire aussi :

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - E_H[n] + E_{xc}[n] - \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{xc}(n(\vec{r})) \quad (2.38)$$

les trois derniers termes étant les corrections de double comptage.

Enfin, il est bon de rappeler que la méthode KS est exacte, autrement dit, si la fonctionnelle $E_{xc}[n]$ exacte était connue, nous aurions une description exacte de tous les effets physiques de l'interaction électronique, incluant évidemment les effets de corrélation de longue portée responsables des forces de dispersion. Il reste cependant à approcher cette fonctionnelle de la manière la plus précise possible.

2.1.7 Fonctionnelles d'échange-corrélation

La pierre angulaire de la méthode de la fonctionnelle de la densité est donc la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Définition des termes

Habituellement, la fonctionnelle d'échange-corrélation est décomposée en deux contributions :

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (2.39)$$

avec une contribution d'échange,

$$E_x[n] = \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle - E_H[n] \quad (2.40)$$

et de corrélation :

$$E_c[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle. \quad (2.41)$$

C'est donc une définition totalement différente de l'énergie de corrélation des méthodes post-HF [3] par exemple qui est donnée par $E_c = E^{\text{exact}} - E^{\text{HF}}$. L'énergie de corrélation contient ici une contribution d'énergie cinétique et potentielle, toujours négative [15] :

$$E_c[n] = T_c[n] + U_c[n] = (T[n] - T_s[n]) + E_{ee}[n] - (E_H[n] + E_x[n]). \quad (2.42)$$

De plus pour un système mono-électronique il est possible de montrer que le potentiel d'échange-corrélation annule l'effet de self-interaction dans le terme $v_H[n]$ du potentiel KS [18]. Malheureusement, les équations (2.40) et (2.41) ne donnent pas vraiment d'indication quant à la construction pratique d'approximations de ces fonctionnelles. C'est la méthode d'intégration de la constante de couplage par connexion adiabatique [15] (et références à l'intérieur) qui va nous permettre d'approcher ces fonctionnelles.

Connexion adiabatique

Le but est de relier (ou brancher) de manière continue le système sans interaction KS au système physique, en allumant progressivement l'interaction, tout en imposant la densité constante. Evidemment une infinité de chemins est envisageable [19] mais la solution la plus simple par un branchement linéaire est la première historiquement retenue [20, 21], $\hat{W}_{ee}^\lambda = \lambda \hat{W}_{ee}$. Nous avons donc l'hamiltonien KS pour $\lambda=0$ et le système physique en pleine interaction pour $\lambda=1$. En un point donné du chemin d'intégration, l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}^\lambda = \hat{T} + \hat{W}_{ee}^\lambda + \hat{V}^\lambda, \quad (2.43)$$

avec $\hat{V}^\lambda = \int d\vec{r} v^\lambda(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r})$, où $v^\lambda(\vec{r})$ est le potentiel externe forçant la densité de l'état fondamental, en ce point λ du chemin d'intégration, à être égale à la densité de l'état fondamental du système physique. De la même manière que précédemment, il est envisageable d'écrire une fonctionnelle universelle $F^\lambda[n]$ associée à l'équation (2.43), qui se décompose suivant :

$$F^\lambda[n] = T_s[n] + E_H^\lambda[n] + E_{xc}^\lambda[n], \quad (2.44)$$

avec les relations suivantes :

$$E_H^\lambda[n] = \lambda E_H[n] \quad (2.45)$$

$$E_x^\lambda[n] = \lambda E_x[n] \quad (2.46)$$

$$E_c^\lambda[n] = \langle \Psi^\lambda[n] | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle. \quad (2.47)$$

En dérivant la dernière équation par rapport à la constante de couplage et en vertu du théorème de Hellmann-Feynman, il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_c^\lambda[n]}{\partial \lambda} &= \langle \Psi^\lambda[n] | \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) h_c^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) w_{ee}(r_{12}), \end{aligned} \quad (2.48)$$

qui par une intégration sur le chemin complet, c'est-à-dire sur $[0; 1]$ donne :

$$E_c[n] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) h_c^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) w_{ee}(r_{12}). \quad (2.49)$$

$h_c^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est le trou de Coulomb associé à un λ .

Trou de Coulomb, Trou de Fermi

C'est à partir de la densité de paires, que les effets d'échange et de corrélation peuvent être appréhendés, et que le concept de trou d'échange-corrélation apparaît naturellement. En reprenant en partie la discussion proposée par Koch et Holthausen [22], ces concepts émergent facilement. La probabilité, normalisée au nombre total de paires d'électrons différentes $N(N-1)$, de trouver une paire d'électrons placés l'un en $\vec{r}_1$ et l'autre en $\vec{r}_2$ est donnée par la quantité $n_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2$, où la valeur moyenne de l'opérateur de matrice densité diagonale à deux particules donnée par l'équation (2.20) est prise sur l'état $|\Psi\rangle$:

$$n_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \langle \Psi | \hat{n}_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) | \Psi \rangle. \quad (2.50)$$

Le principe de Pauli impose que la probabilité de trouver deux électrons de même spin en un même point de l'espace soit exactement zéro. Ainsi, les électrons de même spin ne se déplacent pas indépendamment les uns des autres. C'est l'effet d'échange, pris en compte par la nature antisymétrique de la fonction d'onde dans les cas Hartree-Fock (HF) et Kohn-Sham (KS). Par le biais de l'interaction électrostatique, les électrons ne peuvent se rapprocher trop les uns des autres, c'est l'effet de corrélation de Coulomb.

La séparation de l'énergie d'échange-corrélation dans la méthode KS nous amène à décomposer de la même manière la densité de paire :

$$\frac{n_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{n(\vec{r}_1)} = n(\vec{r}_2) + h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (2.51)$$

Il est possible, de plus, de séparer la contribution d'échange (trou de Fermi), de la contribution de corrélation (trou de Coulomb) :

$$h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = h_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + h_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2.52)$$

sans perdre de vue que seule la somme de ces trous à un sens physique. Ces trous satisfont des règles de sommation, voir le chapitre 2 de la référence [22], et à partir de leur étude, il est possible d'expliquer, par exemple, les erreurs commises dans l'approximation RHF sur les courbes de dissociation de H_2 [23]. De la même manière que l'équation (2.49) l'énergie d'échange peut s'écrire comme :

$$E_x[n] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) h_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) w_{ee}(r_{12}). \quad (2.53)$$

Ce qui permet de définir le trou d'échange HF, donc d'un système sans interaction en couches fermées, avec :

$$h_x^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{2}{n(\vec{r}_1)} \sum_{i,j} \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2). \quad (2.54)$$

C'est donc un trou délocalisé, qui par construction compense le terme de self-interaction du terme Hartree. Maintenant pour le système réel, il faut une approximation capable de modéliser les trous de Fermi et de Coulomb. C'est le travail de l'approximation locale et semi-locale.

Approche locale et au-delà

Un système pour lequel on connaît exactement les expressions du trou de Fermi, et pour lequel on sait obtenir l'énergie de corrélation dans la limite des faibles et de très grandes densités, est le gaz d'électrons libres, voir la référence [24]. Au sein du gaz homogène, comme les propriétés dépendent de la densité, l'expression du trou de Fermi dans ce modèle prend alors la forme d'une fonction de Bessel sphérique du premier ordre j_1 [25], avec $h_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = h_x(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = h_x(R)$:

$$h_x^{\text{LDA}}(k_F; R) = j_1(k_F R) = -\frac{9}{2} \left(\frac{\sin(k_F R) - k_F R \cos(k_F R)}{(k_F R)^3} \right)^2, \quad (2.55)$$

où k_F désigne le module du vecteur de Fermi associé à la densité locale, défini comme $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$. La combinaison des équations (2.53) et (2.55) permet l'écriture, sous une forme locale, de l'énergie d'échange, et en considérant également que la contribution de corrélation dépend uniquement de la densité, il vient :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{LDA}}[n(\vec{r})], \quad (2.56)$$

dans laquelle $\epsilon_{xc}^{\text{LDA}}[n(\vec{r})]$ est la densité d'énergie (ou encore énergie par particule) d'échange-corrélation du gaz homogène d'électrons. En particulier, l'énergie d'échange locale s'écrit simplement dans ce modèle :

$$E_x^{\text{LDA}}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int d\vec{r} n^{4/3}(\vec{r}), \quad (2.57)$$

alors que la contribution de corrélation n'est disponible qu'aux limites de très basses et trop hautes densités [26, 27]. Des paramétrisations sont alors nécessaires [18, 28, 29] à partir de calculs Monte-Carlo quantiques [30, 31]. Le succès de cette approche n'est plus à démontrer, voir la référence [32] pour une excellente revue des capacités de l'approximation LDA ("*Local Density Approximation*"), en particulier dans les systèmes périodiques fortement liés.

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler conséquentes et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation se fait alors sentir. Ainsi dans le but d'une recherche de meilleures performances, la seconde marche de l'échelle de Jacob [33], qui peut être vue comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation [34], consiste à inclure une correction de gradient, pour rendre compte localement des inhomogénéités des densités. C'est l'approche GGA ("*Generalized Gradient Approximation*"), aussi dénommée approche semi-locale dans la littérature, dont un historique est donné dans la référence [15]. On résume souvent cette approximation par la formule :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n, \nabla n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]. \quad (2.58)$$

L'idée d'un développement en fonction du gradient de la densité apparaît déjà dans l'article fondateur de Kohn et Sham [17] et est reprise un peu plus tard par Ma et Brueckner [35] pour construire l'approximation GEA (pour "*Gradient Expansion Approximation*"). Cependant le trou d'échange, même s'il est mieux modélisé à courte portée que le trou LDA, présente un sérieux défaut à longues distances, du fait de l'apparition de fonctions oscillantes sans justifications physiques, il viole la règle de normalisation dans le modèle GEA [36, 37]. L'idée d'une troncature dans l'espace réel [37], afin de remédier à ce comportement oscillant à longue distance, se révèle être la base de l'approximation GGA. Dans le même temps Becke [38, 39] propose, dans une approche empirique, la construction d'une fonctionnelle d'échange avec correction de gradient qui se révèle être de la même forme que celle proposée par Perdew, soit avec l'aide d'un gradient réduit $s = |\nabla n|/(2k_F n)$:

$$E_x^{\text{GGA}}[n, s] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int d\vec{r} n^{4/3}(\vec{r}) f_x(s). \quad (2.59)$$

Les effets de la correction de gradient sur la fonctionnelle d'échange sont alors uniquement contenus dans le facteur d'amélioration $f_x(s)$. Concernant la contribution de corrélation, c'est une analyse dans l'espace réciproque [40] qui se révèle être pertinente et amène l'idée d'un rayon de coupure dans l'espace des vecteurs $\vec{k}$ [41]. La première fonctionnelle dont la construction est basée sur ces principes est alors PW91 [42], dont une version simplifiée apparaît sous la dénomination de PBE [43] un peu plus tard. Dans de nombreux cas, l'approximation GGA se révèle être supérieure ou au moins l'égal de l'approximation locale. Mais le problème de la self-interaction demeure identique à l'approche locale.

La construction de fonctionnelles hybrides [44] qui prennent un pourcentage fixe d'échange HF, est une autre voie qui permet d'obtenir des précisions sur des calculs thermochimiques comparables aux

méthodes post-HF [45]. En particulier, elles sont capables de corriger partiellement les problèmes relatifs à la self-interaction.

Fluctuation-dissipation

Pour terminer cette première partie de chapitre consacrée au formalisme KS et à la construction des fonctionnelles, il me semble important de parler de l'approche consistant à donner une formule de l'énergie de corrélation à partir de la fonction réponse de la densité électronique. La combinaison du théorème de fluctuation-dissipation et de la connexion adiabatique autorise l'écriture [46] du terme $E_c[n]$ à l'aide de la fonction de réponse densité-densité $\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \omega)$ encore appelée susceptibilité de la densité de charge :

$$E_c[n] = \frac{1}{2\pi} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 w_{ee}(r_{12}) \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty d\omega [\chi_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2; i\omega) - \chi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2; i\omega)]. \quad (2.60)$$

Pour un système sans interaction, typiquement un système KS, il est possible d'écrire, à partir d'un développement perturbatif au premier ordre, la fonction de réponse sans interaction, où les f_i sont les nombres d'occupation des orbitales spatiales :

$$\chi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \omega) = \sum_{i,j} (f_i - f_j) \frac{\phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)}{\epsilon_i - \epsilon_j - \hbar\omega}, \quad (2.61)$$

qui physiquement représente la réponse linéaire non-locale à une perturbation par un champ externe oscillant à la fréquence ω , d'un système d'électrons indépendants.

Maintenant pour un système en interaction avec un noyau $\lambda w_{ee}(r_{12})$ la fonction de réponse $\chi_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \omega)$ s'écrit grâce à l'équation de Dyson de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps [47] :

$$\begin{aligned} \chi_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \omega) = & \chi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \omega) \\ & + \int d\vec{r}_3 \left[\int d\vec{r}_1 \chi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \omega) (\lambda w_{ee}(r_{13}) + f_{xc,\lambda}(\vec{r}_1, \vec{r}_3; \omega)) \right] \chi_\lambda(\vec{r}_3, \vec{r}_2; \omega), \end{aligned} \quad (2.62)$$

qui sous une forme raccourcie est, avec le signe $*$ comme produit de convolution :

$$\chi_\lambda = \chi_0 + \chi_0 * (\lambda w_{ee} + f_{xc,\lambda}) * \chi_\lambda. \quad (2.63)$$

Quelques commentaires sur les termes sont nécessaires : d'une part le noyau d'échange-corrélation $f_{xc,\lambda}(\vec{r}_1, \vec{r}_3; \omega)$ est inconnu pour un système inhomogène, seule l'approximation du gaz d'électrons libres apporte des informations [47]. Afin de résoudre cette équation, des approximations sont nécessaires, la plus commune étant le calcul en "*Random Phase Approximation*" (RPA) qui néglige $f_{xc,\lambda}$ dans l'équation (2.63). Nous y reviendrons plus tard, voir le paragraphe 2.3.5, mais il est bon de signaler qu'il a été montré [46, 48, 49] dans différents cas que l'approximation RPA rend compte des forces de van der Waals, et qu'elle sert de base pour un grand nombre de développements dans la recherche de fonctionnelles de corrélation non-locales, voir la référence [50] ainsi que les références données à l'intérieur.

Récemment, le concept de l'échelle de Jacob [33] est apparu pour tenter de présenter de manière systématique l'évolution des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation, afin d'obtenir la fonctionnelle ultime, celle qui permettra aux calculs d'obtenir la précision chimique. A l'heure actuelle, elle comporte cinq barreaux. Au premier niveau, se trouve la "mère de toutes les approximations", l'approche locale, qui n'utilise que les densités de spin sous sa forme LSD ("*Local Spin Density*"). Dans un second temps, l'incorporation des gradients de densité amène une meilleure précision, ce qui constitue l'approche GGA. L'approche méta-GGA, qui ajoute les laplaciens de la densité ainsi que les densités d'énergie cinétique associées aux orbitales occupées Kohn-Sham $\tau_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \Psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2$ peut être

considérée comme la troisième marche de cette hiérarchie. L'ajout d'un terme d'échange Hartree-Fock, s'il est combiné à la construction d'un potentiel local et multiplicatif pour les puristes, ou bien dans le cas de fonctionnelles hybrides, représente l'échelon supérieur. Ces quatre premiers niveaux ne prennent en compte que les orbitales occupées. Enfin l'utilisation du théorème de fluctuation-dissipation combinée à un traitement exact du terme d'échange, donne accès à la fonction de réponse exacte du système qui peut alors servir au calcul de l'énergie de corrélation, et constitue ainsi pour l'heure, la dernière marche de cette échelle. Il est important de noter qu'elle est la seule approche à tenir compte des états virtuels en plus des états occupés. Il va de soi que le coût computationnel monte très vite avec la complexité de la fonctionnelle.

Problèmes ouverts

Même s'il est communément admis que la DFT, dans sa formulation Kohn-Sham avec une approximation GGA de la fonctionnelle d'échange-corrélation, est capable de traiter un grand nombre de problèmes avec plus ou moins de réussite, il reste néanmoins quelques situations pour lesquelles les fonctionnelles GGA sont mises en défaut. Cet argumentaire est repris en partie des références [51, 52] qui présentent l'intérêt et le formalisme des fonctionnelles dépendantes explicitement des orbitales pour la première et la construction du formalisme Kohn-Sham multidéterminantal pour l'autre. Il se divise en cinq points, dont les deux derniers, en particulier, font l'objet d'études spécifiques dans ce travail de thèse.

- Le premier problème mentionné ici concerne les atomes lourds. En comparant objectivement les qualités des résultats (énergétiques mais aussi géométriques) obtenus en GGA dans les différentes zones du tableau périodique, nous constatons une tendance à perdre de la précision lorsque l'on augmente la charge du noyau. La présence de moment angulaire plus grand abaisse donc la qualité de l'approximation semi-locale. Il arrive même parfois que pour des systèmes lourds, les résultats LDA soient relativement proches des résultats expérimentaux et que le passage à une correction de gradient détruise ce bon accord significativement, le plus souvent avec une tendance à surestimer les longueurs de liaison et sous-estimer les énergies, sans que les effets relativistes en soient responsables [52].
- Les systèmes possédant des électrons fortement corrélés tels que les oxydes de métaux de transition (MnO, FeO, CoO, et NiO) restent pour l'heure un véritable challenge dans le cadre strict de la DFT. Ces systèmes dont la structure cristalline est identique à NaCl, du fait de la présence d'électron $3d$, présentent un caractère isolant antiferromagnétique de type II. Les fonctionnelles LDA et GGA prédisent au contraire un caractère métallique pour FeO et CoO et les gaps de MnO et NiO sont largement sous-estimés [53, 54, 55]. Quelques arguments non-définitifs tendent à prouver qu'un traitement correct du terme de self-interaction est nécessaire pour obtenir une description plus en adéquation avec les résultats expérimentaux [56].
- La formulation de la DFT, telle que Hohenberg et Kohn la conçoit [13], repose sur le fait que l'état fondamental du système étudié est non-dégénéré. Il faudra attendre le début des années 80 pour que la question de la dégénérescence fasse son apparition. Même si la DFT est une théorie de l'état fondamental pour lequel la dégénérescence est peu fréquente de manière générale, nous ne pouvons négliger les problèmes rencontrés lors de calculs sur des atomes, et en particulier pour des atomes avec des orbitales p occupées, typiquement le cas Be est pathologique [51]. En pratique, la solution retenue lors de l'utilisation d'approximation LDA ou GGA consiste à lever artificiellement la dégénérescence, autrement dit briser la symétrie, soit par une minimisation de l'énergie, soit en imposant des contraintes de symétrie supplémentaires. Cependant, ces deux approches peuvent alors produire de faux états fondamentaux dans le cas d'une quasi-dégénérescence. Une solution possible passe alors par une généralisation de l'approche Kohn-Sham en utilisant une formulation multidéterminantale [51] de la fonction d'onde dans l'espace dégénéré.

- Le problème de la correction de la self-interaction est un des grands sujets restant ouvert dans le cadre de la DFT. Une tentative de correction sera présentée dans le chapitre 3 de cet exposé, mais pour fixer les idées, faire un état des lieux du problème se révèle pertinent. On présente souvent ce problème comme celui de l’ion négatif, et son origine réside dans l’approche (semi-)locale du potentiel d’échange. Dans la région asymptotique, la densité électronique décroît exponentiellement ce qui entraîne la même décroissance pour le potentiel d’échange du fait de la localité du potentiel, $v_x \sim n^{1/3}$. Il en va de même pour le potentiel de corrélation, et le potentiel effectif Kohn-Sham décroît alors plus vite que $1/r$. En conséquence, un atome neutre dans l’approximation LDA (mais aussi GGA) n’est pas en mesure de capter un électron supplémentaire, simplement parce qu’il ne possède pas d’états excités liants (provenant d’une série de Rydberg). Dans le formalisme exact, ce comportement asymptotique en $1/r$ du potentiel d’échange est retrouvé, et assure la compensation du terme de self-interaction dans l’expression de l’énergie Hartree. Une manière de remédier à ce défaut est de passer par un terme d’échange non-local qui annule exactement ce terme de self-interaction.
- La description des forces de dispersion reste impossible pour l’heure, dans une approche (semi-)locale. En effet, le caractère de courte portée de la fonctionnelle de corrélation basée sur le modèle du gaz homogène d’électrons est le responsable de cet échec. Les régions de l’espace, qui seules contribuent à l’énergie de corrélation, sont évidemment les zones de densité non-nulle. Dans cette approche, lorsque deux atomes d’hélium sont suffisamment éloignés, le recouvrement de densité est quasi-inexistant, et la contribution à l’énergie de corrélation par une approche locale ou semi-locale est nulle. En aucun cas, nous sommes en mesure de rendre compte des interactions de longue portée à l’origine des forces de dispersion. Le passage à une correction de gradient ne change pas la donne, car elle ne rend compte que des variations de densité dans le voisinage immédiat du point de l’espace considéré. Seule une approche non-locale est en mesure de rendre compte des effets de corrélation de longue portée, c’est en substance la base de notre approche présentée dans le chapitre 4.

Historiquement, le problème de la description des forces de van der Waals par une fonctionnelle de la densité est apparu lors du travail sur une approche simpliste proposée par Gordon et Kim [57] pour le calcul d’énergie d’interaction entre systèmes à couches électroniques saturées. Nous allons dans la suite de cet exposé, nous intéresser aux résultats que peuvent produire les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité, et en particulier ce que produit étonnamment l’approche de Gordon-Kim dans un premier temps.

2.2 Méthode Gordon-Kim

Dans un cadre qui se rapproche de la DFT, la proposition faite par Gordon et Kim en 1972 [57] pour traiter de manière simple l’interaction entre deux atomes en couches fermées, va nous permettre de tirer de nombreux enseignements, et de développer une interprétation simple des problèmes liés à l’utilisation des fonctionnelles standards dans l’approche Kohn-Sham. Tout d’abord, étudions précisément leur modèle et le domaine de validité de celui-ci.

2.2.1 Formalisme

L’idée de base à l’origine de cette méthode [57] est la nécessité de trouver une méthode simple d’estimation des énergies d’interaction de systèmes sans passer par un calcul SCF complet coûteux, mais aussi d’éviter le calcul par un traitement post-HF des corrélations électroniques trop prohibitif en temps de calculs. Cette méthode découlant d’une série d’approximations simples, donne une description plus que qualitative des courbes d’interaction entre atomes de gaz rares, et en particulier, sa validité dans la région du minimum ainsi qu’à très petites distances est impressionnante.

2.2.2 Approche de Thomas-Fermi

Nous pouvons voir dans la méthode de Gordon-Kim, la rémanence des idées de Thomas et Fermi [10, 11], qui furent les premiers à donner une expression en terme de densité électronique uniquement pour l'énergie d'un système à N électrons et à appliquer le modèle du gaz d'électrons libres pour le calcul d'une partie de cette énergie. Dans cette approche, la prise en compte de l'énergie cinétique est faite par une "fonctionnelle" de la densité dont l'expression est donnée par une simple approximation basée sur le gaz électronique homogène, tandis que l'interaction électron-électron ainsi que l'interaction électron-noyau restent traitées classiquement.

Dans le cas du gaz homogène, il est possible de dériver de manière assez simple les expressions dépendantes uniquement de la densité électronique des différentes contributions à l'énergie totale du système. Par exemple, il vient facilement [24, 58] pour l'énergie cinétique :

$$E_k[n(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n^{5/3}(\vec{r}). \quad (2.64)$$

La combinaison des expressions classiques des énergies d'interaction électron-noyau et électron-électron, avec l'équation (2.64) donnant une expression de l'énergie cinétique, amène à écrire l'expression de Thomas-Fermi pour l'énergie totale du système en interaction comme :

$$E^{\text{TF}}[n(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n^{5/3}(\vec{r}) - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int d\vec{r} \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r}|} + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{r_{12}}. \quad (2.65)$$

L'importance de cette équation n'est pas tant sa faculté à décrire convenablement le système, (même si elle fournit des énergies atomiques raisonnables, elle est incapable de prédire l'apparition de liaison covalente), mais bien pour ce qu'elle représente : la première expression de l'énergie d'un système en terme de sa densité électronique uniquement, elle peut donc être vue comme une ancêtre lointaine de la DFT.

Un peu plus tard, dans un contexte un peu différent [12], Slater qui cherchait une approximation pour éviter le calcul coûteux de la contribution d'échange non-locale dans la méthode HF, a l'idée de remplacer l'expression du trou exact par une approximation locale. Autrement dit, son terme d'échange s'écrit sous la forme de l'équation (2.57) à une constante d'ajustement empirique près. C'est la méthode $X\alpha$ encore appelée Hartree-Fock-Slater (HFS) qui rend compte du principe d'exclusion de Pauli.

La combinaison des deux approches précédentes est connue sous le nom d'approche de Thomas-Fermi-Dirac, et elle contient les termes classiques cinétiques et électrostatiques ainsi que l'effet purement quantique de l'échange. C'est à partir de cette méthode que finalement Gordon-Kim ont proposé d'évaluer les énergies d'interaction.

2.2.3 Expressions de l'énergie d'interaction

Comme nous allons le voir, trois hypothèses sont formulées pour donner naissance à l'expression de l'énergie d'interaction.

Hypothèses de travail

Tout d'abord, en amenant les deux sous-systèmes en interaction, même à de très petites distances entre centres de masse, nous allons négliger les effets de distorsion et de déformation de la densité électronique. C'est-à-dire que les densités des sous-systèmes vont rester intactes, l'étape 2 de la décomposition

de Baerends est négligée, voir sous-section (1.2.2). Il est clair que les effets de réarrangement dans la distribution de charge seront manquants et qu'il ne sera évidemment pas possible de décrire la formation de liaisons chimiques fortes dans ce modèle. Cependant, lorsque l'on s'intéresse aux systèmes en couches fermées, les effets de distorsion, par exemple entre atomes de gaz rares, sont mineurs [59] dans une région où le recouvrement reste faible. A très courtes distances même si ces effets peuvent devenir importants, nous ferons la grossière approximation de les négliger. Ainsi le premier ansatz de cette méthode est de simplement considérer la densité totale du système en interaction comme la somme des densités des sous-systèmes pris séparément. Ensuite, la seconde idée est d'utiliser les expressions du gaz homogène d'électrons pour évaluer les termes d'énergie cinétique, d'échange et corrélation qui contribuent à l'énergie d'interaction du système. Il est impératif de tenir compte des termes classiques d'interaction électrostatique, ce qui amène naturellement à une expression de l'énergie sous forme d'une fonctionnelle de la densité. La vraie différence avec le modèle de Thomas-Fermi-Dirac est l'inclusion du terme rendant compte des corrélations électroniques, qui dans l'article fondateur de Gordon-Kim est donnée par une fonctionnelle [57] basée sur une interpolation entre les régimes de basses et hautes densités du gaz d'électrons libres.

Enfin, la dernière hypothèse de travail consiste à définir la densité électronique employée pour décrire les sous-systèmes. Originellement, ils se sont servis de fonctions d'onde de type Hartree-Fock [60] pour construire les densités en interaction, mais une densité de type KS est parfaitement envisageable. A partir de là, il est facile de donner une expression mathématique simple de l'énergie d'interaction du système.

2.2.4 Formulation mathématique

Nous allons nous intéresser maintenant principalement à une formulation du problème valable pour deux atomes A et B , placés en $\vec{R}_A$ et $\vec{R}_B$, de charge nucléaire Z_A et Z_B respectivement, séparés par une distance R . La première hypothèse formulée précédemment donne la densité totale comme la somme des deux densités associées à chacun des sous-systèmes, la densité totale s'écrit alors :

$$n_{AB} = n_A + n_B. \quad (2.66)$$

Ensuite, la formulation en terme de fonctionnelle de la densité de l'énergie totale du système amène à :

$$E[n_{AB}] = E_{nn} + E_{ne}[n_{AB}] + E_k[n_{AB}] + E_H[n_{AB}] + E_{xc}[n_{AB}]. \quad (2.67)$$

Mais c'est l'énergie d'interaction qui nous intéresse, et d'après l'équation précédente, il vient facilement après des simplifications évidentes :

$$\begin{aligned} \Delta E = & \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} \left[n_{AB}^{5/3}(\vec{r}) - \left(n_A^{5/3}(\vec{r}) + n_B^{5/3}(\vec{r}) \right) \right] \\ & - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \int d\vec{r} \left[n_{AB}^{4/3}(\vec{r}) - \left(n_A^{4/3}(\vec{r}) + n_B^{4/3}(\vec{r}) \right) \right] \\ & + E_c[n_{AB}(\vec{r})] - (E_c[n_A(\vec{r})] + E_c[n_B(\vec{r})]) \\ & + \frac{Z_A Z_B}{R} + \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{n_A(\vec{r}_1) n_B(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ & - Z_B \int d\vec{r}_1 \frac{n_A(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} - Z_A \int d\vec{r}_2 \frac{n_B(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_B|}. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Il est alors facile d'identifier les différentes contributions à l'énergie d'interaction. Nous y retrouvons une partie électrostatique simple, l'une des densités subit le potentiel formé par la densité du partenaire plus la charge nucléaire correspondante (les quatre derniers termes de l'équation précédente), mais aussi la partie cinétique (premier terme), la contribution d'échange (second terme) et enfin la partie corrélation

(troisième ligne). L'utilisation de densités construites à partir des fonctions d'onde de type Hartree-Fock, conduisent à des résultats plus qu'acceptables dans la région du minimum.

2.2.5 Premiers essais

Avant de présenter les différentes variations possibles développées autour de cette approche, la revue des résultats de Gordon-Kim actualisés, autrement dit recalculés à partir des densités obtenues par des calculs HF réalisés dans une base usuelle par le programme MOLPRO [61], un programme utilisant des orbitales de type gaussiennes (GTO), s'avère être un premier pas vers la compréhension du modèle.

Détails techniques

Seuls les résultats concernant les homo-dimères He_2 , Ne_2 , Ar_2 , Kr_2 et Xe_2 sont présentés dans la suite, et pour construire les densités atomiques, le module de calcul HF de MOLPRO a été utilisé. Le choix de la base s'est imposé par lui-même dans un souci de rapidité mais aussi en pensant à la convergence de la base. Par exemple au niveau HF la convergence est rapidement atteinte [62], avec l'utilisation d'une base du type aug-cc-pVTZ, [63, 64, 65, 66, 67, 68] ce qui justifie le choix de cette base. Il est à noter que pour traiter le cas de l'atome de xénon, c'est une version en pseudo-potential de cette base qui a été utilisée [69]. La quadrature utilisée pour l'évaluation des contributions d'échange-corrélation ainsi que cinétique, est le schéma d'intégration standard de MOLPRO. Les grilles radiales et angulaires sont générées de manière adaptative afin de satisfaire à une précision donnée. Le schéma de construction de la grille radiale est celui proposé par Knowles [70], et sera utilisé dans les calculs de DFT effectués par notre version de développement de MOLPRO. De plus, la grille d'intégration angulaire est donnée par un schéma de type Lebedev, voir la référence [71], qui donne des grilles angulaires de symétrie octaédrique. Enfin, l'utilisation de la paramétrisation de Vosko, Wilk et Nusair [28] pour la fonctionnelle de corrélation à la place de la paramétrisation proposée par Gordon [57], modifie légèrement les résultats mais les rôles majeurs restent joués par les contributions d'échange et cinétique.

Résultats

Dans la figure 2.1, sont représentés les potentiels d'interaction réduits des cinq homo-dimères, à partir des densités atomiques calculées au niveau HF, en comparaison du potentiel exact. Ce qui frappe immédiatement à la vue de ces courbes est la bonne tenue des potentiels à très courte distance et dans la région du minimum. Si nous regardons plus précisément les valeurs des paramètres σ et ξ_m , (cf. le tableau 2.1), la valeur donnée au rayon de sphère dure est, de manière surprenante, en très bon accord, hormis les cas extrêmes He_2 et Xe_2 , avec les valeurs de référence. Grâce à une approximation relativement simple, une description du mur de répulsion plus qu'acceptable est obtenue, dans les cas Ne_2 , Ar_2 et Kr_2 , avec une erreur inférieure à 2%. Le cas He_2 est au contraire trop peu répulsif et autorise une interpénétration des deux densités à des distances trop courtes, ce qui entraîne inexorablement un décalage de la distance d'équilibre de plus de 15%. Dans une moindre mesure, c'est aussi le cas pour le système Xe_2 , qui se démarque significativement avec un minimum déplacé de 7% environ, mais le traitement en potentiel effectif de coeur peut être ici évoqué pour expliquer cette différence. L'erreur faite par cette approche pour le dimère He_2 , peut trouver son origine dans un mauvais équilibre entre les différentes contributions, comme par exemple une surestimation de la partie échange, et une sous-estimation de l'énergie cinétique, ou bien, dans l'approximation qui consiste à garder les densités atomiques intactes, ce qui dans ce système n'est peut être pas valide [72].

Quant aux valeurs obtenues pour la profondeur de puits ϵ_m , hormis le cas particulier He_2 , il faut ad-

mettre qu'elles sont en bon accord avec les valeurs des puits de référence pour le cas GK original, mais qu'une sous-estimation plus nette apparaît dans nos calculs. Des écarts de l'ordre de 10% maximum sont obtenus pour les premiers calculs GK, avec une tendance à la sous-estimation pour les trois dimères Ne_2 , Ar_2 et Kr_2 . Concernant nos calculs, les différences observées ne peuvent résulter que de la forme des densités utilisées, de la différence de l'approximation de la fonctionnelle de corrélation, c'est-à-dire l'utilisation de la fonctionnelle de Vosko-Wilk-Nusair en remplacement de la fonctionnelle proposée par Gordon et Kim. Enfin il ne faudrait pas non plus négliger l'évaluation des énergies en elle-même, autrement dit prendre en compte les différences du schéma d'intégration. Le cas particulier de He_2 , pour lequel une surestimation conséquente de l'énergie de liaison, détruit la validité de l'approche pour les systèmes légers, ainsi que celui du Xe_2 avec une surestimation de 10%, est à différencier dans l'énoncé des conclusions. Malgré tout, pour les cas typiques du néon, argon et krypton, force est de constater, malgré les approximations très simples opérées, que la méthode Gordon-Kim est capable pour un coût computationnel très faible, de placer le minimum de van der Waals avec une précision plus qu'acceptable.

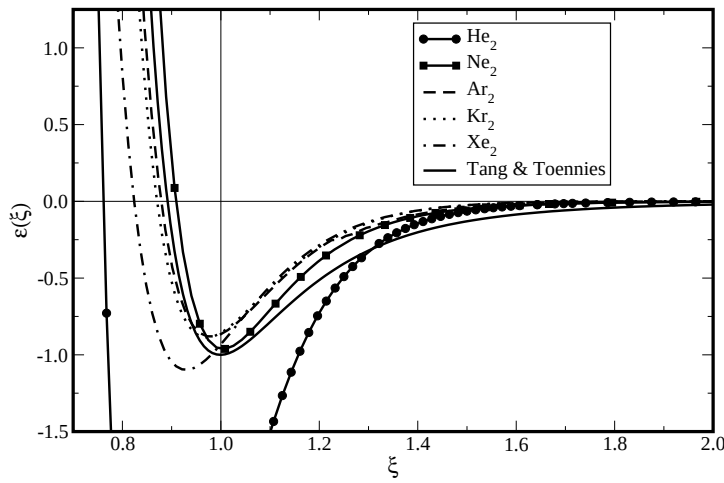


FIG. 2.1 – Potentiels réduits dans l'approche Gordon-Kim à partir de densités HF pour les cinq homodimères dans la base aug-cc-pVTZ, en comparaison du potentiel de référence de Tang & Toennies, voir section 1.3.3.

	σ		ϵ_m		ξ_m	
	aug-cc-pVTZ	réf. [57]	aug-cc-pVTZ	réf. [57]	aug-cc-pVTZ	réf. [57]
He_2	0.75	0.74	3.60	4.12	0.84	0.84
Ne_2	0.89	0.88	0.75	0.96	0.98	0.97
Ar_2	0.88	0.87	0.77	0.88	0.97	0.97
Kr_2	0.88	0.87	0.79	0.89	0.97	0.97
Xe_2	0.83	-	1.10	-	0.93	-

TAB. 2.1 – Comparaison des paramètres réduits, entre calculs de référence et version actualisée, dans la base aug-cc-pVTZ des potentiels d'interaction de type Gordon-Kim.

Cependant, à la vue des courbes d'interaction données dans la figure 2.2, il est évident que le schéma utilisant une approximation locale pour le terme de corrélation, n'est pas capable de reproduire un comportement asymptotique correct. A la place d'une décroissance algébrique attendue, une décroissance plus rapide dont l'origine est la décroissance exponentielle de la densité est trouvée. En effet, dans cette approche, c'est la contribution d'échange qui domine le comportement asymptotique du système, elle surpasse largement la partie corrélation de l'énergie d'interaction par un ordre de grandeur. Par exemple, une décomposition des différentes contributions à l'énergie d'interaction ΔE , où ΔE_{el} est la somme des

trois contributions électrostatiques, est donnée dans la figure 2.3 pour le dimère Ar_2 , en se basant sur la formule :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_k + \Delta E_x + \Delta E_c. \quad (2.69)$$

Trois zones se distinguent très nettement. La première concerne les petites distances, jusqu'à $6 a_0$ environ, où les termes électrostatiques additionnés à la corrélation et à l'échange ne compensent pas l'énergie cinétique répulsive. Ensuite dans la région d'équilibre, le terme de corrélation et la contribution électrostatique deviennent faibles devant les termes d'échange et cinétique, c'est donc cet équilibre qui gouverne principalement la position du minimum. Enfin, une troisième zone est constatée, où la contribution électrostatique est très faible, et dans laquelle la corrélation est plus petite par au moins un ordre de grandeur en comparaison de la contribution d'échange. Comme l'énergie d'échange est donnée par une loi de puissance de la densité, et que celle-ci décroît exponentiellement avec la distance, un comportement exponentiel est donc attendu à grande distance pour ces systèmes. Ce comportement est visible pour les différents dimères dans la figure 2.2, en comparaison de la courbe de référence de Tang et Toennies [73] qui possède le bon comportement algébrique.

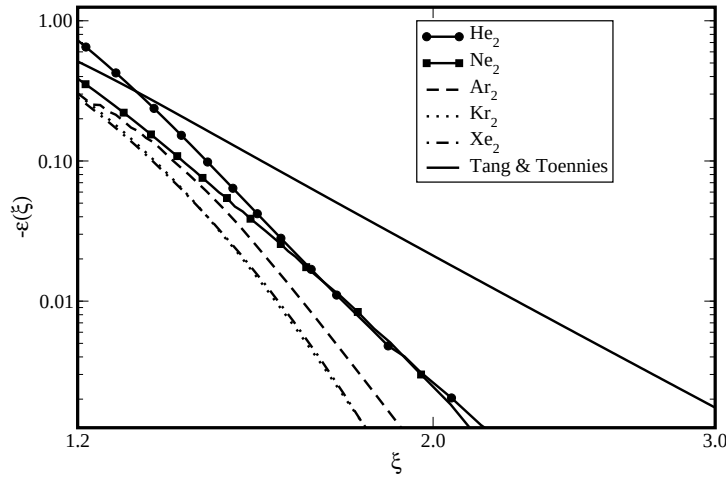


FIG. 2.2 – Comportement asymptotique des potentiels réduits dans l'approche Gordon-Kim à partir de densités HF pour les cinq homo-dimères dans la base aug-cc-pVTZ, en échelle logarithmique.

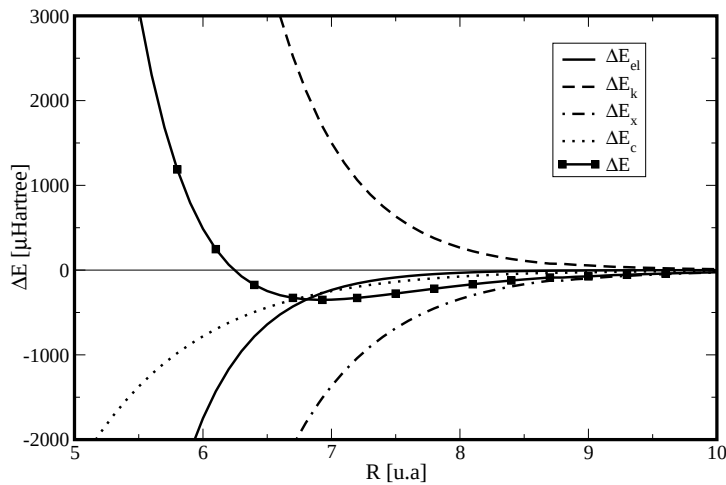


FIG. 2.3 – Décomposition des énergies d'interaction dans le formalisme Gordon-Kim pour le dimère Ar_2 à partir des densités HF dans la base aug-cc-pVTZ.

Il reste à élucider l'origine de la bonne tenue des résultats donnés par le formalisme de Gordon-Kim, et

à présenter les tentatives pour remédier à son principal défaut, c'est-à-dire l'absence du traitement des corrélations de longue portée, en majorité responsable de la liaison entre atomes à couches fermées.

2.2.6 Comment expliquer ces bons résultats ?

L'origine de l'apparition d'un minimum, qui est de surcroît assez correctement placé, est quelque peu ambiguë. Rae [74] fut le premier à pointer du doigt le rôle joué par l'échange et en particulier le fait que dans l'approximation locale, la self-interaction du terme de Hartree n'est pas compensée exactement par le terme d'échange comme c'est le cas par exemple dans l'approche HF. Même si dans le cas hypothétique du gaz homogène d'électrons cette erreur est négligeable, appliquée à un système avec un nombre N fini d'électrons, elle peut devenir problématique, en particulier si N est petit, inférieur à 10 par exemple. Basé sur un simple argument concernant l'exclusion d'un volume d'intégration dans l'espace réciproque [74, 75, 76], il vient pour la correction :

$$E_x^{\text{SIC}} = \gamma(N)E_x = E_x \left(1 - \frac{8}{3}\delta + 2\delta^2 - \frac{1}{3}\delta^3 \right) \quad (2.70)$$

avec δ une variable dépendante de N au travers de l'équation :

$$(4N)^{-1} = \delta^3 \left(1 - \frac{9}{8}\delta + \frac{1}{4}\delta^3 \right). \quad (2.71)$$

Cette correction a été discutée [75, 76, 77], et testée dans différents cas [78, 79]. Il en résulte après correction, en négligeant la contribution de corrélation, une courbe d'interaction purement répulsive proche d'une courbe HF [78]. Notons tout de même l'inconvénient majeur de cette correction, qui vient du fait que E_x^{SIC} dépend du nombre total d'électrons et donc viole la condition de "size-consistence".

En accord avec la première version de la correction de self-interaction de Rae [74], le nombre d'électrons utilisé dans la formule (2.71) correspond au nombre total d'électrons du système soit $N = N_A + N_B$. Ainsi la contribution à l'énergie d'interaction d'échange est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta E_x^{\text{SIC}} = \gamma(N)\Delta E_x = \gamma(N) \int d\vec{r} [E_x[n_A + n_B] - (E_x[n_A] + E_x[n_B])]. \quad (2.72)$$

C'est la variation de l'énergie d'échange corrigée du super-système entre sa position actuelle à une distance finie et lorsque les deux sous-systèmes sont placés à une distance infinie l'un de l'autre, qui est considérée ici. Dans ce cas, il n'y a évidemment pas de recouvrement entre les densités et on doit écrire $E[n_A + n_B] = E[n_A] + E[n_B]$ pour toute fonctionnelle. Nous comprenons donc qu'il n'est pas satisfaisant d'utiliser un facteur correctif $\gamma(N) = \gamma(N_A + N_B)$, mais plutôt de corriger les contributions $E_x[n_A]$ et $E_x[n_B]$ par des coefficients $\gamma(N_A)$ et $\gamma(N_B)$ respectivement [75, 79]. Nous pouvons donc écrire en comparaison de l'équation (2.72), l'expression de la variation d'énergie d'échange comme :

$$\Delta E_x^{\text{SIC}} = \int d\vec{r} [\gamma(N_A + N_B)E_x[n_A + n_B] - (\gamma(N_A)E_x[n_A] + \gamma(N_B)E_x[n_B])]. \quad (2.73)$$

Une comparaison de ces deux schémas de correction de la self-interaction est présentée dans la figure 2.4 pour un dimère léger He_2 et un plus lourd Kr_2 . Nous constatons que la correction sous la forme de l'équation (2.72) n'est pas en mesure de corriger totalement la contribution de self-interaction, et de petits minima sont observés, dont la profondeur de puits augmente significativement lorsqu'augmente le nombre total d'électrons décrits. La formule (2.73) quant à elle produit une courbe purement répulsive dans tous les cas, et dont le caractère répulsif est beaucoup plus marqué qu'une courbe Hartree-Fock.

Nous voyons ici apparaître deux notions assez fondamentales pour l'obtention d'un schéma de calcul capable de produire des courbes d'interaction possédant le bon comportement : d'une part la contribution

d'échange ne doit pas être à l'origine de la liaison faible, ce qui est le cas lorsque l'échange est corrigé pour remédier au problème de la self-interaction, et d'autre part la fonctionnelle de corrélation basée sur un modèle du gaz d'électrons libres est incapable de rendre compte des effets de corrélation à longues distances. Il reste à noter que la formule (2.73) présente un sérieux problème pour une séparation infinie puisque il est impossible de retrouver la limite $\Delta E_x(R \rightarrow \infty) = 0$. Une solution a été proposée [75, 79] passant par une pondération, dépendante localement des densités, du coefficient $\gamma(N_A + N_B)$, afin de corriger cette limite.

Nous observons donc l'émergence d'un équilibre fortuit entre les contributions d'échange et de l'énergie cinétique, produisant un minimum. Une simple correction de la self-interaction a le pouvoir de détruire ce minimum. C'est en substance l'explication de Harris [80], dans un contexte étendu au formalisme Kohn-Sham. Nous pouvons donc penser que cet équilibre fragile compense aussi l'absence des effets de déformations même infimes s'opérant dans le système réel en interaction. La surestimation de la contribution d'échange associée à la sous-estimation de la partie cinétique font que l'absence du traitement des effets de la réorganisation de la densité électronique (étape 2 de la décomposition de l'énergie de Baerends [81], voir section (1.2.2)) n'est pas rédhibitoire.

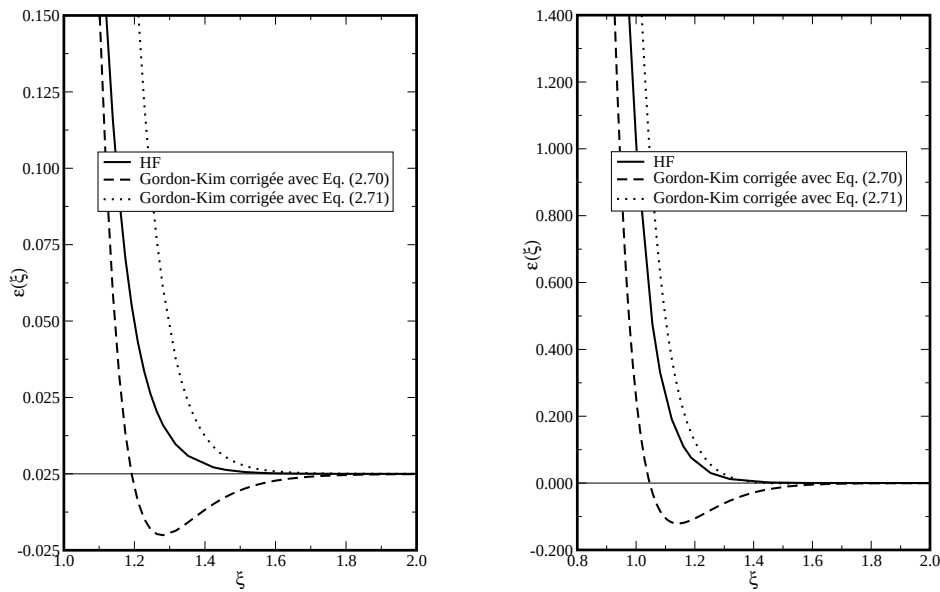


FIG. 2.4 – Potentiels réduits du dimère He_2 (à gauche) et Kr_2 (à droite), après correction de la self-interaction donnée par les équations (2.72) et (2.73).

2.2.7 Variation autour d'un même thème

Quels peuvent être les effets d'un changement de l'origine de la densité, de l'utilisation de la correction de gradient dans le calcul de l'échange-corrélation, par exemple ? C'est la problématique développée dans cette section.

Effet de la densité

Il est bien connu que la principale caractéristique qui différencie les densités HF et KS est le caractère plus diffus de cette dernière [82]. En évoquant le comportement asymptotique du potentiel d'échange-corrélation, qui dans une approche locale ou semi-locale décroît exponentiellement, alors qu'il devrait

avoir une décroissance en $1/r$ (ce qui est le cas du potentiel HF), dans le schéma KS des orbitales de valence qui décroissent trop lentement sont obtenues. En terme de densité électronique, le cas KS produit des densités plus diffuses que dans un calcul de type HF.

Ainsi à partir de différents calculs KS, basés d'une part sur l'approche LDA et d'autre part sur la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE [43]) des monomères, il semble possible d'observer les variations de ces densités dans la méthode Gordon-Kim. Comme nous nous attendons à ce que les densités provenant de calculs KS soient plus diffuses, nous devrions avoir des énergies d'interaction plus grandes. En effet la zone de faible recouvrement des densités est plus étendue, ce qui implique un calcul du terme d'échange surestimé (ce qu'a tendance à faire la fonctionnelle de Slater [83]), en résulte une courbe d'interaction plus liante (plus profonde). Ce qui est vérifié par l'examen des données du tableau 2.2, qui donne les paramètres réduits obtenus à partir de densités HF, KS-LDA et KS-PBE.

	σ			ϵ_m			ξ_m		
	HF	KS-LDA	KS-PBE	HF	KS-LDA	KS-PBE	HF	KS-LDA	KS-PBE
He ₂	0.75	0.76	0.75	3.60	4.46	4.36	0.84	0.86	0.86
Ne ₂	0.89	0.91	0.91	0.75	0.96	0.99	0.98	1.01	1.01
Ar ₂	0.88	0.88	0.88	0.77	0.88	0.89	0.97	0.98	0.98
Kr ₂	0.88	0.87	0.87	0.79	0.87	0.88	0.97	0.97	0.98
Xe ₂	0.83	0.82	0.82	1.00	1.09	1.12	0.93	0.93	0.93

TAB. 2.2 – Comparaison des paramètres réduits des courbes d'interaction de type Gordon-Kim, pour différentes densités obtenues à partir de calculs HF, KS-LDA et KS-PBE, dans la base aug-cc-pVTZ.

Le passage d'une densité HF pour les monomères à une densité KS-LDA pousse les courbes d'interaction dans le sens d'une augmentation de la profondeur du puits. Par exemple, en regardant le cas du Ne₂, 19% sont gagnés, sans un déplacement très prononcé des autres paramètres, seulement 2% pour σ et 3% la distance d'équilibre. Ainsi pour les cas Ne₂, Ar₂ et Kr₂, le caractère plus diffus de la densité électronique KS profite au modèle car il s'appuie sur la surestimation caractéristique du terme d'échange donnée par LDA pour compenser la sous-estimation du puits de potentiel donnée par la méthode GK standard. Sans surprise, le passage à une fonctionnelle d'échange-corrélation corrigée au gradient pour le calcul de la densité modifie très peu la tendance observée par le passage aux orbitales KS-LDA, mais ajoute encore un peu au processus d'augmentation de l'énergie de liaison.

Considérant le cas Xe₂, le passage à la densité KS comme les trois systèmes précédents donne une énergie de liaison plus importante, sans un déplacement du mur de répulsion ainsi que de la position d'équilibre. La surestimation est moins frappante, et résulte plutôt dans l'utilisation d'un pseudopotentiel qui limite un plus grand étalement de la densité. Enfin, quelques mots sur le système le plus léger sont nécessaires : il faut reconnaître que l'approche GK n'est pas applicable à ce simple système, l'approche "statistique" du problème n'est pas valable pour la densité du dimère d'hélium, et que remplacer la densité HF par une densité plus diffuse encore, n'arrange pas la description. Finalement, la contribution d'échange est largement surestimée, en particulier dans la région du faible recouvrement, ce qui participe à un fort déséquilibre non-compensé par la partie cinétique. En conséquence une trop grande profondeur du puits est obtenue.

Effet des fonctionnelles

Pour une densité donnée, quel peut être l'effet d'un changement de la fonctionnelle d'échange ? En particulier, quel est l'effet d'une correction de gradient dans la définition de cette dernière ? A partir des densités HF, sont présentées dans le tableau 2.3 les valeurs réduites des paramètres définissant les potentiels

d'interaction pour les trois fonctionnelles BPW91c, PW91PW91c, et PBE pour lesquelles seul l'échange diffère. En effet, ces trois fonctionnelles dans leur implémentation dans le logiciel MOLPRO [61], utilisent la même fonctionnelle de corrélation construite sur un cut-off dans l'espace direct de la partie longue portée du trou d'échange-corrélation [42]. Concernant l'échange, elle sont toutes les trois basées sur une même idée, à partir de l'approximation locale, un facteur d'amélioration est utilisé, cf. l'équation (2.59) rendant compte des inhomogénéités de la densité. Les différences entre les trois échanges testés ici se situent donc dans la manière d'écrire $f_x(s)$. L'échange de Becke (ici B ou encore B88) [39] impose en particulier un comportement asymptotique correct de la densité d'énergie d'échange, mais viole un certain nombre d'autres conditions, en particulier il ne satisfait la relation de Lieb-Oxford [84] que globalement, alors que pour Perdew et collaborateurs [42, 43] elle doit être satisfaite localement.

Cette différence de construction est visible dans le cadre d'un calcul GK, et elle résulte dans le fait que les courbes produites avec la fonctionnelle B88 ne donnent pas de liaisons entre les atomes de gaz rares, voir le tableau 2.3. C'est le comportement du facteur d'amélioration dans la région de faible densité, où les variations de celle-ci peuvent être importantes, qui en est responsable [83, 85, 86]. Ainsi les travers des fonctionnelles d'échange apparaissent clairement dans le cadre de la méthode GK. En comparaison des calculs à base de la fonctionnelle LDA, les calculs avec l'échange PW91 [42] détruisent le fragile équilibre, avec une sévère surestimation de l'échange pour He₂ et dans une moindre mesure pour Ne₂, produisant un minimum trop profond, tandis qu'elle les sous-estime pour les dimères plus lourds.

Pour les fonctionnelles qui satisfont la condition de Lieb-Oxford locale (PW91 et PBE), il est à noter que le fragile équilibre obtenu dans l'approximation locale est rompu : tous les dimères (sauf He₂) ont des énergies de liaisons très petites avec des murs de répulsion trop éloignés des murs de référence. C'est donc encore une preuve que les résultats acceptables obtenus dans la première approche de GK n'ont pour origine qu'une simple compensation d'erreurs entre une surestimation de la contribution d'échange (dans la zone de faible recouvrement de surcroît) et la sous-estimation de l'énergie cinétique donnée par la fonctionnelle de Thomas-Fermi. Si une partie de l'échange est corrigée en gardant intacte la partie cinétique, alors l'heureuse compensation d'erreur disparaît. Il est à noter que l'utilisation de la correction de gradient dans l'échange améliore nettement la description du dimère d'hélium avec un mur de répulsion convenablement placé et une surestimation de l'ordre de 30% pour la fonctionnelle PBE.

	σ			ϵ_m			ξ_m		
	B-PW91c	PW91	PBE	B-PW91c	PW91	PBE	B-PW91c	PW91	PBE
He ₂	-	0.78	0.87	-	7.77	1.31	-	0.90	0.97
Ne ₂	-	0.91	1.01	-	1.91	0.30	-	1.02	1.10
Ar ₂	-	0.99	1.08	-	0.60	0.12	-	1.12	1.18
Kr ₂	-	1.00	1.08	-	0.47	0.11	-	1.14	1.19
Xe ₂	-	1.00	1.07	-	0.37	0.11	-	1.15	1.18

TAB. 2.3 – Comparaison des paramètres réduits, entre les calculs GK pour les fonctionnelles BPW91c et PBE, pour une densité HF dans la base aug-cc-pVTZ. B-PW91c ne produit pas de minima.

Une manière d'essayer de rétablir l'équilibre entre les termes d'échange et cinétique, consiste à appliquer une correction de gradient dans la fonctionnelle de Thomas-Fermi. Malheureusement la correction la plus simple, sous la forme d'un terme de von Weiszäcker [16], même si elle peut être paramétrée à l'aide d'un facteur d'atténuation [87], n'est pas en mesure de répondre à cette demande. En ajoutant la correction de von Weiszäcker à E_k donnée par l'équation (2.64), nous obtenons une expression GEA de l'énergie cinétique sous la forme suivante :

$$E_k^{\text{vW}}[n, \nabla n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n^{5/3}(\vec{r}) + \frac{1}{72} \frac{|\nabla n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})}. \quad (2.74)$$

En effet, même si la correction de von Weizsäcker [88, 89] améliore grandement les énergies cinétiques totales, en se rapprochant de la valeur donnée par une évaluation en terme des orbitales, la composante cinétique des énergies d'interaction est sous-estimée de manière drastique [90]. Une nouvelle fois il faut évoquer le fait, que la région des faibles densités mais où les gradients réduits peuvent être conséquents, est à l'origine de cette sous-estimation de la composante d'interaction de l'énergie cinétique, voir le tableau 2.4. Il en résulte un nouveau déséquilibre puisque l'échange surestimé n'est plus contrebalancé.

Syst.	He ₂			Ne ₂			Ar ₂		
R	4.0	5.0	6.0	4.0	5.0	6.0	6.0	7.0	8.0
ΔE_k	0.0025	0.0003	0.0000	0.0196	0.0022	0.0002	0.0085	0.0015	0.0003
ΔE_k^{vw}	-0.0021	-0.0010	-0.0004	0.0031	-0.0025	-0.0010	-0.0001	-0.0017	-0.0009

TAB. 2.4 – Effets de la correction de von Weizsäcker dans la contribution de l'énergie cinétique à l'énergie d'interaction, pour une densité HF dans la base aug-cc-pVTZ. Toutes les données sont exprimées en unités atomiques.

Finalement, une solution alternative intéressante [91, 92] consiste à appliquer la même correction de gradient dans la fonctionnelle de l'énergie cinétique que pour l'échange. Il suffit donc d'appliquer le même facteur d'amélioration dans l'expression de l'énergie cinétique, par exemple en prenant le facteur de la fonctionnelle PBE :

$$f_x^{\text{PBE}}(s) = 1 + a \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{b}{a}s^2} \right) \quad (2.75)$$

avec a et b des paramètres déterminés à partir de nombreuses conditions nécessaires de la construction de la fonctionnelle d'échange [43].

Les résultats de l'application de ce schéma au calcul des courbes d'interaction des dimères de gaz rares sont présentés dans la figure 2.5. Malheureusement, la correction par un facteur d'amélioration tiré des expressions d'échange ne remplit pas son rôle. En effet, pour tous les systèmes, mis à part He₂, la correction détruit l'équilibre, des courbes pas assez profondes sont obtenues, avec des murs de répulsion trop à droite, ce qui se traduit par une contribution d'énergie cinétique trop importante. Mais curieusement, cette correction profite le plus au cas pathologique de la méthode, le dimère d'hélium, avec un surestimation du puits de l'ordre de 30% avec une distance d'équilibre trop petite de 3%. C'est de loin le meilleur résultat obtenu par cette méthode dans le cas du dimère le plus léger.

2.2.8 Correction du comportement asymptotique

Comme nous l'avons déjà remarqué, la décroissance exponentielle de la densité à grande distance a pour effet immédiat de déterminer le comportement asymptotique de la courbe d'interaction. Pour corriger ce défaut, Gordon et Kim [93] ont proposé de rajouter un potentiel empirique du type C_6/R^6 calculé à partir d'un modèle d'oscillateur harmonique. Cette solution n'est pas satisfaisante, car elle augmente la stabilisation du minimum van der Waals déjà bien rendu dans l'approche purement DFT. Il est plus raisonnable de regarder le travail de Cohen et Pack [78], qui ont branché un potentiel semi-empirique, après avoir appliqué la correction de la self-interaction proposée par Rae. Enfin, il faut noter que la validité d'une approche qui utilise une superposition de densités atomiques, a été analysée par Harris [80]. Il a montré que cette approximation est valide jusqu'au deuxième ordre pour des systèmes interagissant faiblement. Une généralisation des idées de Gordon et Kim a été proposée par Cortona [94] et surtout plus récemment par Wesolowski [95] qui a introduit une bifonctionnelle $E[n_A, n_B]$ traitant la partie non-additive de la contribution cinétique, par une fonctionnelle de la densité.

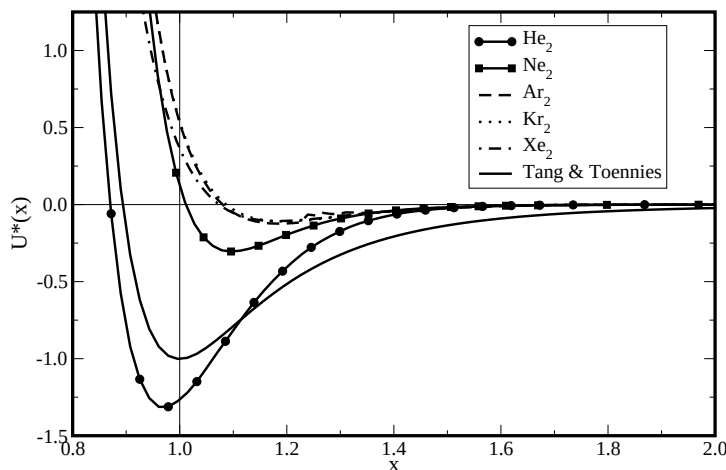


FIG. 2.5 – Potentiels réduits dans l’approche Gordon-Kim modifiée en utilisant une correction de gradient aussi bien dans la fonctionnelle d’échange-corrélation (PBE) que dans l’énergie cinétique (facteur d’amélioration de PBE), à partir de densités HF pour les cinq homo-dimères dans la base aug-cc-pVTZ.

2.2.9 Approche de Wesolowski

Une généralisation du théorème de Hohenberg et Kohn permet un traitement en terme d’une bifonctionnelle de deux densités s’intégrant à un nombre entier d’électrons [94, 95, 96]. La méthode employée utilise l’approche KS mais avec une différence notable, la minimisation se fait par une série d’itérations avec la densité contrainte, et où les orbitales KS d’un seul système à la fois sont déterminées en présence de la densité fixée de l’autre sous-système. De plus, une bifonctionnelle doit rendre compte des effets non-additifs de la partie cinétique dans le cadre de l’approximation de type Thomas-Fermi. Cette approche permet une analyse de l’énergie d’interaction en terme de la fonctionnelle d’échange-corrélation. Ce qu’il faut en retenir, est qu’une nouvelle fois une heureuse compensation d’erreurs entre les approximations sur l’énergie cinétique et l’énergie d’échange-corrélation s’opère. Tant que les systèmes ne se déforment pas trop (complexes de van der Waals, systèmes liés par liaisons hydrogène), ce schéma donne des résultats acceptables [92, 97] et des raffinements [98] tels que l’utilisation de correction de gradient améliorent les résultats, mais dès que les déformations deviennent prépondérantes, avec un recouvrement très important, l’erreur sur l’énergie d’interaction croît très rapidement.

2.3 Calculs Kohn-Sham moléculaires

Comme nous l’avons vu dans la première partie théorique de ce chapitre, il est clair que si la fonctionnelle d’échange-corrélation exacte pouvait être connue, il serait possible de répondre correctement à la question posée par la description des forces de vdW dans le formalisme KS. Se pose la question de savoir dans quelle mesure les différentes approximations de la fonctionnelle d’échange-corrélation utilisées habituellement sont-elles capables de décrire les courbes d’interaction entre atomes de gaz rares. Pour y répondre, un bref historique non exhaustif s’avère nécessaire et quelques exemples de courbes d’interaction complètes sont aussi instructifs.

2.3.1 Revue

Les interactions de vdW entre deux atomes apolaires résultent d'un subtil équilibre entre la répulsion des nuages électroniques s'interpénétrant, et des forces universelles dont l'origine réside dans la corrélation entre les fluctuations spontanées des densités de charge distantes. Ces corrélations de longue portée peuvent-elles être prises en compte dans une approximation locale ou semi-locale de la fonctionnelle d'échange-corrélation ? Quelle est, en comparaison des méthodes post-HF, la précision des résultats ?

La première tentative de réponse à ces questions, hormis des travaux anciens utilisant la méthode $X\alpha$ [12], est un travail de Kristyán et Pulay [99] qui considère les trois homo-dimères He_2 , Ne_2 et Ar_2 dans une approche KS utilisant les fonctionnelles LDA et BLYP [100], corrigée de l'erreur de superposition de base (BSSE) et de superposition de grille (GSE). Ces détails techniques sont de toute première importance afin de produire des résultats numériquement stables et la procédure développée est aujourd'hui reprise de manière routinière.

Il est clair que, dans l'approche en supermolécule effectuée dans une base localisée, chaque monomère profite des fonctions de base de son partenaire, ainsi en quelque sorte, sa description est améliorée. Comme l'énergie du monomère dans sa propre base ne profite pas de ces mêmes fonctions de base, il en résulte une surestimation de l'énergie d'interaction. Plus la base est petite plus cette erreur est importante, et dans la limite d'une base complète la BSSE s'annule. Elle peut évidemment prendre des proportions conséquentes, par exemple dans le contexte de l'étude de liaisons hydrogène [101] ou encore entre atomes de gaz rares [102], où l'on peut rencontrer des erreurs de plus de 40% sur les énergies d'interaction dans des calculs MP2 par exemple. Une correction *a posteriori* de ce problème passe par l'utilisation de la procédure associée aux noms de Boys et Bernardi [103], appliquée peu de temps auparavant par Jansen et Ross [104]. Celle-ci donne un moyen de corriger la BSSE [105], en imposant le calcul des sous-systèmes dans la base du système total. L'énergie d'interaction corrigée est donc donnée par :

$$\Delta E_{AB} = E_{AB}^{\text{bD}} - E_A^{\text{bD}} - E_B^{\text{bD}}, \quad (2.76)$$

où E_A^{bD} signifie le calcul de l'énergie du monomère A dans la base du dimère. Cette procédure est facilement généralisable à l'étude de clusters par exemple, mais son coût peut vite devenir prohibitif, c'est pourquoi des tentatives de correction *a priori*, voir par exemple la référence [106], sont développées. Enfin, il semble important de signaler que les calculs HF et KS souffrent moins des effets de la BSSE [101], qui sont plus marqués dans les calculs post-HF (MP_n , CCSD(T)), du fait en particulier de l'agrandissement de l'espace des virtuels disponibles.

Le problème de la superposition de grille est analogue à celui-ci de la BSSE. Le meilleur moyen de s'affranchir des effets de doublons dans la quadrature, de la mauvaise superposition des points de la grille (par exemple un léger décalage), est encore d'intégrer les fonctionnelles et les potentiels d'échange-corrélation des monomères sur la grille du dimère [99]. Nous pouvons donc résumer la procédure applicable à tous les calculs KS par la formule suivante avec les indices bgD signifiant l'utilisation de la base et de la grille du dimère :

$$\Delta E_{AB} = E_{AB}^{\text{bgD}} - E_A^{\text{bgD}} - E_B^{\text{bgD}}. \quad (2.77)$$

Les principaux résultats du travail de Kristyán peuvent simplement se résumer à :

- la partie répulsive, c'est-à-dire à très courte portée, est assez correctement décrite
- les calculs LDA surestiment largement les énergies de liaisons
- les calculs LDA sous-estiment largement les distances d'équilibre
- la fonctionnelle BLYP ne donnent que des potentiels répulsifs assez proches des potentiels HF.

Les deux principaux enseignements de cette étude sont d'abord que l'origine de la liaison réside dans les effets de recouvrement de la densité, puis le fait que les approximations locales et semi-locales utilisées ne sont pas capables de décrire la zone des minima de vdW.

Le travail de Pérez-Jordá et Becke [107] étend un peu plus l'étude précédente en s'intéressant aux dimères composés des différentes combinaisons possibles entre les trois atomes d'hélium, de néon et d'argon. Le test est fait sur quatre fonctionnelles différentes : LDA, B88-PW91c, B3LYP [44] et H&H [44] où l'échange est composé pour moitié par l'échange de Slater et pour l'autre moitié par un terme d'échange HF. Il est important de noter que les densités utilisées par ces calculs sont des densités LDA et que les termes d'interaction avec les corrections de gradient sont donnés *a posteriori*. En particulier, dans le cas des fonctionnelles hybrides cette approximation peut apparaître un peu grossière, sachant que leur énergie d'échange-corrélation est sensé avoir un meilleur comportement asymptotique et donc produire une densité moins diffuse. La surestimation de la fonctionnelle LDA est encore confirmée, et les autres fonctionnelles ne sont pas capables de lier les atomes, car les contributions d'échange et de corrélation ne compensent pas la partie cinétique répulsive. Ces résultats amènent alors les auteurs à penser que les fonctionnelles utilisées sont incapables de capturer la physique responsable des interactions de vdW.

Le passage au dimère plus lourd (Kr_2) ainsi que l'utilisation de fonctionnelle provenant du groupe de Perdew (PW91 et PBE) [108] ne change fondamentalement pas les conclusions précédentes. Même si des énergies de liaisons sont obtenues, avec un accord assez bon pour la fonctionnelle PW91 [109], et largement sous-estimées par les calculs PBE, nous ne pouvons finalement que constater le caractère erratique des calculs KS et noter la grande dépendance au choix de la fonctionnelle d'échange dans un premier temps. C'est précisément l'étude des fonctionnelles d'échange [85, 110] qui va mettre un peu d'ordre parmi tous les choix possibles, et expliquer, à partir des mêmes arguments donnés plus tôt par Lacks et Gordon [83], la possibilité qu'une fonctionnelle d'échange puisse lier deux atomes de gaz rares.

L'effet du choix de la fonctionnelle de corrélation présente le même caractère erratique [111]. Dans le contexte d'un calcul HF auquel une correction est ajoutée avec une fonctionnelle de corrélation donnée, c'est la construction de Wilson-Levy [112] qui donne les résultats les plus acceptables, et fait penser à une approche purement pragmatique du problème [113]. Finalement, l'étude par des fonctionnelles méta-GGA [114], ou bien encore la reparamétrisation de fonctionnelles existantes [115, 116, 117], n'apporte qu'un peu plus de confusion. En effet, en ajoutant une correction basée sur le laplacien de la densité ou bien encore en effectuant une nouvelle paramétrisation des fonctionnelles semi-empiriques existantes, nous obtenons au mieux qu'une faible amélioration de la description dans la région des petites distances interatomiques de la courbe d'interaction, sans pour autant ajouter la physique nécessaire à une bonne description.

C'est bien le caractère erratique des résultats qu'il faut retenir [118]. Si pour un système donné, une fonctionnelle d'échange-corrélation quelconque est capable de produire des paramètres de puits raisonnables, il n'est pas garanti qu'elle soit en mesure de donner la même précision pour un autre dimère. De plus, il est difficile d'imaginer qu'une approximation locale (ou même semi-locale) puisse rendre compte d'effets de corrélation dynamique et non-locale. Pour conclure cette partie, à la vue des résultats que fournit la littérature, nous pouvons clairement énoncer que les fonctionnelles usuelles sont incapables de décrire correctement les courbes d'interaction de dimères de gaz rares et donc de manière générale les forces de dispersion, comme le font les méthodes post-HF par exemple. Mais pour donner plus de poids à cette conclusion, comparons numériquement les résultats obtenus dans des exemples typiques.

2.3.2 Dimères de gaz rares

Le caractère erratique des fonctionnelles se retrouve assez facilement en compilant les données publiées concernant les quatre premiers homo-dimères : He_2 , Ne_2 , Ar_2 et Kr_2 , complété par une étude effectuée pour une reproduction des résultats anciens, sur les effets de base et la représentation des données en comparaison de méthodes post-HF. Nous pouvons néanmoins tirer quelques enseignements de tout cet ensemble de données comme nous le verrons à la fin de ce sous-chapitre.

Compilation des résultats de la littérature

Prenons d'abord le cas du dimère d'hélium, qui a reçu une attention toute particulière ces dernières années. C'est certainement l'exemple le plus difficile, car à moins d'utiliser des calculs CCSD(T) avec de grandes bases, les corrélations électroniques ne sont pas convenablement décrites, voir la référence [118] et celles données à l'intérieur. Le tableau 2.5 ne donne qu'une liste non-exhaustive des principaux résultats de la littérature, et évidemment plus d'attention est portée sur les résultats KS avec une correction de BSSE appliquée donnant des courbes d'interaction produisant un minimum.

Référence	Méthode	Corr. BSSE	Base employée	ϵ_m	ξ_m
[99]	LDA	Oui	TZP ^a	6.17	0.86
[107]	H&H	-	- ^b	0.32	0.98
[108]	LDA ^c	Oui	4s3p1d	9.93	0.80
	PW91	Oui	[4s3p1d]	10.83	0.89
	PBE	Oui	[4s3p1d]	3.38	0.93
[85]	LDA	Non	DNP ^d	9.71	0.81
	PW91	Non	DNP	10.67	0.89
	B86-PW91c ^e	Non	DNP	2.64	0.96
	PBE-PW91c ^f	Non	DNP	3.38	0.93
	PBE	Non	DNP	3.27	0.93
[120]	PW91	Oui	6-31G+spd	9.62	0.91
	MPW1PW91 ^g	Oui	6-31G+spd	2.93	1.08
	mPW91 ^h	Oui	6-31G+spd	2.29	1.01
[115]	mPBE ⁱ	Oui	cc-pV5Z ^j	3.17	0.97
[117]	X3LYP ^k	Oui	aug-cc-pVTZ(-f)	1.06	0.92
[116]	xPBE ^l	Oui	aug-cc-pVTZ(-f)	2.61	0.96
[114]	TPSS ^m	Oui	aug-cc-pV5Z	2.01	0.95
[114]	TPSSh ⁿ	Oui	aug-cc-pV5Z	1.48	0.96
[111]	RHF+HL	Non	aug-cc-pV5Z(-gh)	1.48	0.91
[124]	SAPT	-	- ^o	1.00	1.00
[125]	CCSD(T)	Oui	aug-cc-pV5Z	0.97	1.00
[126]	QMC	-	-	1.00	1.00

^atriple zeta + 1s3p2d fonctions de polarisation

^bintégration numérique

^cparamétrisation de l'énergie de corrélation donnée dans la réf. [29]

^dbase numérique double avec fonction de polarisation, voir la réf.[119]

^eéchange [38] + corrélation [42]

^féchange [43] + corrélation [42]

^gPW91 hybride modifiée [121]

^hPW91 modifiée [122]

ⁱPBE modifiée : [115]

^jsans contraction

^kB3LYP reparamétrée [117]

^lPBE modifiée [116]

^mméta-GGA [34]

ⁿméta-GGA hybride [123]

^ocombinaisons de différentes bases suivant les termes perturbatifs

TAB. 2.5 – Energies de liaison et distances d'équilibre pour le système He_2 dans différentes approximations.

En comparaison des calculs post-HF, voir par exemple les références [118, 126, 127] pour une revue complète des valeurs obtenues par les méthodes les plus poussées, une précision acceptable est loin d'être obtenue pour les résultats KS. Il est assez difficile de trouver une fonctionnelle donnant un résultat

significatif pour les deux paramètres simultanément, mais nous pouvons considérer X3LYP comme la plus précise pour l'énergie de liaison même si la distance d'équilibre reste alors assez éloignée du résultat de référence. Ce qui n'est pas le cas de mPW91 qui donne une bonne distance d'équilibre et remédie en partie au problème de la surestimation du puits par PW91 mais malheureusement pas suffisamment. Aucune des fonctionnelles présentées dans ce tableau n'est en mesure de décrire convenablement le minimum de vdW présent entre deux atomes d'hélium.

Le dimère Ne_2 est aussi un des systèmes le plus systématiquement testé et les résultats obtenus par ces différentes études sont présentés dans le tableau 2.6. Ils montrent le même caractère erratique et peu de conclusions fiables peuvent en être tirées, si ce n'est que les résultats du dimère d'hélium ne sont pas transférables au cas du système Ne_2 . Bien que LDA et PW91 surestiment l'énergie de liaison et que les reparamétrisations de PW91 tendent à réduire ce comportement, il n'est pas simple de déterminer une fonctionnelle capable de donner des paramètres en accord quantitatif avec les résultats de référence. Nous pouvons considérer la fonctionnelle PBE et ces versions modifiées comme se rapprochant le plus des valeurs expérimentales pour ce système.

Référence	Méthode	Corr. BSSE	Base employée	ϵ_m	ξ_m
[99]	LDA	Oui	TZP ^a	3.75	0.90
[107]	H&H	-	- ^b	-	-
[108]	LDA ^c	Oui	4s3p1d	5.46	0.85
	PW91	Oui	4s3p1d	3.92	0.97
	PBE	Oui	4s3p1d	1.54	1.00
[85]	LDA	Non	DNP ^d	5.32	0.85
	PW91	Non	DNP	3.78	0.97
	B86-PW91c ^e	Non	DNP	1.04	1.04
	PBE-PW91c ^f	Non	DNP	1.48	0.99
	PBE	Non	DNP	0.82	0.99
[109]	PW91	Oui	aug-cc-pV5Z	3.80	0.97
[115]	mPBE ^g	Oui	cc-pV5Z ^h	1.37	1.02
[117]	X3LYP ⁱ	Oui	aug-cc-pVTZ(-f)	0.82	0.94
[116]	xPBE ^j	Oui	aug-cc-pVTZ(-f)	1.02	1.03
[114]	TPSS ^k	Oui	aug-cc-pV5Z	0.82	1.06
[114]	TPSSH ^l	Oui	aug-cc-pV5Z	0.66	1.06
[111]	RHF+HL	Non	aug-cc-pV5Z(-gh)		0.95
[128]	CCSD(T)	Oui	IO240+fonctions de liaison	0.97	1.00
[129]	CCSD(T)	Oui	[18s13p8d6f3g2h]	0.98	1.00

^atriple zeta + 1s3p2d fonctions de polarisation

^bintégration numérique

^cparamétrisation de l'énergie de corrélation donnée dans la réf. [29]

^dbase numérique double avec fonction de polarisation, voir la réf. [119]

^eéchange [38] + corrélation [42]

^féchange [43] + corrélation [42]

^gPBE modifiée [115]

^hsans contraction

ⁱB3LYP reparamétrisée [117]

^jPBE modifiée [116]

^kméta-GGA [34]

^lméta-GGA hybride [123]

TAB. 2.6 – Energies de liaison et distances d'équilibre pour le système Ne_2 dans différentes approximations.

Pour le même dimère ainsi que pour Ar_2 , une étude de 25 fonctionnelles différentes a été réalisée [130] dans une même base (6-31G**), avec correction de la BSSE, sans réelle conclusion si ce n'est la ten-

dance à la surestimation pour LDA ainsi que pour PW91. Le même genre de compilation de résultats est possible pour Ar₂ et Kr₂, mais aucun changement notable n'est à décélérer. Concernant les calculs *ab initio* nous pouvons nous référer à l'article de Gdanitz [129] qui donne une liste sélective des calculs récents utilisant les méthodes CCSD(T) et MP4 par exemple. Il faut signaler que de nombreuses études DFT déjà citées précédemment traitent aussi des cas Ar₂ et Kr₂ et que les mêmes conclusions peuvent être dessinées. Aussi pour parfaire la description des résultats, intéressons-nous aux résultats des fonctionnelles LDA, PW91, PBE et PBE0 [131, 132] pour nos dimères-tests.

Nos calculs

Vue la qualité inhomogène des résultats de la littérature, il nous a semblé important de faire une étude systématique avec un protocole bien établi. Tout d'abord, un étude de base s'impose, dans le sens où la plupart du temps dans les calculs KS cette dépendance de base est négligée [133]. Nous pouvons par exemple nous intéresser au dimère de néon, et tester quelques bases emblématiques pour différentes fonctionnelles. La compilation de ces résultats est présentée dans le tableau 2.7. L'analyse de ces valeurs révèle qu'il est nécessaire d'utiliser une base suffisamment grande d'une part pour espérer obtenir un minimum (LDA en base minimale ne lie pas les atomes), et que d'autre part l'ajout de fonctions diffuses et de polarisation s'avère indispensable pour l'obtention d'un effet de saturation de base. C'est précisément le cas pour la base de Dunning aug-cc-pVTZ qui présente une bonne balance entre temps de calculs et ce à quoi les calculs KS peuvent amener en terme de paramètres des minima. Il a été montré [134] qu'aussi bien pour des calculs d'optimisations de géométrie que de thermochimie (par exemple des enthalpies de formation), dans le cas de fonctionnelles GGA la saturation de base arrive au niveau triple zeta. C'est d'autant plus vrai pour les distances d'équilibre largement moins sensibles aux changements de base que les énergies de liaison. Il faut ajouter que l'étude récente de Tao [114] utilisant la base aug-cc-pVQZ nous conforte dans cette idée, avec des valeurs réduites de puits pour les fonctionnelles LDA et PBE de 5.59 et 1.34 respectivement, en bon accord avec nos valeurs. Sans rentrer dans les détails, l'effet de BSSE a été vérifié, et il en ressort que des corrections d'une dizaine de pour-cent pour les énergies de liaison dans les bases de Dunning sont les limites de cette correction.

	ϵ_m				ξ_m			
	LDA	PW91	PBE	PBE0	LDA	PW91	PBE	PBE0
STO-3G	-	-	0.04	0.02	-	-	0.89	0.91
6-31G	0.27	1.83	0.11	0.04	0.92	0.92	1.00	1.06
cc-pVDZ	0.46	1.92	0.14	0.05	0.90	0.93	1.00	1.04
cc-pVTZ	3.72	2.40	0.46	0.23	0.84	0.97	1.01	1.03
aug-cc-pVDZ	4.64	4.78	1.62	0.84	0.85	0.97	1.00	1.02
aug-cc-pVTZ	5.83	3.77	1.37	0.76	0.85	0.98	1.00	1.01
aug-cc-pVQZ	5.65	3.55	1.40	0.81	0.85	0.98	1.00	1.01

TAB. 2.7 – Influence de la base pour les paramètres ξ_m et ϵ_m en calculs KS pour différentes fonctionnelles, pour le dimère de néon.

De plus, il apparaît clairement que pour ce cas, PBE mais aussi la fonctionnelle hybride PBE0 contenant 25% d'échange HF, et dans une approche pragmatique (en considérant uniquement ces deux paramètres), peuvent être considérées comme un choix raisonnable. Cependant en s'intéressant aux dimères plus lourds, ces résultats semi-quantitatifs ne sont pas transférables.

Si maintenant nous regardons les caractéristiques d'une fonctionnelle donnée pour les cinq dimères, les figures 2.6 pour LDA et PW91 et 2.7 pour PBE et PBE0 sont obtenues. Les résultats LDA sont explicites : pour tous les dimères nous observons une surestimation du puits mais aussi une sous-estimation de la

distance d'équilibre. Autrement dit les courbes LDA ont des murs de répulsion pas assez répulsifs. Nous constatons que le cas He_2 est le plus problématique (minimum en dehors du cadre de la figure 2.6), avec un facteur supérieur à 10, puis Ne_2 (5.9), Ar_2 (2.5) puis Kr_2 (2.1) et enfin Xe_2 (1.9). Nous constatons donc une corrélation avec le nombre d'électrons, qui lorsque celui-ci croît réduit la tendance à la surestimation de l'échange. Dans une moindre mesure, il en va de même pour la distance d'équilibre qui se dirige vers la valeur cible 1.0 lorsque le nombre d'électrons augmente.

Le passage à une correction au gradient, profite surtout aux éléments lourds, en réduisant par des facteurs supérieurs à 2 l'énergie de liaison. Le minimum donnée par PW91 pour la courbe Ar_2 est en bon accord (4% d'erreur) sur la valeur de ϵ_m et 6% sur la distance d'équilibre. Pour les deux systèmes les plus lourds des courbes moins liantes sont obtenues, avec un minimum déplacé sur la droite, ce qui peut se traduire par un mur à très courtes distances bien plus répulsif que LDA.

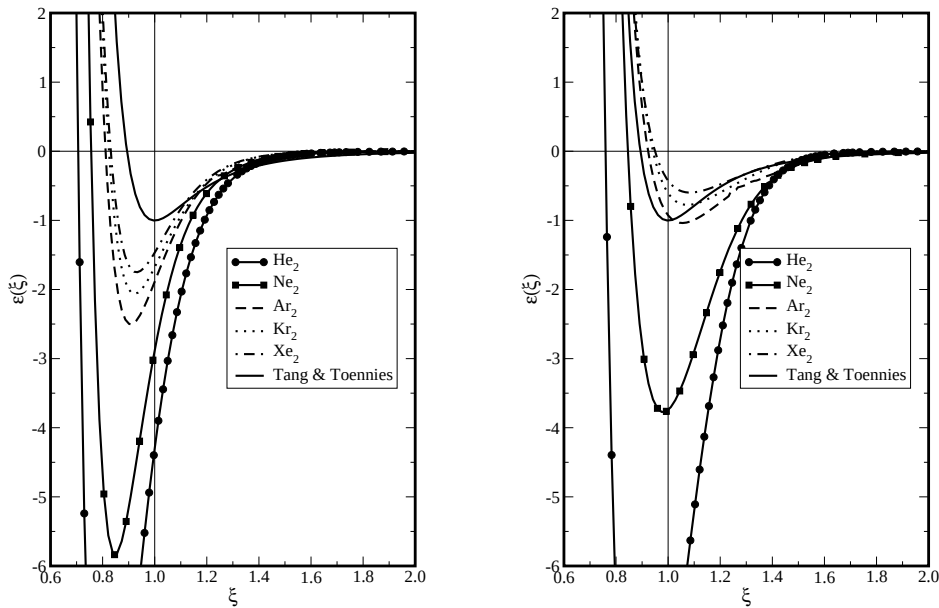


FIG. 2.6 – Potentiels réduits, corrigés de la BSSE, dans l'approche KS avec les approximations LDA (à gauche) et PW91 (à droite) pour les cinq homo-dimères dans la base aug-cc-pVTZ.

Il est assez étrange de constater que les courbes PBE présentent des différences assez significatives avec les courbes PW91 dans le sens où initialement la construction de PBE n'était qu'une simplification de la fonctionnelle PW91. Mais en s'intéressant aux comportements du facteur d'amélioration de ces deux fonctionnelles dans la région des grands gradients de densité réduits [85], ces différences s'expliquent assez facilement. Pour de grands s , f_x^{PW91} prend la valeur 1, tandis que f_x^{PBE} tend vers une valeur plateau supérieure à 1.8. De ce fait, la réduction de la surestimation dans le cas He_2 est drastique, un facteur de 3 entre les énergies de liaison PW91 et PBE est observé. Nous constatons aussi l'effet du changement de comportement à s grand, qui réduit les énergies de liaison d'au moins de moitié dans tous les autres dimères. Mais cela produit maintenant des énergies largement sous-estimées pour Ar_2 , Kr_2 et Xe_2 , inférieures à 0.5.

Finalement, le passage à une fonctionnelle hybride est presque anecdotique, les résultats se dégradant encore un peu plus, seul He_2 reste trop liant, tandis que les autres dimères sont mal décrits avec un décalage conséquent de la distance d'équilibre de plus de 5%, et surtout une énergie de liaison bien trop faible, au mieux $\xi_m = 0.75$ pour Ne_2 . Par une étude systématique par fonctionnelle, choisie parmi les plus emblématiques, il est donc possible de déterminer une certaine logique dans la description par la méthode KS des dimères de gaz rares.

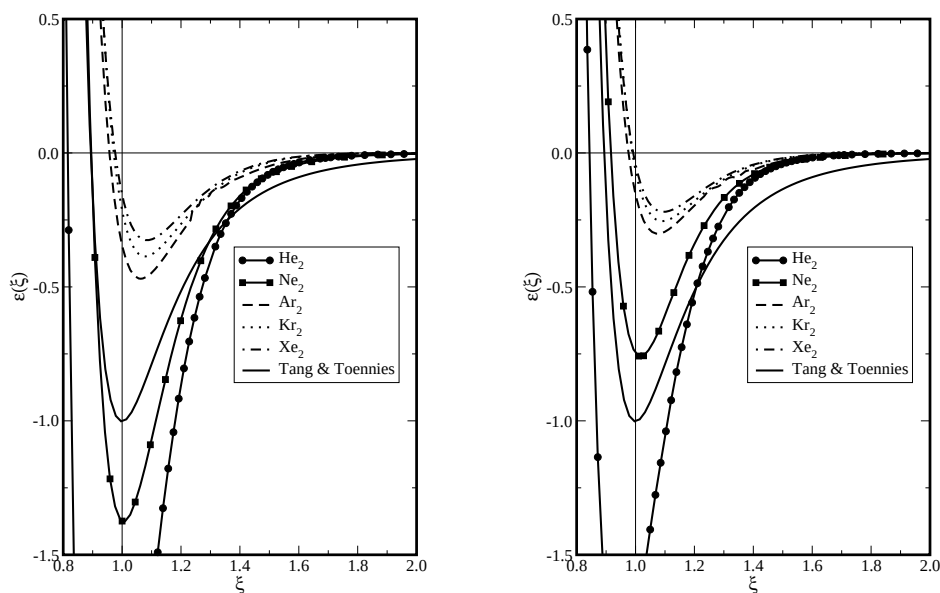


FIG. 2.7 – Potentiels réduits, corrigés de la BSSE, dans l'approche KS avec les approximations PBE (à gauche) et PBE0 (à droite) pour les cinq homo-dimères dans la base aug-cc-pVTZ.

2.3.3 Conclusions possibles ?

A la vue de la figure 2.8, qui présente les deux paramètres réduits principaux des courbes d'interaction entre les quatre premiers homo-dimères mais aussi les différents hétéro-dimères, le caractère non-prédictif des calculs KS dans les approximations LDA, PBE ou encore la fonctionnelle méta-GGA TPSS est facilement identifiable. En comparaison d'approches post-HF telles que MP2 ou bien encore CCSD(T), il faut reconnaître que la "dispersion" des résultats pour une même fonctionnelle est affligeante. La concentration des points des calculs CCSD(T), et dans une moindre mesure MP2, nous indique clairement que cette méthode est applicable dans des cas plus complexes encore et que de bons résultats peuvent en être tirés. Ce n'est malheureusement pas le cas des calculs KS-LDA qui peuvent bien trop lier dans certains cas, le plus souvent d'ailleurs pour les plus petits nombres d'électrons dans les systèmes, et qui surestiment plus légèrement dans le cas de systèmes plus lourds. En regardant l'allure des résultats pour les fonctionnelles PBE et TPSS, des puits insuffisamment profonds sont observés, cet effet s'accroissant lorsque s'élève aussi le nombre d'électrons, ce qui n'est pas le cas dans les calculs CCSD(T), peu de différences apparaissant entre les valeurs de profondeurs de puits.

C'est bien le caractère erratique de la méthode KS qui est le principal enseignement de cette étude, dans le sens où pour un système donné, il est, mis à part les exceptions LDA qui surestiment les énergies de liaison et les fonctionnelles à base de l'échange de Becke qui ne lient pas les atomes, impossible de prévoir quel résultat va donner telle ou telle combinaison d'échange-corrélation. Nous possédons néanmoins des indications concernant les possibilités offertes par des fonctionnelles d'échange corrigées au gradient. En reprenant l'étude sur les facteurs d'amélioration [135] il est possible d'un point de vue pratique de déterminer si une fonctionnelle va produire un minimum. C'est le comportement de ce dernier dans la limite des grands gradients réduits, qui peut-être interprété en terme de la vérification de la relation de Lieb-Oxford globale ou locale, qui offre la possibilité d'une liaison entre atomes à couches fermées.

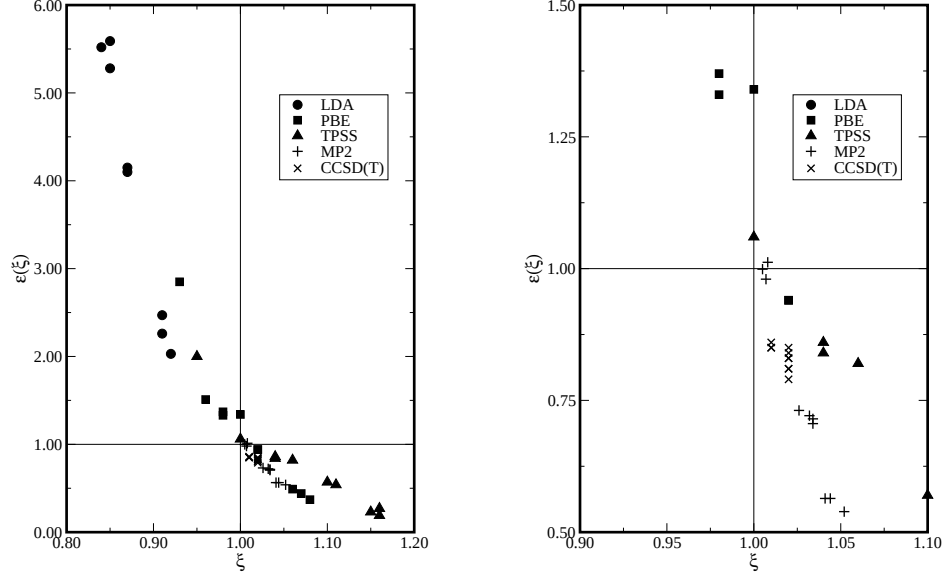


FIG. 2.8 – Caractère erratique des paramètres réduits dans les approches LDA, PBE et TPSS (réf.[114]) en comparaison de calculs purement *ab initio* (MP2 et CCSD(T)), dans la base aug-cc-pVQZ pour les systèmes He_2 , Ne_2 , Ar_2 , Kr_2 , mais aussi HeNe , HeAr , HeKr , NeAr , NeKr et ArKr . Graphique de droite correspond à un zoom autour de la valeur cible (1,1).

Si nous considérons que la fonctionnelle de corrélation doit être responsable de la liaison de type vdW, alors nous sommes en droit d'imposer à la contribution d'échange associée à celle correspondant à l'énergie cinétique plus le terme de Hartree de produire une courbe répulsive, ce qui implique comme Lacks et Gordon le pensent [83] que les échanges qui satisfont la relation de Lieb-Oxford globalement sont à utiliser. La différence entre les deux conditions se retrouve entre dans les deux expressions mathématiques du facteur d'amélioration, avec $A_x = -3/4(3/\pi)^{1/3}$ et $y = |\nabla n|/n^{4/3}$:

$$f_x(y) \sim \frac{y}{6A_x \ln(y)} \quad (2.78)$$

$$f_x(y) \leq 2.273. \quad (2.79)$$

En effet, les fonctionnelles satisfaisant l'inégalité (2.79) produisent des minima tandis que l'échange exact et B88, par exemple, qui violent cette inégalité, produisent des courbes purement répulsives.

Dernier point noir, le comportement asymptotique qui traduit l'absence des corrélations de longue-portée. Comme dans les calculs GK, c'est bien la décroissance exponentielle de la densité qui impose son comportement asymptotique. De plus les fonctionnelles de corrélation, aussi bien dans l'approximation locale que semi-locale, ne sont pas en mesure de rendre compte des corrélations de longue-portée qui sont les vraies responsables d'une liaison de vdW. Cette décroissance exponentielle est visible dans la figure 2.9, qui présente pour la fonctionnelle PBE le comportement à grande distance des cinq homo-dimères. Remédier à ce problème, est évidemment le problème fondamental auquel doit s'attacher tout traitement DFT pour décrire convenablement les forces de dispersion.

Nous pouvons conclure que les forces de dispersion sont absentes de la description par les fonctionnelles usuelles et que si une fonctionnelle donne un minimum, c'est pour de mauvaises raisons. En reprenant l'analyse de Harris [80], nous sommes en mesure de donner une explication quant à l'apparition d'un minimum.

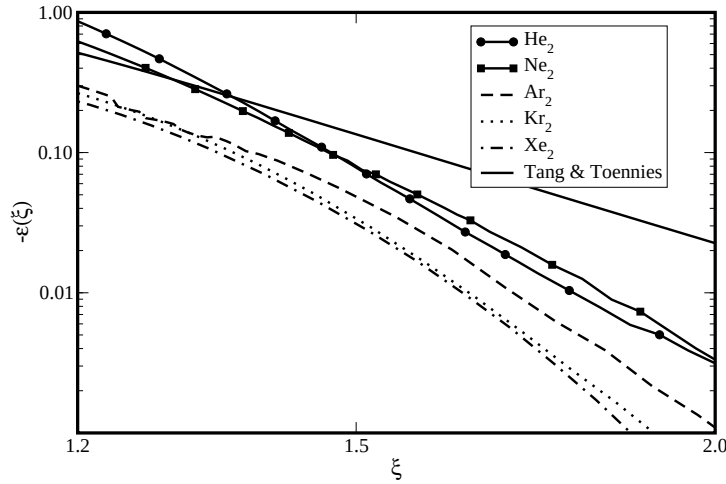


FIG. 2.9 – Comportement asymptotique des potentiels réduits KS-PBE pour les cinq homo-dimères dans la base aug-cc-pVTZ, en échelle logarithmique.

2.3.4 Origine du problème

Il est évident que, comme dans les calculs GK, les calculs KS résultent d'un subtil équilibre entre l'attraction formée des termes d'échange-corrélation, et de la répulsion du terme cinétique. Pour les différentes méthodes (HF, GK et KS), il est possible d'exprimer en terme d'intégrales de recouvrement S , la dépendance des contributions d'échange et cinétique. Prenons le cas d'un calcul HF, il est assez évident que le terme cinétique ainsi que le terme d'échange possèdent une dépendance au carré de S :

$$\Delta E^{\text{HF}} \approx (C_k^{\text{HF}} - C_x^{\text{HF}}) S^2. \quad (2.80)$$

Il en résulte une courbe purement répulsive, qui après l'ajout de corrélation, sera en mesure de produire un minimum. Dans la théorie HF et surtout post-HF, la création d'une liaison de van der Waals peut être directement associée à une expression de corrélation.

Avec le même cheminement, nous arrivons pour les calculs KS dans son approximation locale, à l'expression suivante :

$$\Delta E^{\text{KS}} \approx C_k^{\text{KS}} S^2 - C_x^{\text{KS}} S^{4/3}, \quad (2.81)$$

qui n'est finalement que la mise en équation du phénomène de surestimation de l'échange, qui détruit l'équilibre entre les deux principales contributions. Ce constat explique ainsi la fâcheuse tendance qu'à LDA à la surestimation du puits de potentiel. C'est bien une interaction non-physique d'échange de longue portée qui est donc responsable de l'apparition d'une liaison entre atomes de gaz rares, et non parce que des corrélations électroniques sont présentes dans le modèle. Dans cette vision, nous comprenons aussi pourquoi le schéma GK "améliore" la description des interactions entre atomes inertes, en contrebalançant la surestimation de l'échange par un terme d'énergie cinétique en $S^{5/3}$:

$$\Delta E^{\text{GK}} \approx C_k^{\text{GK}} S^{5/3} - C_x^{\text{GK}} S^{4/3}. \quad (2.82)$$

Ce n'est finalement qu'une compensation d'erreur, qui produit, dans une certaine mesure, des résultats significativement meilleurs dans le cadre de l'approche GK comparés aux valeurs obtenues par le schéma KS-LDA par exemple.

2.3.5 Solutions alternatives

Les constats précédents amènent évidemment des pistes pour de possibles corrections afin d'obtenir une description la plus précise possible des interactions de van der Waals. Une revue des propositions anciennes comme les plus récentes est présentée dans la suite.

Plusieurs angles d'attaque sont possibles pour donner une description des corrélations de longue-portée dans le cadre DFT. La première solution, certainement la plus évidente, est l'ajout *ad hoc* de fonctions semi-empiriques rendant compte des effets de dispersion à un calcul KS usuel [136, 137]. En ajoutant des fonctions du type $\sum_n f_{2n}(R)C_{2n}/R^{2n}$, avec $f_{2n}(R)$ une fonction d'atténuation qui tente au mieux d'éviter les problèmes de divergence à petite distance et de double comptage de la partie de corrélation. Le choix du terme d'échange semble être de première importance, avec la nécessité d'avoir un potentiel répulsif en ne comptabilisant que la contribution d'échange associée à l'énergie cinétique. Par exemple l'ajout d'une correction empirique à une courbe B3LYP semble raisonnable en comparaison d'un calcul PW91 augmentée d'une correction à la main de l'énergie de corrélation [137]. Cette approche pragmatique produit de bons résultats et s'applique facilement à de gros systèmes mais le vrai problème de cette approche est qu'il faut pouvoir définir les coefficients C_{2n} , soit en prenant les valeurs expérimentales, soit par le jeu de règles de combinaison à partir de données théoriques.

Il a été montré que l'utilisation d'une base DFT dans les calculs SAPT [138, 139, 140] présentent aussi un certain intérêt même s'il faut reconnaître que l'on est plus directement dans la recherche d'une fonctionnelle d'échange-corrélation. Les résultats obtenus sont très précis [82, 141, 142], mais son application à des systèmes de tailles plus grandes reste pour l'heure hors de portée. Appliquée aux calculs de polarisabilité [143], cette approche conduit à des résultats en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Une autre manière de traiter le problème est d'obtenir un potentiel d'échange-corrélation qui possède les caractéristiques nécessaires à la description des forces de van der Waals. C'est l'approche proposée par Tozer [72], qui s'intéresse aux déformations statiques de la densité résultantes de l'application d'un potentiel non-local et qui donne au moyen du théorème de Hellmann-Feynman une force résultante. Malheureusement, à partir de cette approche seuls des systèmes simples peuvent être étudiés, et qui plus est, il semble impossible d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation à partir du potentiel.

Toutes les autres approches vont finalement s'atteler à donner une forme explicite de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Une manière de s'attaquer à ce problème réside dans le choix d'une approximation de la fonction de réponse dynamique densité-densité, soit à partir des expressions de la TDDFT, soit directement à partir des polarisabilités. Par l'application du théorème de fluctuation-dissipation combiné à la connexion adiabatique, un accès à une expression de la fonctionnelle de corrélation non-locale est possible.

Simplement, en utilisant le modèle du gaz d'électrons libres dans l'expression de la polarisabilité [144] une expression similaire à la dérivation de Rapcewicz et Ashcroft [145] et Andersson [146] est obtenue. A partir du modèle dit de plasmon :

$$\alpha(\vec{r}, \vec{r}'; iu) \approx \frac{n(\vec{r})}{[\omega_p^2(\vec{r}) + u^2]} \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (2.83)$$

où $\omega_p(\vec{r}) = \sqrt{4\pi n(\vec{r})}$ est la fréquence plasma local, nous obtenons une énergie de corrélation non-locale pour des systèmes sans recouvrement, après une intégration par partie et une intégration sur les fréquences :

$$E_c \approx -\frac{3\hbar}{4(4\pi)^{3/2}} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{1}{r_{12}^6} \frac{\sqrt{n_A(\vec{r}_1)n_B(\vec{r}_2)}}{\sqrt{n_A(\vec{r}_1) + n_B(\vec{r}_2)}} \quad (2.84)$$

A moins d'utiliser un cut-off dans la zone des faibles densités [145, 146], cette expression surestime

largement les coefficients de dispersion des atomes. Basé sur ce modèle, le travail du groupe de Lundqvist [147, 148, 149], s'affranchit d'une quelconque séparation entre entités distinctes, permettant ainsi le travail avec des systèmes se recouvrant [50]. Le point fort de cette description réside dans la possibilité de traiter des systèmes périodiques lamellaires tels que le graphite, le BN, ou encore MoS₂ ce qui est impossible par des approches perturbatives classiques [48]. Les résultats obtenus par cette méthode aussi bien au niveau moléculaire qu'en conditions périodiques, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Récemment, une proposition [150, 151] qui concerne l'application de cette énergie de corrélation combinée à une séparation de portée a été proposée. Cette idée de séparation de l'interaction électronique, a aussi été testée [152] par un traitement explicite de la fonction de réponse, qui fournit des valeurs correctes de coefficients de dispersion.

Le traitement de la susceptibilité dans l'approximation RPA offre une autre possibilité [153, 48, 49], car elle s'affranchit des problèmes de séparation en sous-systèmes, mais aussi d'un traitement perturbatif. Elle offre de plus, l'avantage de contenir la physique nécessaire à une description des forces de van der Waals [154]. Malheureusement cette approche d'une part, n'est pas suffisante pour obtenir des coefficients de dispersion corrects, mais d'autre part l'ajout d'une approximation du noyau d'échange-corrélation semble inévitable dans l'équation (2.63) [155, 156, 157].

Un autre grand axe de recherche est l'application de méthodes à N -corps, qui intrinsèquement contiennent les effets de corrélation électronique. Ces approches peuvent être rassemblées en trois groupes : il est possible d'abord de citer les travaux concernant la méthode GW à base de DFT [158]. En traitant explicitement l'interaction électronique par la recherche de la fonction de Green du système [158], on passe ainsi à une description en quasi-particule du couple électron-trou, rendant compte des forces de dispersion [159]. Il est alors possible de déterminer l'énergie totale de système [160, 161] autorisant ainsi le calcul de courbe de dissociation de bonne qualité.

Récemment, une méthode *ab-initio*-DFT [162, 163, 164], qui allie une approche en OEP, pour obtenir des orbitales KS corrigée des effets de la self-interaction, à un traitement perturbatif de second ordre, présente une solution intéressante dénommée OEP-MBPT(2). Son application à des systèmes chimiques simples a montré son intérêt, mais dans une approche utilisant des fonctions de base localisées, malgré des améliorations significatives des paramètres d'équilibre de dimères d'atomes légers à couches fermées, cette approche souffre des effets de BSSE qui peuvent s'avérer assez importants.

Pour terminer, la dernière voie empruntée est l'utilisation d'un traitement perturbatif à la suite d'un calcul KS. Le développement d'une théorie perturbative dans le cadre de la DFT [165, 166] a été présenté mais uniquement dans le cadre d'une perturbation mono-électronique. Görling et Levy [167, 168] ainsi que Engel [169] ont montré qu'il était possible à partir d'orbitales construites grâce à l'utilisation de l'OEP, d'obtenir des courbes d'interaction entre dimères de gaz rares possédant les bonnes propriétés avec un accord semi-quantitatif avec les données expérimentales pour les dimères He₂ et Ne₂, par un ajout d'énergie de corrélation du second ordre semblable à une expression MP2.

A la vue des résultats du tableau 2.8, s'il est sûr qu'aucune méthode à l'heure actuelle n'est en mesure de décrire absolument parfaitement le cas simple du dimère d'hélium ou de néon, il est néanmoins possible, à coût souvent prohibitif, d'incorporer les forces de dispersion soit *a posteriori*, soit par un traitement de la fonctionnelle de corrélation. Malheureusement, seules quelques approches sont en mesure de travailler en conditions périodiques, là où comme nous le montrerons dans le prochain paragraphe, les fonctionnelles usuelles ne peuvent pas rendre compte de phénomènes de cohésion liés aux forces de London.

Réf.	Méthode	He ₂		Ne ₂	
		ϵ_m	ξ_m	ϵ_m	ξ_m
[169]	DFT-PT	1.50	0.97	2.28	0.94
[137]	DFT+vdW	rép.	rép.	0.49	0.97
[150, 151]	LC-ALL	0.78	1.02	0.95	1.04
[140]	DFT-SAPT	1.00	1.00	-	-
[164]	OEP-MBPT(2)	0.67	1.05	0.86	1.02
[157]	TD-DFT	1.18	1.01	-	-
[151]	LC-ALL	0.82	1.02	0.99	1.00

TAB. 2.8 – *Compilations des résultats des différentes approches récentes pour un traitement des corrélations de longue portée pour les dimères He₂ et Ne₂.*

2.4 Phases condensées

Les cristaux moléculaires, les systèmes lamellaires (graphite par exemple) sont autant d'exemples d'intérêts physiques indéniables dont la cohésion est assurée principalement par les forces de van der Waals. Nous pouvons aussi citer des matériaux ioniques tel CsCl dont la structure cristalline est aussi influencée par des effets dispersifs. A la vue des résultats obtenus par la DFT, pour la description de l'interaction prise simplement entre deux atomes à couches électroniques saturées, nous ne pouvons évidemment qu'être suspicieux quant à son application dans l'étude de systèmes solides.

2.4.1 Exemples typiques

L'intérêt porté aux matériaux lamellaires, liés principalement par des interactions faibles entre électrons π se recouvrant faiblement, et qui sont à la base de nombreuses applications nanotechnologiques, telle que la lubrification ou bien encore la catalyse, réside dans le simple fait qu'ils représentent un vrai challenge pour la méthode DFT. Même si les calculs LDA, (voir par exemple la référence [170] et celles citées à l'intérieur), produisent des distances interplanaires en bon accord avec les résultats expérimentaux [171, 172], les énergies de cohésion de manière surprenante sont largement sous-estimées. Seul l'ajout d'une correction empirique [170, 173] remédie au problème de l'absence des corrélations de longue-portée. Le passage à une correction de gradient surestime le paramètre structural c/a d'un facteur approximatif de 1.5 [170] et produit une énergie de cohésion faible. L'utilisation d'une fonctionnelle non-locale permet une description quantitativement correcte de l'interaction entre des plans graphitiques [148]. D'autre systèmes présentant la même structure lamellaire tels que le nitrure de bore (BN) [174, 175, 176], ainsi que quelques oxydes ou sulfides, MoS₂ [177] ou bien encore V₂O₅ [178], sont autant de structures-test dans lesquelles les forces de van der Waals jouent un rôle primordial.

Evidemment, les cristaux moléculaires, dont la cohésion est assurée en majeure partie par une interaction entre électrons π des cycles aromatiques, sont aussi mal décrits par les calculs DFT. La caractéristique principale de l'erreur commise est la surestimation du volume d'équilibre des structures [179, 180]. En particulier le paramètre de maille est surestimé selon l'axe principal d'empilement, pointant ainsi le manque évident de corrélation de longue portée entre les orbitales π , et ce malgré une bonne description des liaisons hydrogènes. De plus, il est à noter que l'étude théorique de diagrammes de phases de systèmes aussi simple que l'azote se révèle d'une grande complexité [181], et que parmi un grand nombre de ces phases, certaines appelées moléculaires, il se forme des molécules de N₂ qui interagissent en partie par le biais de force de dispersion, incorrectement décrites par la DFT [182].

Plus simplement encore, il est possible de s'intéresser à des systèmes avec un seul type d'atome, par exemple des cristaux de sélénium ou bien encore de tellure qui présentent sous certaines conditions de pression de longues chaînes covalentes tenues entre elles par des forces dispersives. La distance inter-chaîne est sous-estimée par LDA, ce qui implique la tendance usuelle à trop lier, et est surestimée par GGA qui n'est donc pas assez liante [183]. Enfin les solides de gaz rares se présentent encore une fois comme l'archétype même du système lié uniquement par des forces de van der Waals et méritent un peu plus d'attention, avec une littérature un peu moins abondante concernant les tentatives de description par la DFT.

2.4.2 Détails techniques

L'utilisation d'un code de calculs en ondes-planes, VASP ("*Vienna Ab initio Simulation Package*") [184, 185, 186] pour ne citer que lui, basé sur une approche PAW ("*Projector Augmented Wave*") [187] requiert un certain apprentissage, qui a pu être en partie réalisé par une étude des solides de gaz rares par les fonctionnelles usuelles LDA, PW91 et PBE.

Formalisme PAW

Le but avoué de ce paragraphe n'est pas de présenter une revue détaillée de la méthode PAW, les références [188, 189] sont un bon point de départ pour cela, ni même de présenter spécifiquement l'implémentation faite dans VASP, voir plutôt les références [190, 191] pour les détails techniques, mais bien de résumer les grands principes de cette approche.

Pour décrire une fonction d'onde typique dans un solide, il faut un grand nombre de fonctions de base afin de rendre compte des variations brutales de la fonction d'onde à l'approche du noyau. En travaillant avec un nombre fini d'éléments de base (typiquement des ondes planes), l'utilisation d'un pseudo-potentiel va permettre la description de la répulsion de Pauli des électrons de coeur par l'intermédiaire d'un potentiel effectif qui repousse les électrons de valence hors de la région du coeur. La fonction d'onde résultante est alors suffisamment douce pour être représentée par des ondes planes, mais alors l'information sur la fonction d'onde est perdue ainsi que sur la densité dans un voisinage proche du noyau. Pour plus de détails concernant les approches en pseudo-potentiel, nous pouvons nous référer aux revues de Payne [192] et Singh [193]. Une autre possibilité, l'approche APW pour "*Augmented Plane Waves*" consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une à base des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des coeurs, et l'autre sur un ensemble de fonctions (appelées enveloppes) dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones, l'une définie par des sphères centrées sur les noyaux et l'autre par la région où les liaisons se forment. Evidemment une attention toute particulière doit être portée à l'interface des deux régions. C'est la combinaison étendue de ces deux approches qui donne naissance à la méthode PAW.

Dans la méthode PAW, la fonction d'onde mono-électronique $|\Phi_a\rangle$ est déduite de la fonction d'onde pseudo $|\tilde{\Phi}_a\rangle$, avec a l'indice de la bande (l'état) :

$$|\Phi_a\rangle = |\tilde{\Phi}_a\rangle + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Phi}_a \rangle. \quad (2.85)$$

Dans l'équation précédente, l'indice i est un raccourci pour donner la position du site atomique $\vec{R}_i$, les nombres quantiques des moments angulaires l_i et m_i , mais il se réfère aussi à l'indice de l'énergie ϵ_i . Les fonctions d'onde mono-électronique pseudo $|\tilde{\Phi}_a\rangle$ sont les quantités variationnelles du problème et

sont développées dans l'espace réciproque sur la base d'ondes planes telles que :

$$\langle \vec{r} | \tilde{\Phi}_a \rangle = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{a,\vec{G}}(\vec{r}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad (2.86)$$

avec Ω le volume de la cellule de Wigner-Seitz. Nous imposons à ces fonctions d'onde pseudo $|\tilde{\Phi}_a\rangle$ d'être identiques à la fonction d'onde exacte $|\Phi_a\rangle$ dans la région intersticielle. Mais aussi elles doivent être suffisamment molles dans les sphères PAW, même si elles ne sont que de mauvaises approximations de $|\Phi_a\rangle$, car par exemple les normes ne sont pas respectées. Les ondes partielles tout-électron (AE) $|\phi_i\rangle$ sont les solutions d'équations radiales de Schrödinger pour des atomes de référence non-polarisés en spin à l'énergie ϵ_i et de moment angulaire l_i ,

$$\langle \vec{r} | \phi_i \rangle = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} u_{l_i, \epsilon_i}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) Y_{l_i, m_i}(\widehat{\vec{r} - \vec{R}_i}), \quad (2.87)$$

où la notation $\widehat{\vec{r} - \vec{R}_i}$ signifie que l'harmonique sphérique Y_{l_i, m_i} dépend uniquement de l'orientation du vecteur $\vec{r} - \vec{R}_i$ et non de sa norme. Les ondes partielles pseudo $|\tilde{\phi}_i\rangle$ sont équivalentes aux ondes partielles AE $|\phi_i\rangle$ en dehors d'un rayon de coeur r_c choisi approximativement comme la moitié de la distance entre premiers voisins :

$$\langle \vec{r} | \tilde{\phi}_i \rangle = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \tilde{u}_{l_i, \epsilon_i}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) Y_{l_i, m_i}(\widehat{\vec{r} - \vec{R}_i}). \quad (2.88)$$

Quant aux fonctions de projections $\langle \tilde{p}_i |$, elles sont les duals bi-orthogonales des ondes partielles :

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.89)$$

A partir des équations précédentes, il est possible de montrer que les densités de recouvrement de charges relatives aux orbitales a et b s'écrivent [187] :

$$\begin{aligned} n_{ab}(\vec{r}) &= \langle \Phi_a | \hat{n}(\vec{r}) | \Phi_b \rangle \\ &= \tilde{n}_{ab}(\vec{r}) - \tilde{n}_{ab}^1(\vec{r}) + n_{ab}^1(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.90)$$

à l'aide des définitions suivantes, où i, j se réfèrent à une paire d'une même atome $\vec{R}_i = \vec{R}_j$:

$$\tilde{n}_{ab}(\vec{r}) = \langle \tilde{\Phi}_a | \hat{n}(\vec{r}) | \tilde{\Phi}_b \rangle \quad (2.91)$$

$$\tilde{n}_{ab}^1(\vec{r}) = \sum_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{\Phi}_a | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Phi}_b \rangle \quad (2.92)$$

$$n_{ab}^1(\vec{r}) = \sum_{ij} \langle \phi_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \phi_j \rangle \langle \Phi_a | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Phi}_b \rangle. \quad (2.93)$$

L'exposant 1 veut simplement dire que l'on travaille avec des quantités mono-centriques, évaluées seulement sur la grille radiale. En utilisant un ensemble complet de projecteurs la pseudo-charge mono-centrique $\tilde{n}^1$ serait exactement identique à $\tilde{n}$ dans les sphères d'augmentation. Le traitement des interactions électrostatiques de longue portée impose l'addition d'une charge de compensation $\check{n}_{ab}$, qui contrebalance le changement de potentiel en dehors des sphères dont l'origine est le remplacement de n_{ab}^1 (exact) par $\tilde{n}_{ab}^1$. Ainsi, la densité $\tilde{n}_{ab}^1 + \check{n}_{ab}$ produit en dehors de la sphère d'augmentation, le potentiel électrostatique produit par n_{ab}^1 . Enfin pour compléter la séparation entre grille radiale et ondes planes afin de permettre le calcul de toutes les composantes de l'hamiltonien, il est utile de prendre la définition suivante :

$$n_{ab}(\vec{r}) = [\tilde{n}_{ab}(\vec{r}) + \check{n}_{ab}(\vec{r})] + \tilde{n}_{ab}^1(\vec{r}) - [\tilde{n}_{ab}^1(\vec{r}) - \check{n}_{ab}^1(\vec{r})], \quad (2.94)$$

et comme la densité $\check{n}_{ab}(\vec{r})$ est un terme mono-centrique avec une contribution unique à l'intérieur des sphères, il vient $\check{n}_{ab}(\vec{r}) = \check{n}_{ab}^1(\vec{r})$.

2.4. PHASES CONDENSÉES

En utilisant l'approximation de coeur gelé (FC), une fois que les fonctions d'onde à l'intérieur des sphères sont générées, elle n'évoluent plus. Ainsi dans VASP, sont utilisées des données PAW standardisées pour une meilleure reproductibilité des calculs. Dans les calculs présentés un peu plus loin, les paramètres définissant les données PAW peuvent être résumés dans le tableau 2.9.

	Valence	r_c^l [u.a]	r_{comp}^l [u.a]	E_{cut} usuelles [eV]	E_{cut} utilisés [eV]
He	1s	1.1	1.1	400	630
Ne	2s2p	1.7	1.8	300	450
Ar	3s3p	1.9	1.9	250	360
Kr	4s4p	2.3	2.4	150	250

TAB. 2.9 – Paramètres des données PAW utilisées pour les calculs des gaz rares. le terme "Valence" désigne les orbitales traitées comme orbitales de valence, r_c^l est la distance limite pour les ondes partielles utilisées dans la construction des charges d'augmentation, et r_{comp}^l est le rayon de cut-off sur les pseudo-ondes partielles.

Pratique

Les systèmes cristallins de Ne, Ar et Kr sont cubiques à faces centrées tandis que l'hélium est censé être en hexagonal compact. Cependant pour de simples raisons pratiques c'est aussi dans la phase cubique à faces centrées que les calculs sur l'hélium ont été réalisés. De plus, ces solides étant des systèmes parfaitement isolants, la recherche d'une convergence en terme de l'échantillonnage dans la première zone de Brillouin n'est pas à proprement parler d'une nécessité absolue. On peut partir des références données dans les revues de Marx et Hutter [4] et de Payne et collaborateurs [192] ainsi que dans le manuel de VASP pour de plus amples détails concernant l'intégration dans l'espace des points- $\vec{k}$. Aussi il a été vérifié que la convergence des énergies est déjà assurées au meV près pour un schéma d'intégration du type Monkhorst-Pack [194] en $5 \times 5 \times 5$, et qu'une approche du type supercellule, c'est-à-dire en représentant non plus le système dans la maille élémentaire mais en la multipliant par un nombre entier produit la même courbe de cohésion. Par exemple en phase cubique à faces centrées, il est possible de doubler la cellule élémentaire dans chacune des directions de l'espace pour passer de quatre atomes dans le système à 32 atomes sans changement notable de la description du système.

Le nombre d'ondes planes utilisées dans les calculs reste aussi un facteur important contrôlant la précision. Un des avantages de l'utilisation d'ondes planes provient du fait que leur nombre est commandé uniquement par un seul paramètre, le cut-off en énergie E_{cut} . En effet, à chaque point- $\vec{k}$ de l'espace réciproque, seuls les ondes de vecteurs $\vec{G}$ telles que

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.95)$$

sont incluses dans la base. Une grossière estimation du nombre d'ondes planes incluses dans un calcul à une valeur de cut-off en énergie donnée, peut être donnée, bien qu'il dépende de la taille de la cellule unitaire et des points- $\vec{k}$ par :

$$N_{PW} = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2}. \quad (2.96)$$

Les valeurs utilisées dans nos calculs sont données dans la dernière colonne du tableau 2.9. A la suite de toutes ces justifications et autres parenthèses techniques, intéressons-nous aux résultats produits par les fonctionnelles usuelles pour les phase solides de gaz rares.

2.4.3 Résultats

Aucune étude, de l'effet du choix des fonctionnelles d'échange-corrélation habituelles dans l'approche KS, n'a à notre connaissance été menée, mis à part des travaux assez anciens [195, 196, 197] basés sur une approche APW- $X\alpha$. Néanmoins des calculs portant, soit sur la zone de hautes pressions [198], soit délaissant les études structurales pour s'intéresser aux propriétés optiques [199, 200, 201] ou bien encore excitoniques [202] par un calcul utilisant le formalisme de Bethe-Salpether [158], ont été menés à partir de calculs KS.

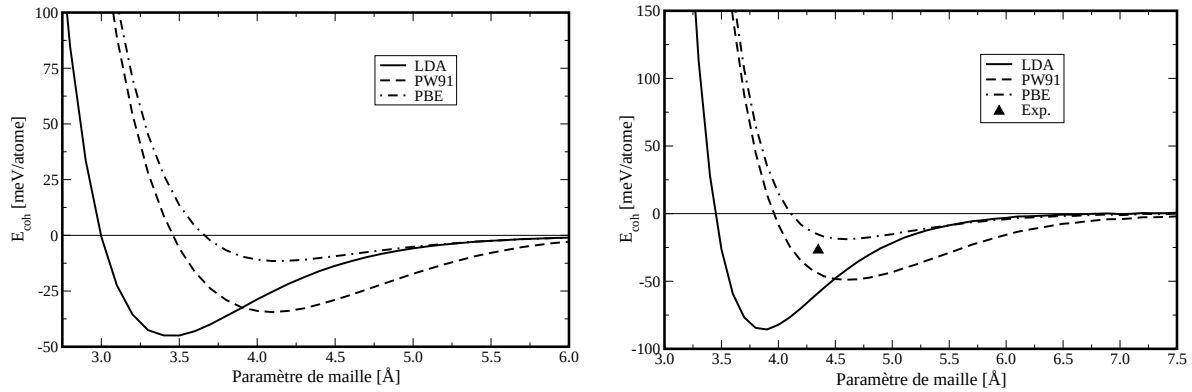


FIG. 2.10 – Courbes KS des énergies de cohésion pour les solides en phase cubique faces centrées de He (à gauche) et Ne (à droite). Les données expérimentales proviennent des références [203, 204].

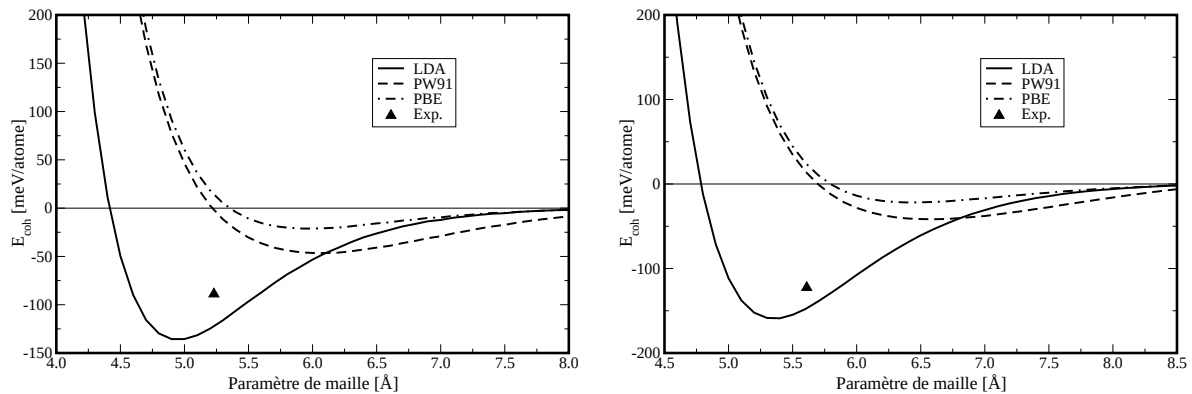


FIG. 2.11 – Courbes KS des énergies de cohésion pour les solides en phase cubique faces centrées de Ar (à gauche) et Kr (à droite). Les données expérimentales proviennent des références [205, 206, 207].

A la vue des courbes des énergies de cohésion en fonction du paramètre de la maille cubique à faces centrées, les conclusions obtenues dans le cadre des calculs sur les dimères s'appliquent. En effet, intéressons nous d'abord au cas du solide d'hélium, même si aucune donnée expérimentale n'est disponible. La différence entre les courbes LDA et PBE par exemple indique un comportement comparable au calculs He_2 . Ainsi la surestimation de l'énergie de cohésion avec les fonctionnelles LDA et PW91 est quasi-certaine et la variation assez conséquente du paramètre de maille d'équilibre entre ces deux courbes laisse à penser que LDA doit sous-estimer la distance entre premier voisin, autrement dit qu'elle lie trop le système, et qu'au contraire PW91 n'est pas assez liante. Cet effet se retrouve exacerbé dans le calcul PBE, avec un minimum apparaissant uniquement à cause du recouvrement des densités mais en aucun cas par le traitement des corrélations de longue portée.

La même tendance se retrouve dans le calcul du solide de néon, où nous savons par les calculs menés

sur les dimères que LDA est bien trop liante, ce qui est aussi le cas avec une surestimation de l'énergie de cohésion par atome de plus de trois fois (voir tableau 2.10) et une maille élémentaire trop petite. Les calculs PW91 sont encore trop liants, avec une distance entre premiers voisins un peu trop grande. De plus comme pour le dimère, c'est la fonctionnelle PBE qui s'en sort le mieux avec une légère sous-estimation du puits (de 30%), et un paramètre de maille légèrement sur-estimé. La dégradation, comme pour les dimères plus lourds, des résultats pour les solides d'argon et de krypton est effectivement observée, en particulier pour les fonctionnelles GGA qui sous-estiment dramatiquement les énergies de cohésion avec des paramètres de maille sans grandes significations. En conclusion, l'analogie des résultats pour le passage du dimère au solide permet d'envisager qu'en travaillant d'abord sur les dimères, en proposant une correction aux fonctionnelles usuelles, nous pouvons espérer avoir le même comportement en passant ensuite au solide.

Récemment, une étude [201] de la structure de bande des solides de gaz rares dans une approche en échange exact par un traitement en OEP, a montré étonnamment qu'un calcul avec échange exact lie les solides, avec une sous-estimation du paramètre de maille à l'équilibre pour Ne, et une surestimation pour les solides Ar et Kr. Même si aucune information n'est donnée concernant les énergies de liaison, il semble raisonnable de penser qu'elles doivent être très petites. En effet, en comparaison, un calcul HF n'est pas liant, les corrélations étant totalement absentes. Nous pouvons imaginer, selon l'idée communément admise, voir par exemple [208], que les résultats en OEP doivent être très proches du cas HF, ce qui soulève la question précédente. Néanmoins, les déviations sur les paramètres de maille observées entre les calculs LDA de la référence [201] et les nôtres sont relativement faibles (-13.6%, +5.9% et 5.0% pour Ne, Ar et Kr respectivement). Ces petites variations s'expliquant assez facilement par une différence de cut-off en énergie, mais aussi par l'utilisation de pseudo-potentiels différents.

	Ne	Ar	Kr
a^{exp}	4.35 ^a	5.23 ^b	5.61 ^c
a^{LDA}	3.86 (-11%)	4.95 (-5%)	5.35 (-5%)
a^{PW91}	4.63 (+6%)	6.06 (+16%)	6.56 (+17%)
a^{PBE}	4.61 (+6%)	5.98 (+14%)	6.43 (-15%)
$E_{\text{coh}}^{\text{exp}}$	27 ^d	89 ^e	123 ^f
$E_{\text{coh}}^{\text{LDA}}$	86 (+218%)	135 (+50%)	159 (+30%)
$E_{\text{coh}}^{\text{PW91}}$	49 (+81%)	46 (-48%)	42 (-66%)
$E_{\text{coh}}^{\text{PBE}}$	19 (-30%)	21 (-76%)	22 (-82%)
B^{exp}	10.9 ^g	23.8 ^h	36.1 ⁱ
B^{LDA}	72.0	61.6	52.4
B^{PW91}	13.8	7.9	5.5
B^{PBE}	10.0	6.0	4.8

^aRéf. [204]

^bRéf. [206]

^cRéf. [207]

^dRéf. [203]

^eRéf. [205]

^fRéf. [205]

^gRéf. [209]

^hRéf. [210]

ⁱRéf. [211]

TAB. 2.10 – Paramètres de maille (en Å), énergie de cohésion par atome (en meV), et module de compression (en kbar) pour les solides Ne, Ar et Kr en phase cubique à faces centrées. Les erreurs relatives sont données entre parenthèses.

Un autre argument en défaveur des fonctionnelles usuelles, qui peut être avancé, est l'étude du module de compression. En effet, bien qu'il soit assez difficile de déterminer des équations d'états valides sur

une grande plage de pression [212, 213], le calcul du module de compression reste un bon test quant à la validité de telle ou telle approche. Malgré l'extrême sensibilité aux conditions d'utilisation d'un fit de type Murnaghan [214], en particulier, pour la détermination d'un minimum, l'intervalle des volumes choisi devant être suffisamment équilibré et en même temps restreint pour ne pas donner plus de poids à la branche répulsive qu'aux grands volumes. Pour se faire, nous avons choisi un intervalle restreint autour de la position d'équilibre présumée avec une déviation d'environ -30 à +30%. Ces fits ont été réalisés à l'aide du package MURN [215] et les résultats obtenus pour les paramètres de maille à l'équilibre, les énergies de cohésion ainsi que les modules de compression sont données dans le tableau 2.10. La conclusion est assez simple : seuls les résultats donnés par les fonctionnelles GGA dans le cas du solide de néon sont acceptables, avec un assez bon accord avec les résultats expérimentaux. Pour le reste, il y a une grande surestimation de la part de LDA, qui s'explique par la différence quant à l'origine de la nature de la liaison, et des sous-estimations assez importantes par les fonctionnelles GGA en particulier pour les atomes lourds. Clairement, l'analyse des valeurs des modules de compression est aussi un bon test pour la validité d'une nouvelle approche, et les résultats des fonctionnelles usuelles montrent encore une fois leurs limites.

Pour en terminer avec les résultats KS dans l'approximation des fonctionnelles usuelles, quelques mots peuvent être ajoutés concernant l'absence totale de corrélation de longue portée. Cela se traduit simplement dans les courbes d'énergie de cohésion en fonction du paramètre de maille par une décroissance trop rapide de l'énergie de cohésion lorsqu'augmente la taille de la maille élémentaire. En prenant comme référence, une sommation, sur le réseau d'atomes, de l'énergie de cohésion, en utilisant un grand nombre de voisins (plus d'une quinzaine d'ordre), grâce à l'aide d'un potentiel semi-empirique du type d'Aziz [216], il est possible de comparer le comportement à grande distance. A noter que, malgré l'absence de terme d'interaction à trois corps [217, 218], du type "Axilrod-Teller" [219], le résultat obtenu par la sommation brute d'un potentiel de paire semi-empirique est en bon accord avec les données expérimentales. Cette sommation d'un potentiel semi-empirique peut être reliée aux calculs *ab initio* les plus aboutis, qui utilisent une méthode incrémentale [218, 220, 221] avec des énergies de cohésion calculées à partir de configurations d'équilibres de cluster à deux et trois corps. Ces derniers permettent une distinction, que la DFT ne permet pas encore de lever, quant à la préférence de la phase cubique à faces centrées sur la phase hexagonale compacte, pour les solide Ne, Ar et Kr, dans des approches malheureusement très coûteuses en terme de temps de calculs, CCSD(T) pour l'une et SAPT pour l'autre, rendant quasi-impossible son utilisation pour des applications routinières.

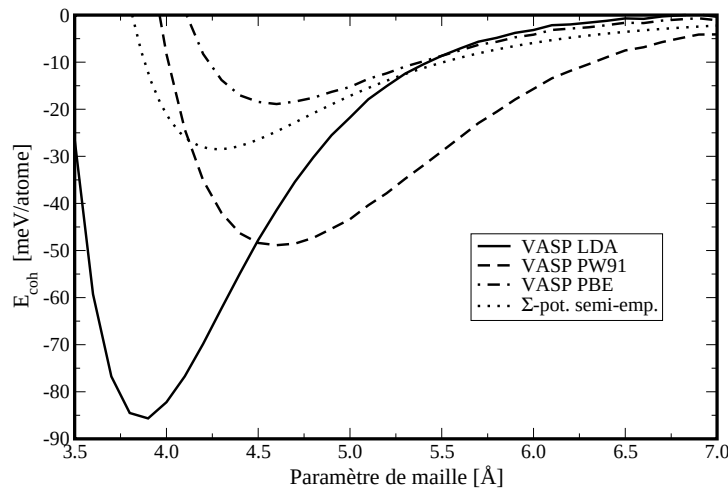


FIG. 2.12 – Energie de cohésion du solide de néon, dans le calculs KS-LDA, KS-PW91 et KS-PBE, en comparaison d'une sommation d'un potentiel de paire semi-empirique sur le réseau cristallin.

Ainsi tout comme dans le cas des dimères, les fonctionnelles usuelles ne sont capables de reproduire

correctement que la partie répulsive des courbes $E(V)$ et en aucun cas elles ne peuvent rendre compte d'un minimum dont l'origine est strictement liée aux forces de van der Waals. Après toutes ces constatations, concernant aussi bien l'approche moléculaire que les calculs sur les solides, il semble important de donner une liste de souhaits concernant une possible correction.

2.5 Schéma d'intentions

A la vue de toutes les considérations précédentes aussi bien dans le cas simple de la théorie de Gordon-Kim, que les calculs KS habituels, il est clair que quelques points noirs de la théorie de la fonctionnelle de la densité doivent être revus et corrigés pour espérer traiter correctement le problème posé par la description des forces de vdW dans ce cadre. Tout d'abord, l'effet de l'échange est primordial : comme il a été discuté à deux reprises aussi bien pour la méthode GK que le formalisme KS appliqué à l'aide des fonctionnelles standards, un échange fiable qui ne surestime pas la contribution à l'énergie d'interaction est nécessaire. Une bonne manière de procéder consisterait à utiliser une approche qui traiterait exactement l'interaction électron-électron de moyenne et longue portée. En effet c'est précisément dans ces zones que les effets néfastes de la surestimation de l'échange se fait le plus sentir. De plus par un traitement en séparation de portée, il serait envisageable de rendre compte de manière simple des effets de corrélations électronique totalement absents dans le cadre de la DFT usuel.

Nous résumons notre schéma de principe par les différents points suivants, nous voulons :

- nous affranchir des problèmes de séparation en sous-systèmes
- vérifier le caractère "size-consistent" et "size-extensive"
- ne pas détruire ce que la DFT sait déjà faire
- donner de bons résultats pour de bonnes raisons
- satisfaire le principe selon lequel l'expression de l'énergie reste identique pour différentes distances
- corriger l'échange afin d'éviter les problèmes d'apparition de minima fortuits
- traiter explicitement les corrélations de longue portée
- traiter par un terme perturbatif les corrélations de longue portée, peu coûteux et applicable aux systèmes périodiques.

Toutes ces bonnes intentions vont pouvoir être exaucées dans le formalisme mis en place lors de ce travail de thèse, et comme nous le verrons, la séparation de portée va nous permettre de mettre en oeuvre pratiquement ce schéma de principe.

Bibliographie

- [1] P. R. Surján, *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*, Springer-Verlag, 1989.
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, volume I et II, Hermann, 1973.
- [3] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*, Mc Graw-Hill Inc, 1989, First edition rev.
- [4] D. Marx and J. Hutter, Ab initio molecular dynamics : Theory and implementation, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, edited by J. Grotendorst, page 329, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, Berlin Heidelberg, 2000, Proceedings, Second Edition.
- [5] R. P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [6] R. H. Hartree, Proc. Camb. Phi. Soc. **24**, 89 (1928).
- [7] V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 210 (1930).
- [9] C. Kittel, *Introduction to Solid States Physics*, John Wiley & Sons, NY, 1966, Third edition.
- [10] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phi. Soc. **23**, 542 (1927).
- [11] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei **6**, 602 (1927).
- [12] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [14] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76**, 6062 (1979).
- [15] P. J. Perdew and S. Kurth, Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century, in *A Primer in Density Functional Theory*, edited by C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques, page 1, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.
- [16] C. F. von Weizsäcker, Z. Physik **96**, 431 (1935).
- [17] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [18] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [19] W. Yang, J. Chem. Phys. **109**, 10107 (1998).
- [20] D. C. Langreth and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **15**, 2884 (1977).
- [21] J. Harris, Phys. Rev. A **29**, 1648 (1984).
- [22] W. Koch and M. C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, Second edition.
- [23] E. J. Baerends and O. V. Gritsenko, J. Phys. Chem. A **101**, 5383 (1997).
- [24] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1971.
- [25] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, NY, 1965, Second edition.
- [26] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 364 (1957).
- [27] P. Nozières and D. Pines, Phys. Rev. **111**, 442 (1958).
- [28] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [29] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [30] D. M. Ceperley, Phys. Rev. B **18**, 3126 (1978).
- [31] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [32] R. O. Jones and O. Gunnarson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).

- [33] P. J. Perdew and K. Schmidt, Density functional theory and its applications to materials, AIP, Melville, NY, 2001.
- [34] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. **91**, 146401 (2003).
- [35] S.-K. Ma and K. A. E. Brueckner, Phys. Rev. **165**, 18 (1968).
- [36] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **55**, 1665 (1985).
- [37] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [38] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **84**, 4524 (1986).
- [39] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [40] D. C. Langreth and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **21**, 5469 (1980).
- [41] D. C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. B **28**, 1809 (1983).
- [42] J. P. Perdew et al., Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [43] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [44] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- [45] A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, J. Chem. Phys. **110**, 7650 (1999).
- [46] J. F. Dobson, Quasi-local density approximation for a van der waals energy approximation, in *Topics in Condensed Matter Physics*, edited by M. P. Das, Nova, New York, 1994.
- [47] E. K. U. Gross and W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **55**, 2850 (1985).
- [48] J. F. Dobson et al., Austr. J. Chem. **54**, 513 (2001).
- [49] J. F. Dobson, J. Wang, B. P. Dinte, K. McLennan, and H. G. Le, Int. J. Quantum Chem. **101**, 579 (2005).
- [50] D. C. Langreth et al., Int. J. Quantum Chem. **101**, 599 (2005).
- [51] A. Savin, On degeneracy, near-degeneracy and density functional theory, in *Recent developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, edited by J. M. Seminario, page 327, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [52] E. Engel, Orbital-dependent functionals for the exchange-correlation energy : A third generation of density functionals, in *A Primer in Density Functional Theory*, edited by C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques, page 56, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.
- [53] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [54] T. C. Leung, C. T. Chang, and B. N. Harmon, Phys. Rev. B **44**, 2923 (1991).
- [55] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. B **50**, 7279 (1994).
- [56] A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1148 (1990).
- [57] R. G. Gordon and Y. S. Kim, J. Chem. Phys. **56**, 3122 (1972).
- [58] S. Raimès, *Many Electron Theory*, North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [59] J. Hernández-Trujillo and R. F. Bader, J. Phys. Chem. A **104**, 1779 (2000).
- [60] E. Clementi, IBM J. Res. Dev. **9**, 2 (1965).
- [61] Molpro, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.2.
- [62] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga, J. Chem. Phys. **106**, 9639 (1997).
- [63] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [64] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison, J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992).
- [65] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **100**, 2975 (1994).
- [66] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **103**, 4572 (1995).
- [67] A. Wilson, T. van Mourik, and T. H. Dunning Jr., J. Mol. Struc. (Theochem) **388**, 339 (1996).

- [68] A. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **110**, 7667 (1999).
- [69] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, and M. Dolg, J. Chem. Phys. **119**, 11113 (2003).
- [70] M. E. Mura and P. J. Knowles, J. Chem. Phys. **104**, 9848 (1996).
- [71] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **88**, 2547 (1988).
- [72] M. J. Allen and D. J. Tozer, J. Chem. Phys. **117**, 11113 (2002).
- [73] T. H. Tang and J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **118**, 4976 (2003).
- [74] A. I. M. Rae, Chem. Phys. Lett. **18**, 574 (1973).
- [75] A. I. M. Rae, Mol. Phys. **29**, 467 (1975).
- [76] P. Cortona, Phys. Rev. A **34**, 769 (1986).
- [77] P. Cortona, Phys. Rev. A **38**, 3850 (1988).
- [78] J. S. Cohen and R. T. Pack, J. Chem. Phys. **61**, 2372 (1974).
- [79] P. Claverie, *Intermolecular Interaction : From Diatomics to Biopolymers*, Wiley, NY, 1978.
- [80] J. Harris, Phys. Rev. B **31**, 1770 (1985).
- [81] F. M. Bickelhaupt and E. J. Baerends, Rev. Comp. Chem. **15**, 1 (2000).
- [82] A. Heßelmann and G. Jansen, Chem. Phys. Lett. **357**, 464 (2002).
- [83] D. J. Lacks and R. G. Gordon, Phys. Rev. A **47**, 4681 (1993).
- [84] E. H. Lieb and S. Oxford, Int. J. Quantum Chem. **19**, 427 (1981).
- [85] Y. Zhang, W. Pan, and W. Yang, J. Chem. Phys. **107**, 7921 (1997).
- [86] T. A. Wesolowski, O. Parisel, Y. Ellinger, and J. Weber, J. Phys. Chem. A **101**, 7818 (1997).
- [87] W. Yang, Phys. Rev. A **34**, 4575 (1986).
- [88] D. R. Murphy and W.-P. Wang, J. Chem. Phys. **72**, 429 (1980).
- [89] C. Lee and S. K. Gosh, Phys. Rev. A **33**, 3506 (1986).
- [90] C. Nyeland, Chem. Phys. Lett. **370**, 353 (2003).
- [91] H. Lee, C. Lee, and R. G. Parr, Phys. Rev. A **44**, 768 (1991).
- [92] T. A. Wesolowski, J. Chem. Phys. **106**, 8516 (1997).
- [93] Y. S. Kim and R. G. Gordon, J. Chem. Phys. **61**, 1 (1974).
- [94] P. Cortona, Phys. Rev. B **44**, 8454 (1991).
- [95] T. A. Wesolowski and A. Warshel, J. Phys. Chem. **98**, 5183 (1993).
- [96] T. A. Wesolowski and J. Weber, Chem. Phys. Lett. **248**, 71 (1996).
- [97] T. A. Wesolowski, Y. Ellinger, and J. Weber, J. Chem. Phys. **108**, 6078 (1998).
- [98] T. A. Wesolowski and F. Tran, J. Chem. Phys. **118**, 2072 (2003).
- [99] S. Kristyán and P. Pulay, Chem. Phys. Lett. **229**, 175 (1994).
- [100] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [101] J. Garza, J.-Z. Ramírez, and R. Vargas, J. Phys. Chem. A **109**, 643 (2005).
- [102] D. Yin and A. MacKerell Jr., J. Phys. Chem. **100**, 2588 (1996).
- [103] S. F. Boys and F. Bernardi, Mol. Phys. **19**, 535 (1970).
- [104] H. B. Jansen and P. Ross, Chem. Phys. Lett. **3**, 140 (1969).
- [105] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, and J. H. van Lenthe, Chem. Rev. **94**, 1873 (1994).
- [106] I. Mayer, Int. J. Quantum Chem. **100**, 559 (2004).
- [107] J. M. Pérez-Jordá and A. D. Becke, Chem. Phys. Lett. **233**, 134 (1995).

- [108] D. C. Patton and M. R. Pederson, *Phys. Rev. A* **56**, R2495 (1997).
- [109] S. Tsuzuki and H. P. Lüthi, *J. Chem. Phys.* **114**, 3949 (2001).
- [110] X. Wu, M. C. Vargas, S. Nayak, V. Lotrich, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **115**, 8748 (2001).
- [111] J. M. P.-J. E. S.-F. A. J. Pérez-Jiménez, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [112] L. C. Wilson and M. Levy, *Phys. Rev. B* **41**, 12930 (1990).
- [113] T. R. Walsh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 443 (2005).
- [114] J. Tao and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **122**, 114102 (2005).
- [115] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **116**, 5933 (2002).
- [116] X. Xu and W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **121**, 4068 (2004).
- [117] X. Xu and W. A. Goddard III, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101**, 2673 (2004).
- [118] T. van Mourik and R. Gdanitz, *J. Chem. Phys.* **112**, 9620 (2002).
- [119] W. Yang, *Phys. Rev. A* **44**, 7823 (1991).
- [120] N. Kurita and H. Sekino, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 139 (2001).
- [121] C. Adamo and V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 272 (1997).
- [122] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [123] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **119**, 12129 (2003).
- [124] T. Korona, H. L. Hayes, R. Bukowski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **106**, 5109 (1997).
- [125] T. J. Giese and D. M. York, *J. Chem. Phys.* **120**, 590 (2004).
- [126] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **115**, 4546 (2001).
- [127] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **120**, 9886 (2004).
- [128] J. van de Bovenkamp and F. B. van Duijneveldt, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 287 (1999).
- [129] R. J. Gdanitz, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 67 (2001).
- [130] E. R. Johnson, R. A. Wolkow, and G. A. DiLabio, *Chem. Phys. Lett.* **394**, 334 (2004).
- [131] C. Adamo and V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **298**, 113 (1998).
- [132] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [133] A. D. Boese, J. L. Martin, and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **119**, 3005 (2003).
- [134] N. X. Wang and A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **121**, 7632 (2004).
- [135] T. A. Wesolowski, *J. Chem. Phys.* **113**, 1666 (2000).
- [136] M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, and E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* **114**, 5149 (2001).
- [137] Q. Wu and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **116**, 515 (2001).
- [138] H. L. Williams and C. F. Chabalowski, *J. Phys. Chem. A* **105**, 646 (2001).
- [139] G. Jansen and A. Heßelmann, *J. Phys. Chem. A* **105**, 11156 (2001).
- [140] A. Heßelmann and G. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5010 (2003).
- [141] A. Heßelmann and G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 319 (2002).
- [142] A. Heßelmann and G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 778 (2003).
- [143] A. J. Misquitta, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 033201 (2003).
- [144] J. F. Dobson and B. P. Dinte, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1780 (1996).
- [145] K. Rapcewicz and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **44**, 4032 (1991).
- [146] Y. Andersson, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 102 (1996).
- [147] H. Rydberg, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, and M. Dion, *Phys. Rev. B* **62**, 6997 (2000).

- [148] H. Rydberg et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 126402 (2003).
- [149] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **92**, 24601 (2004).
- [150] M. Kamiya, T. Tsuneda, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **117**, 6010 (2002).
- [151] T. Sato, T. Tsuneda, and K. Hirao, Mol. Phys. **103**, 1151 (2005).
- [152] W. Kohn, Y. Meir, and D. E. Markarov, Phys. Rev. Lett. **80**, 4153 (1998).
- [153] J. F. D. J. Wang, Phys. Rev. Lett. **82**, 2123 (1999).
- [154] Y. M. Niquet, M. Fuchs, and X. Gonze, Phys. Rev. A **68**, 032507 (2003).
- [155] J. F. Dobson and J. Wang, Phys. Rev. B **62**, 10038 (2000).
- [156] F. Furche, Phys. Rev. B **64**, 195120 (2001).
- [157] F. Furche and T. van Voorhis, J. Chem. Phys. **122**, 164106 (2005).
- [158] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, Rev. Mod. Phys. **74**, 601 (2002).
- [159] P. García-González and R. W. Godby, Phys. Rev. Lett. **88**, 056406 (2002).
- [160] F. Aryasetiawan, T. Miyake, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **88**, 166401 (2002).
- [161] M. Fuchs, K. Burke, Y.-M. Niquet, and X. Gonze, Phys. Rev. Lett. **90**, 189701 (2003).
- [162] I. Grabowsky, S. Hirata, S. Ivanov, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **116**, 4415 (2002).
- [163] R. J. Bartlett, I. Grabowski, S. Hirata, and S. Ivanov, J. Chem. Phys. **122**, 034104 (2005).
- [164] V. F. Lotrich, R. J. Bartlett, and I. Grabowski, Chem. Phys. Lett. **405**, 43 (2005).
- [165] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, Phys. Rev. Lett. **58**, 1861 (1987).
- [166] X. Gonze, Phys. Rev. A **52**, 1096 (1995).
- [167] A. Görling and M. Levy, Phys. Rev. B **47**, 13105 (1993).
- [168] A. Görling and M. Levy, Phys. Rev. A **50**, 196 (1994).
- [169] E. Engel, A. Höck, and R. M. Dreizler, Phys. Rev. A **61**, 032502 (2000).
- [170] M. Hasegawa and K. Nishidate, Phys. Rev. B **70**, 205431 (2004).
- [171] L. A. Girifalco and R. A. Lad, J. Chem. Phys. **25**, 693 (1956).
- [172] S. B. Trickey, F. Müller-Plathe, G. H. F. Diercksen, and J. C. Boettger, Phys. Rev. B **45**, 4460 (1992).
- [173] L. A. Girifalco and M. Hodak, Phys. Rev. B **65**, 125404 (2002).
- [174] R. M. Wentzcovitch, S. Fahy, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **38**, 6191 (1988).
- [175] Y.-N. Xu and W. Y. Ching, Phys. Rev. B **44**, 7787 (1991).
- [176] A. Janotti, S.-H. Wei, and D. J. Singh, Phys. Rev. B **64**, 174107 (2001).
- [177] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, and T. Frauenheim, Phys. Rev. Lett. **85**, 146 (2000).
- [178] A. Chakrabarti et al., Phys. Rev. B **59**, 10583 (1999).
- [179] W. F. Perger, R. Pandey, M. A. Blanco, and J. Zhao, Chem. Phys. Lett. **388**, 175 (2004).
- [180] T. Bučko, J. Hafner, and J. G. Ángyán, J. Chem. Phys. **109**, 3760 (1998).
- [181] W. D. Mattson, D. Sanchez-Portal, S. Chiesa, and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. **93**, 125501 (2004).
- [182] C. Mailhot, L. H. Yang, and A. K. McMahan, Phys. Rev. B **46**, 14419 (1992).
- [183] F. Kirchhoff, G. Kresse, and M. J. Gillan, Phys. Rev. B **57**, 10482 (1998).
- [184] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **48**, 13115 (1993).
- [185] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).

- [186] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [187] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [188] P. E. Blöchl, C. J. Först, and J. Schimpl, cond-mat/0201015, 2002.
- [189] P. E. Blöchl, J. Kästner, and C. J. Först, cond-mat/0407205, 2002.
- [190] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [191] D. Hobbs, G. Kresse, and J. Hafner, Phys. Rev. B **62**, 11556 (2000).
- [192] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 11045 (1992).
- [193] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and LAPW method*, Kluwer Academic, Boston, 1994.
- [194] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [195] S. B. Trickey, F. R. Green, Jr., and F. W. Averill, Phys. Rev. B **8**, 4822 (1973).
- [196] J. R. Sabin, J. P. Worth, and S. B. Trickey, Phys. Rev. B **11**, 3658 (1975).
- [197] J. P. Worth and S. B. Trickey, Phys. Rev. B **19**, 3310 (1979).
- [198] T. Iitaka and T. Ebisuzaki, Phys. Rev. B **65**, 012103 (2001).
- [199] L. Dagens and F. Perrot, Phys. Rev. B **5**, 641 (1972).
- [200] N. C. Bacalis, D. A. Papaconstantopoulos, and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **38**, 6218 (1988).
- [201] R. J. Magyar, A. Fleszar, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. B **69**, 045111 (2004).
- [202] S. Galamić-Mulaomerović and C. H. Patterson, Phys. Rev. B **72**, 035127 (2005).
- [203] G. J. McConville, J. Chem. Phys. **60**, 4093 (1974).
- [204] D. N. Batchelder, D. L. Losee, and R. O. Simmons, Phys. Rev. **162**, 767 (1967).
- [205] L. A. Schwalbe, R. K. Crawford, H. H. Chen, R. A. Aziz, and M. J. Slaman, J. Chem. Phys. **66**, 4493 (1977).
- [206] O. G. Peterson, D. N. Batchelder, and R. O. Simmons, Phys. Rev. **150**, 703 (1966).
- [207] D. L. Losee and R. O. Simmons, Phys. Rev. **172**, 944 (1968).
- [208] M. Städele, M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl, and A. Görling, Phys. Rev. B **59**, 10031 (1999).
- [209] Y. Endoh, G. Shirane, and J. Skalyo, Jr., Phys. Rev. B **11**, 1681 (1975).
- [210] S. Gewurtz and P. Stoicheff, Phys. Rev. B **10**, 3487 (1974).
- [211] J. Skalyo, Jr., Y. Endoh, and G. Shirane, Phys. Rev. B **9**, 1797 (1974).
- [212] M. Taravillo, V. G. Baonza, J. N. nez, and M. Cáceres, Phys. Rev. B **54**, 7034 (1996).
- [213] A. I. Karasevskii and W. B. Holzapfel, Phys. Rev. B **67**, 224301 (2003).
- [214] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).
- [215] Murn, a part of FHIMD Toolkit, Fritz-Haber Institut der Max Planck Gesellschaft.
- [216] R. A. Aziz and M. J. Slaman, Chem. Phys. **130**, 187 (1989).
- [217] M. J. Elrod and R. J. Saykally, Chem. Rev. **94**, 1975 (1994).
- [218] V. F. Lotrich and K. Szalewicz, Phys. Rev. Lett. **79**, 1301 (1997).
- [219] B. M. Axilrod and E. Teller, J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943).
- [220] K. Rościszewski, B. Paulus, P. Fulde, and H. Stoll, Phys. Rev. B **60**, 7905 (1999).
- [221] K. Rościszewski, B. Paulus, P. Fulde, and H. Stoll, Phys. Rev. B **62**, 5482 (2000).

Chapitre 3

Séparation de portée

L'intérêt et le principe d'une décomposition de l'interaction coulombienne, en composantes de courte et longue portée, n'est pas une idée récente : nous y voyons d'une part, une manière assez intuitive de représenter les différentes contributions à l'énergie, et d'autre part, elle peut servir tout simplement comme avantage mathématique. En effet, les exemples les plus frappants sont sans conteste la sommation d'Ewald [1], les méthodes rapides basées sur les moments multipolaires (FMM) [2], sans oublier l'utilisation du potentiel de Yukawa dans les calculs des différentes contributions à l'énergie dans le modèle du gaz d'électrons libres [3]. L'idée plus générale qui se cache derrière une séparation de portée est la tentative, dans une approche dans l'espace direct de s'affranchir des difficultés à décrire la singularité à petite distance (r_{12} petit), ou au contraire, dans une approche dans l'espace réciproque, du problème de l'évaluation des effets à grandes distances ($\vec{k}$ petit). Dans cette optique, la recherche de méthodes à croissance linéaire des calculs des corrélations électroniques profite aussi de la séparation de portée [4].

Cette séparation de portée comme explicitée dans la suite de ce chapitre, a été assez vite employée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), d'une part en se mettant au service d'analyses sur les différentes contributions énergétiques, et d'autre part elle permet de remédier à un certain nombre de défauts de la mise en pratique de la méthode Kohn-Sham de la théorie de la DFT.

3.1 Le principe de décomposition et son intérêt

Mathématiquement, les possibilités sont infinies pour partitionner de manière pratique le noyau de l'interaction coulombienne. Seuls quelques exemples, pour l'instant, ont montré un réel intérêt dans le cadre de la DFT. Ainsi nous nous concentrerons uniquement sur ces modèles assez largement usités, tel que le potentiel de Yukawa [5, 6] ainsi que sur la solution récente proposée par P. Gill [7, 8] et A. Savin [9, 10] qui va plus particulièrement nous concerner tout au long de cet exposé.

3.1.1 Séparation de l'interaction Coulombienne

La décomposition possible de l'interaction coulombienne peut s'écrire :

$$\frac{1}{r} = w_{ee}^{lr,\mu}(r) + w_{ee}^{sr,\mu}(r), \quad (3.1)$$

où $w_{ee}^{sr,\mu}(r)$ désigne l'interaction de courte portée, $w_{ee}^{lr,\mu}(r)$ son complémentaire, et μ est un paramètre contrôlant la séparation dont la dimension est l'inverse d'une distance, donnant ainsi un sens physique, en l'occurrence une longueur caractéristique, à la séparation.

Le potentiel de Yukawa peut être présenté comme une première solution pour effectuer une telle décom-

position avec pour le noyau longue portée :

$$w_{ee}^{lr,\mu}(r) = \frac{\exp(-\mu r)}{r}, \quad (3.2)$$

et le complémentaire s'écrivant simplement de $w_{ee}^{sr,\mu}(r) = 1 - w_{ee}^{lr,\mu}(r)$. Une solution alternative, présentant un avantage certain d'un point de vue pratique, a été utilisée plus intensivement par A. Savin et ses collaborateurs [9, 10, 11, 12, 13] : elle réside dans l'utilisation de la fonction erreur pour représenter la contribution longue portée de l'interaction,

$$w_{ee}^{lr,\mu}(r) = \frac{\text{erf}(\mu r)}{r}. \quad (3.3)$$

Lorsque $\mu=0$, le noyau d'interaction longue portée se réduit à zéro, autrement dit toute l'interaction est contenue dans le noyau courte portée complémentaire. Dans la limite $\mu \rightarrow \infty$, c'est la partie longue portée qui se réduit à l'interaction Coulombienne complète. Ces interactions modifiées sont représentées dans la figure 3.1 pour deux valeurs différentes de μ en comparaison de la pleine interaction ($1/r$).

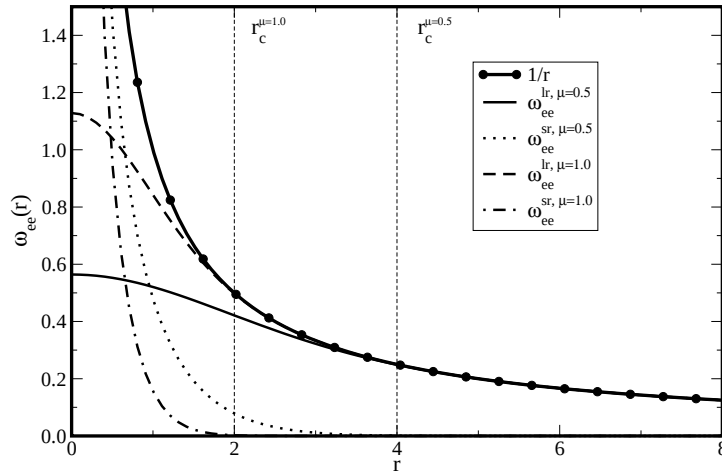


FIG. 3.1 – Décomposition du noyau $1/r$ dans l'approche utilisant la fonction erreur pour deux valeurs différentes du paramètre de séparation μ .

Ici il apparaît une longueur caractéristique de la portée de l'interaction, un rayon de coupure r_c^μ . Il est défini de la manière suivante, $r_c^\mu = 2/\mu$, et représente la longueur au-delà de laquelle, pour un μ donné, l'interaction de courte portée devient négligeable ($w_{ee}^{sr,\mu}(r) < 10^{-2} w_{ee}(r)$) devant l'interaction de longue portée. Cela revient à dire qu'au-delà d'une distance r_c^μ , la contribution de longue portée est égale à la pleine interaction.

L'estimation, même grossière, d'un rayon de coupure caractéristique dans un système devient alors une nécessité. Idéalement, un rayon de coupure local serait une solution raisonnable [11], et dans cette approche, il peut être relié facilement à une autre grandeur caractéristique de la densité électronique, le rayon de Wigner-Seitz. Il est défini par le rayon de la sphère qu'un électron occupe en moyenne : $r_s = [3/(4\pi n)]^{1/3}$, et peut être considéré comme une valeur censée du rayon de coupure. Ainsi une première estimation du paramètre de séparation est donc $\mu \sim 2/r_s$. Malheureusement, appliquer un écrantage local reste pour l'heure, dans les programmes utilisant des bases mono-électroniques, hors de portée car comme évoqué dans le paragraphe suivant, l'avantage de l'utilisation d'un noyau "erf" réside dans le peu de modification à apporter dans les programmes utilisant des bases localisées, pour créer la liste d'intégrales pour une seule valeur de μ . Cependant, si nous devons répéter ce calcul pour chaque μ donné par les variations de densité, le coût computationnel devient vite prohibitif.

Il est alors imaginable de définir une valeur globale du paramètre de séparation, donnée par exemple la valeur moyenne du rayon de Wigner-Seitz sur des systèmes typiques. En prenant les densités totales d'atomes de gaz rares, avec la formule $\mu \sim 2/\langle r_s \rangle$ nous obtenons les valeurs 2.08, 0.83, 0.59 et 0.37 (en unités atomiques) pour les atomes He, Ne, Ar et Kr respectivement. En limitant $\langle r_s \rangle$ aux couches de valence nous pouvons donc espérer avoir une sensibilité des résultats pour des valeurs du paramètre de séparation définies dans ce domaine [0; 2].

3.1.2 Aspects pratiques

D'un point de vue pratique, le fait de remplacer l'interaction coulombienne par un noyau de la forme donnée par l'équation (3.3), ne présente pas de difficultés majeures. En effet, dans les calculs s'aidant de bases mono-électroniques de type gaussienne, l'évaluation des intégrales bi-électroniques correspondantes se fait de manière strictement analytique et ne requiert que des modifications mineures des algorithmes existants, voir par exemple l'annexe A de la thèse de doctorat de J. Toulouse [14].

Dans une approche en ondes planes, la détermination des énergies du terme d'Hartree aussi bien que le terme d'échange du type Hartree-Fock se fait à l'aide d'une évaluation dans l'espace des vecteurs $\vec{k}$, autrement dit dans l'espace réciproque [15, 16, 17]. Dans l'espace réel, le terme d'échange, identique à la définition (2.15) prend la forme suivante :

$$E_x^{\text{HF}} = -\frac{1}{4} \sum_{n,m} \sum_{\vec{k},\vec{q}} f_{n,\vec{k}} f_{m,\vec{q}} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}_1) \phi_{m,\vec{q}}(\vec{r}_1) w_{ee}(r_{12}) \phi_{m,\vec{q}}^*(\vec{r}_2) \phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}_2), \quad (3.4)$$

où $\{\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r})\}$ est l'ensemble des états mono-électroniques de Bloch du système, les $f_{n,\vec{k}}$ sont les nombres d'occupation correspondants. La double sommation sur les vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{q}$ est faite sur tous les points- k choisis pour échantillonner la zone de Brillouin, et les sommes sur m et n sont effectuées sur les bandes (états) remplies à chacun de ces points- k . Pratiquement, c'est en terme du potentiel non-local, $V_x^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ qu'est calculée la contribution énergétique. Il est donné simplement par :

$$V_x^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{4} \sum_{m,\vec{q}} f_{m,\vec{q}} \phi_{m,\vec{q}}(\vec{r}_1) w_{ee}(r_{12}) \phi_{m,\vec{q}}^*(\vec{r}_2), \quad (3.5)$$

et en introduisant l'expression sous forme de fonction de Bloch de $\phi_{m,\vec{q}}(\vec{r})$:

$$\phi_{m,\vec{q}}(\vec{r}) = u_{m,\vec{q}}(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}, \quad (3.6)$$

on obtient :

$$V_x^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{4} \sum_{m,\vec{q}} f_{m,\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} u_{m,\vec{q}}(\vec{r}_1) w_{ee}(r_{12}) u_{m,\vec{q}}^*(\vec{r}_2). \quad (3.7)$$

Maintenant si l'état $\phi_{m,\vec{q}}(\vec{r})$ est décomposé sur la base des ondes planes :

$$\phi_{m,\vec{q}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{m,\vec{q}}(\vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}, \quad (3.8)$$

l'équation (3.7) est alors donnée par :

$$V_x^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i(\vec{k} + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}_1} V_{\vec{k}}(\vec{G}_1, \vec{G}_2) e^{-i(\vec{k} + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}_2}, \quad (3.9)$$

avec $V_{\vec{k}}(\vec{G}_1, \vec{G}_2)$ la représentation du potentiel de Fock dans l'espace réciproque :

$$V_{\vec{k}}(\vec{G}_1, \vec{G}_2) = -\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{m, \vec{q}} f_{m, \vec{q}} \sum_{\vec{G}_3} C_{m, \vec{q}}(\vec{G}_1 - \vec{G}_3) \tilde{w}_{ee}(|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2) C_{m, \vec{q}}^*(\vec{G}_2 - \vec{G}_3). \quad (3.10)$$

Le terme $\tilde{w}_{ee}(|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2)$ est simplement la transformée de Fourier du noyau d'interaction, qui est donnée pour le cas de l'interaction Coulombienne par :

$$\tilde{w}_{ee}(|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2) = \frac{1}{|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2}, \quad (3.11)$$

et dans le cas d'un noyau erf il devient :

$$\tilde{w}_{ee}^{lr, \mu}(|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2) = \frac{e^{-|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2 / 4\mu^2}}{|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2}. \quad (3.12)$$

Ces modifications ont dû être apportées au programme VASP dans l'implémentation du schéma de calculs présenté dans le chapitre 4. Même si l'idée de séparer l'interaction coulombienne est assez récente dans le contexte de calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité, un tour d'horizon de l'utilisation de cette séparation de portée s'avère instructif.

3.2 Revue et Applications

On peut voir deux aspects assez distincts dans l'approche qui consiste à séparer l'interaction électronique. D'une part, nous savons que l'interaction Coulombienne peut être considérée comme une interaction de longue portée, et d'autre part que l'évaluation de cette dernière est coûteuse en terme de temps de calculs. D'où l'idée de s'affranchir de cette contribution dans une approche d'ordre zéro et de traiter les effets de longue portée de manière perturbative sur un modèle simple [7, 8]. Ce n'est pas directement dans le contexte de la DFT que ce schéma a d'abord été testé, mais l'expression donnée pour l'énergie d'échange dans le cas d'un gaz d'électrons libres avec un noyau d'interaction du type $\text{erfc}(\mu r)/r$ (fonction erreur complémentaire) est alors une assez bonne approximation du terme exact [18] pour un atome d'hydrogène par exemple.

D'autre part, nous pouvons nous servir de la séparation de portée pour tenter de remédier aux défauts couramment constatés de la DFT [9] : par exemple les problèmes liés à la quasi-dégénérescence, par une connexion continue entre une approche par fonctionnelle de la densité à courte portée et par un traitement par des approches de type fonctions d'onde des effets de longue portée. L'approche multidéterminantale CI+DFT [10, 11, 19] est une approche économique du problème qui consiste à traiter les effets de quasi-dégénérescence ainsi que les corrélations dynamiques. En effet, une réduction significative du besoin d'une base conséquente pour la description du point de coalescence inter-électronique de la fonction d'onde s'opère grâce à la bonne description des effets de courte portée obtenue avec une approximation locale de la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée. La même méthodologie a été développée avec en remplacement du calcul CI, soit un calcul CCSD(T) [20] ou bien encore une approche MCSCF [14, 21].

3.2.1 Approche dans le cadre spécifique de la DFT

Même si de nos jours la DFT est un outil puissant dont les résultats dans de nombreuses applications peuvent être considérés comme de grands succès, il reste malheureusement des zones d'ombre, parmi

lesquelles évidemment les problèmes liés à l'inclusion des forces de dispersion. Il faut aussi citer tous les défauts dont l'origine réside dans le mauvais comportement asymptotique du potentiel d'échange-corrélation [22, 23]. N'étant pas spécifiquement le sujet de ce travail, les solutions proposées par Görling [24] (et les références qui s'y trouvent) dans le formalisme OEP, l'approche KLI [25], la correction asymptotique de van Leeuwen et Baerends [26], ou plus récemment encore les corrections asymptotiques proposées par Yang [27], sont autant de points de départ pour une recherche plus approfondie du problème.

Les exemples les plus frappants de cette erreur du comportement asymptotique sont les résultats thermochimiques déplorables obtenus lorsque des atomes à forte électronégativité sont inclus [28]. La sous-estimation systématique des énergies de barrière de réactions [29], en particulier pour le cas pathologique X_2^+ [30, 31], ainsi que les valeurs des polarisabilités et hyperpolarisabilités des polyènes π -conjugués [32], sont autant de preuves de la faiblesse des fonctionnelles d'échange-corrélation usuelles. Nous pouvons aussi citer le besoin d'un potentiel possédant le bon comportement asymptotique en $-1/r$, dans les problèmes des calculs d'excitation en DFT dépendante du temps (TDDFT) pour des états de Rydberg [33] et plus encore pour les problèmes liés aux transferts de charge [34, 35, 36].

Dans toutes les études précédentes, lorsqu'une fonctionnelle locale ou semi-locale est utilisée, le comportement asymptotique de l'échange est retrouvé, en partie, gouverné par la décroissance exponentielle de la densité. Il a aussi été démontré que lorsqu'un pourcentage fixe d'échange Hartree-Fock (HF) est introduit, la description du potentiel d'échange s'améliore car sa limite à grande distance devient $-a/r$ où a est le pourcentage d'échange HF. Par exemple, la fonctionnelle hybride B3LYP produit une limite de $-0.2/r$ et PBE0 donne ainsi $-0.25/r$. Evidemment la correction de la self-interaction dans ce cas n'est que partielle, et ne peut être complète que dans le cas limite de 100% d'échange HF.

L'idée d'une correction de longue portée qui serait en mesure de rendre compte d'un bon comportement asymptotique s'impose alors d'elle-même. C'est en substance l'idée proposée par le groupe de Tsuneda et Hirao [37], qui construisent une fonctionnelle d'échange hybride par une séparation de portée. Par le calcul d'un terme d'échange de longue portée en terme d'orbitales (terme HF) avec un noyau d'interaction atténué suivant l'équation (3.3), il est, en principe, possible de corriger le comportement défaillant des fonctionnelles locales ou semi-locales. En complément de cette partie d'échange de longue portée, il faut adjoindre son complémentaire de courte portée par l'intermédiaire d'un traitement par une fonctionnelle de la densité adéquate. Il faut aussi noter le travail de Baer [38], qui, à partir de la connexion adiabatique généralisée [39] en utilisant le potentiel de Yukawa, redérive un hamiltonien à séparation de portée, en traitant la fonctionnelle de corrélation de courte portée par une approximation qui sera revue dans la suite de ce chapitre. Sans avoir cherché à optimiser le paramètre de séparation de portée, les résultats obtenus par Baer pour les énergies d'atomisation, et les géométries d'équilibre sont raisonnables.

La construction d'une fonctionnelle d'échange locale dont le noyau d'interaction se trouve modifié est assez évidente [18, 19, 40]. La dérivation est simplement effectuée à partir de la connaissance de la transformée de Fourier du noyau d'interaction modulé par un facteur d'atténuation. Il vient l'expression suivante, pour un noyau de type fonction erreur (erf) :

$$E_x^{\text{LDA},sr}[n] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int d\vec{r} n^{4/3}(\vec{r}) \left\{ 1 - \frac{8}{3}a \left[(2a - 4a^3) \exp\left(-\frac{1}{4a^2}\right) - 3a + 4a^3 + \sqrt{\pi} \text{erf}\left(\frac{1}{2a}\right) \right] \right\}, \quad (3.13)$$

où $a = \mu/(2k_F)$, et $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$.

La généralisation à une fonctionnelle possédant une correction de gradient complique la tâche car l'utilisation des expressions obtenues à partir du gaz d'électrons libres n'est plus possible, et le recours à une construction par l'intermédiaire d'un modèle du trou d'échange se montre alors indispensable [41]. Dans

le cas d'une interaction non-modifiée, à partir de l'expression (2.53) du chapitre précédent nous voyons quel est le rôle prépondérant joué par le trou dans l'approximation d'une fonctionnelle d'échange.

En reprenant l'étude menée par Polo *et al.* [42], sur une molécule de dihydrogène H_2 à l'équilibre, nous nous sommes intéressés à la représentation des trous d'échange en un point de référence de l'espace, dans diverses approximations. En regardant la figure 3.2, qui présente pour une densité calculée au niveau HF, les trous dans l'approximation LDA, HF, et GEA, la caractéristique principale du trou d'échange HF, au regard de sa définition (équation (2.54)), est sa non-localité. A l'opposé de ce comportement se trouve le trou LDA, qui, lui, est centré sur le point de référence du trou, garantissant la validité des conditions à la cime de ce trou. Le comportement à longue distance est d'un grand intérêt, car c'est dans ce régime que la différenciation entre les deux approches est la plus évidente. C'est aussi pourquoi l'approche GEA est rapidement tombée en désuétude, car son caractère oscillant n'a pas d'origine physique claire. C'est en ce sens que les fonctionnelles semi-locales ont été développées, en effectuant à partir d'un rayon de coupure, une annulation des effets de la correction de gradient. Malheureusement, la complication engendrée par ce cut-off rend les représentations des trous difficiles, et les effets subtils dans la région des faibles densités mais à forts gradients (région fondamentale comme nous l'avons déjà vu dans le cadre des calculs DFT pour les dimères de gaz rares), sont difficilement appréhendables dans ce contexte.

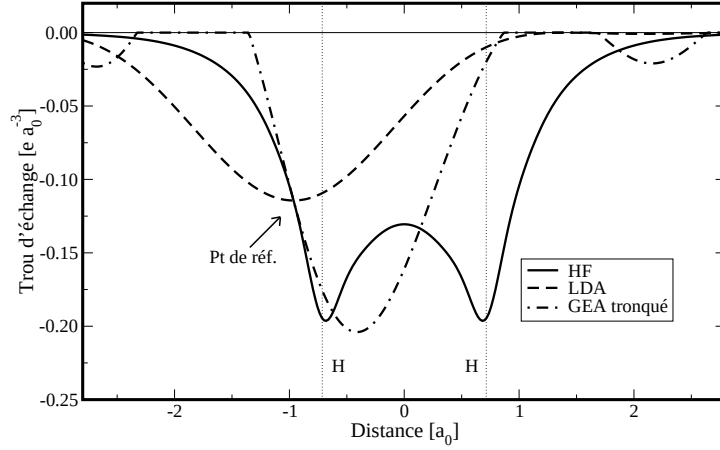


FIG. 3.2 – Trou d'échange dans trois approximations différentes de la molécule H_2 dans sa géométrie expérimentale. La courbe GEA présente des régions où le trou est nul, car il est tronqué pour satisfaire la condition $h_x(r) < 0$.

La solution la plus simple, adoptée par le groupe de Tsuneda et Hirao [37], réside dans l'utilisation de la séparation de portée uniquement dans le terme de densité d'énergie, en la remplaçant par la densité d'énergie du gaz d'électrons libres avec une interaction de courte portée, et en gardant intact le facteur d'amélioration rendant compte des inhomogénéités de la densité (voir l'équation (2.75)) :

$$E_x^{sr,\mu}[n, s] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_x^{sr,\mu}[n] f_x^{\text{PBE}}(s). \quad (3.14)$$

La connaissance seule de la densité d'énergie du gaz homogène avec une interaction du type $\text{erfc}(\mu r)/r$ est suffisante, donnée par l'équation suivante :

$$\epsilon_x^{sr,\mu}[n] = n^{1/3}(\vec{r}) \left\{ 1 - \frac{8}{3} a \left[(2a - 4a^3) \exp\left(-\frac{1}{4a^2}\right) - 3a + 4a^3 + \sqrt{\pi} \text{erf}\left(\frac{1}{2a}\right) \right] \right\}. \quad (3.15)$$

Une solution plus satisfaisante a été proposée par J. Toulouse [14, 43] qui rend compte de la séparation de portée aussi bien dans le terme de densité d'énergie que dans le facteur d'amélioration. La dérivation

de cette fonctionnelle repart de la construction initiale de la fonctionnelle PBE [44]. Il a repris une à une les conditions physiques imposées, avec la seule différence au niveau d'un coefficient de second ordre dans l'expression de l'énergie de corrélation. En effet, pour satisfaire les conditions imposées lors de sa construction, la paramétrisation de l'énergie de corrélation intervient directement dans le terme d'échange, ce qui a pour conséquence de modifier la limite obtenue pour $\mu \rightarrow 0$, pour laquelle la fonctionnelle PBE n'est pas exactement retrouvée. L'idée fondatrice de cette construction est de garder une formule identique pour le facteur d'amélioration de PBE pour l'échange, voir l'équation (2.75), mais qui dépend maintenant du paramètre de séparation μ suivant l'expression :

$$f_x^{\text{PBE}}(s, \mu) = 1 + a(\mu) \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{b(\mu)}{a(\mu)} s^2} \right). \quad (3.16)$$

Les conditions $s \rightarrow 0$ et $s \rightarrow \infty$ définissent les valeurs de paramètres $b(\mu)$, alors que l'expression $a(\mu)$ est donnée par la condition de Lieb-Oxford [45].

Une autre solution consiste à décrire le trou d'échange dans le cas d'une interaction modifiée en prenant en compte les inhomogénéités de la densité, ce qui amène à la fonctionnelle de courte portée développée par Heyd et Scuseria [41, 46]. Elle sert de base à la fonctionnelle HSE03 [46], qui sera présentée dans la suite de cet exposé. L'idée de Heyd et Scuseria, basée sur la simple constatation que même si les fonctionnelles hybrides sont à ce jour les fonctionnelles les plus performantes, leur utilisation dans des calculs en conditions périodiques se révèle encore trop coûteuse dans des programmes utilisant des bases de type gaussiennes. En effet dans l'espace direct, c'est la partie longue portée de l'échange Hartree-Fock qui est demandeuse en temps de calcul, il faut donc ne garder que la partie courte portée de l'interaction, en utilisant par exemple une séparation de la portée à l'aide de la fonction erreur. Basé sur la fonctionnelle PBE0 [47], le schéma HSE03 s'écrit alors :

$$E_{xc}^{\text{HSE03}} = \frac{1}{4} E_x^{\text{HF},sr} + \frac{3}{4} E_x^{\text{PBE},sr} + E_x^{\text{PBE},lr} + E_c^{\text{PBE}}. \quad (3.17)$$

Pour plus de détails, quant à la construction de la fonctionnelle, nous pouvons nous référer à l'appendice de l'article [41] qui présente la manière pratique retenue afin d'intégrer le trou d'échange, mais aussi dans la référence [46] où une version révisée est présentée. D'après l'équation (3.17), il est clair que les limites pour $\mu \rightarrow 0$ et $\mu \rightarrow \infty$ donnent les résultats purs de PBE0 et PBE respectivement. Cette fonctionnelle améliore légèrement les calculs PBE0 dans le cas moléculaire, mais c'est surtout au niveau des calculs sur les solides que son intérêt est le plus évident car elle réduit significativement les temps de calcul [48]. Le paragraphe suivant présente de manière succincte des applications de cette fonctionnelle, ainsi que son intérêt dans un programme utilisant les ondes planes comme VASP.

Les premières applications de ces fonctionnelles semi-locales de courte portée, ont porté sur les énergies interconfigurationnelles $4s - 3d$ des atomes de la première série des métaux de transitions [37]. Les fonctionnelles GGA surestiment ces énergies en partie par un manque d'échange de longue portée entre les orbitales $4s$ et $3d$. L'utilisation d'une fonctionnelle corrigée par un échange HF de longue portée (fonctionnelle LC) améliore significativement ce défaut. Son application dans les calculs de polarisabilité de chaînes d'oligo-acétylènes se révèle nécessaire quant à l'amélioration des résultats donnés par des fonctionnelles usuelles. Enfin, il est bon de signaler l'utilisation de cette fonctionnelle corrigée en longue portée, afin de rendre compte convenablement des énergies d'excitation de Rydberg, des forces d'oscillateurs et des énergies d'excitation des transferts de charge [49].

En vue d'apporter plus de flexibilité et de corriger partiellement le comportement longue portée de la fonctionnelle B3LYP, il a été proposé par Handy [50], une séparation de portée comportant trois paramètres. Le noyau d'interaction s'écrit alors :

$$\frac{1}{r} = \frac{1 - [\alpha + \beta \text{erf}(\mu r)]}{r} + \frac{\alpha + \beta \text{erf}(\mu r)}{r}, \quad (3.18)$$

où des relations liant α et β doivent être satisfaites, telles que $\alpha \leq 1$, $\beta \leq 1$ et $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$. α contrôle l'ajout d'échange HF sur toute la plage des différentes portées, tandis que β incorpore la contrepartie décrite par la DFT, avec un facteur $1 - (\alpha + \beta)$. L'ajout de paramètres supplémentaires dans la fonctionnelle B3LYP pour devenir CAM-B3LYP, ne détruit pas les résultats des calculs donnés par la forme originale, les résultats des calculs d'enthalpies de formation restent similaires, avec cependant une amélioration significative de la description du phénomène de transfert de charge dans un dipeptide. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un mélange de 19% d'échange HF et 81% d'échange DFT par la fonctionnelle B88 dans la partie courte portée, et 65% d'échange HF et 35% d'échange DFT pour la zone de longue portée.

Un autre type d'application, pour lequel les idées de la séparation de portée sont apparues récemment, est le traitement des forces de dispersion. Comme nous l'avons constaté, les corrélations électroniques de longue portée sont totalement absentes dans un traitement KS usuel. C'est pourquoi l'idée de les rajouter soit de manière *ad hoc* comme dans les travaux du groupe de Hirao [51, 52], soit par un traitement des fonctions de réponse proposé par Kohn [6] est intéressante. La construction proposée par les Japonais consiste à utiliser une fonctionnelle d'échange de courte portée de type GGA, avec un terme d'échange de longue portée de type HF, combinée à un terme de corrélation du type Andersson-Langreth-Lundqvist (ALL) [53]. Même si les résultats obtenus sont en bon accord avec les potentiels les plus précis, en particulier pour les dimères de gaz rares [51], l'utilisation de la fonctionnelle ALL requiert une fonction d'atténuation dans la zone des petites distances afin d'éviter la divergence du terme de corrélation. Cette fonction doit être ajustée pour chaque système, rendant assez difficile son utilisation routinière. De plus, il faut noter les problèmes associés au double comptage des contributions de corrélation, qui échappe à tout contrôle rigoureux.

L'approche par séparation de portée proposée par Kohn [6], consiste à traiter par l'intégration des fonctions de réponse de la densité dans la zone longue portée de l'interaction, afin de déterminer exactement le terme C_6 du développement multipolaire de l'énergie de dispersion entre deux atomes. C'est parce qu'un noyau longue portée du type $(1 - \exp(\kappa r))/r$ a été utilisé, que l'intégration donnant naissance à la fonction de réponse du système se simplifie car elle autorise un traitement perturbatif. Les résultats obtenus, sur des systèmes aussi simples que He-He ou bien encore H-He, sont en très bon accord avec les valeurs théoriques les plus précises pour la détermination des coefficients C_6 .

Pour clore ce paragraphe, il semble important de rappeler les valeurs du paramètre de séparation utilisées par ces différentes études. Peu de travaux complets ont été menés jusqu'à présent, et même peu de groupes ont tenté de justifier clairement le choix d'une valeur particulière du paramètre de séparation dans le cas d'une interaction modifiée par une fonction erf. En premier lieu, la fonctionnelle HSE03 utilise un paramètre de séparation $\mu=0.15 a_0^{-1}$ déterminé à partir de la minimisation des déviations lors des calculs d'enthalpies de formation sur un ensemble de 55 petites molécules. Cependant l'utilisation de la séparation de portée est à l'inverse des autres solutions, car dans ce cas, c'est dans la zone de courte portée que l'échange HF est calculé. Nous pouvons donc laisser à part cette valeur, et nous intéresser plutôt aux valeurs retenues par le groupe de Hirao. C'est d'abord une valeur autour de $0.4 a_0^{-1}$ qui a été retenue [37] à la vue des résultats sur les énergies interconfigurationnelles des atomes de la première ligne des métaux de transition. C'est cette valeur de la séparation de portée qui produit la plus petite erreur, sans pour autant tenter de justifier de manière définitive ce choix. Tawada *et al.* ont utilisé une valeur de $\mu=0.33$, après avoir minimisé les longueurs de liaison pour les dimères composés d'atomes des 3 premières lignes du tableau périodique (hormis les gaz rares). Dans les calculs utilisant les corrections ALL pour les dimères de gaz rares [51], la valeur utilisée est $\mu=3.0$, ce qui peut s'expliquer par la recherche d'une courbe purement répulsive avant correction de la corrélation. Comme nous l'avons déjà vu, une courbe d'interaction entre atomes de gaz rares doit toujours être positive, à partir du moment où seul l'échange est inclus. Pour satisfaire à ce principe, avant d'inclure la corrélation, il paraît logique d'avoir un caractère HF très prononcé ce qui est facilement réalisable avec une valeur de μ assez conséquente. Mais dans l'étude suivante [52], la valeur retenue est de nouveau 0.33, qui indique aussi qu'avec cette portée, la description DFT est déjà dominée par le terme HF de longue portée. En conclusion, il

n'est pas simple de définir *a priori* une valeur pour cette séparation de portée, et l'étude d'une seule propriété n'est pas suffisante pour argumenter. C'est pourquoi une étude complète d'une fonctionnelle du même type sera présentée dans le paragraphe 3.3. Auparavant, le prochain paragraphe sera consacré à l'implémentation de la fonctionnelle HSE03 dans VASP, ainsi qu'à son utilisation.

3.2.2 La fonctionnelle HSE03

Dans l'optique de l'implémentation de notre schéma présenté dans le chapitre 4, l'utilisation d'une solution alternative pour une fonctionnelle d'échange de courte portée avec correction de gradient peut s'avérer intéressante. C'est dans ce sens que l'implémentation de la fonctionnelle de Heyd et Scuseria s'est montrée nécessaire. Quelques détails techniques quant à l'implémentation de la fonctionnelle sont donnés dans l'appendice B.

Même si la fonctionnelle de courte portée proposée par Heyd n'a pu être directement exploitée durant ce travail de thèse dans le contexte des forces de dispersion en DFT, sa mise en oeuvre dans VASP nous paraissait fort intéressante pour de futurs développements. Comme nous allons le voir, hormis cet aspect elle offre une solution moins coûteuse en temps que le calcul de la fonctionnelle PBE0 sur laquelle elle est basée. Notamment, car l'échantillonnage dans l'espace réciproque peut être réduit de manière significative du fait du traitement de la seule composante de courte portée.

Echantillonnage dans l'espace réciproque

En reprenant les expressions des potentiels non-locaux d'échange dans l'espace réciproque pour les deux types d'interaction : en pleine interaction (équation (3.10) combinée avec l'équation (3.11)) et pour une interaction de courte portée (équation (3.10) combinée avec l'équation (3.12)), la différence constatée est uniquement due à la composante de la fonction erfc dans l'espace réciproque.

$$V_{\vec{k}}(\vec{G}_1, \vec{G}_2) = -\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{m, \vec{q}} f_{m, \vec{q}} \sum_{\vec{G}_3} \frac{C_{m, \vec{q}}^*(\vec{G}_2 - \vec{G}_3) C_{m, \vec{q}}(\vec{G}_1 - \vec{G}_3)}{|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2} \quad (3.19)$$

$$V_{\vec{k}}(\vec{G}_1, \vec{G}_2; \mu) = -\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{m, \vec{q}} f_{m, \vec{q}} \sum_{\vec{G}_3} \frac{C_{m, \vec{q}}^*(\vec{G}_2 - \vec{G}_3) C_{m, \vec{q}}(\vec{G}_1 - \vec{G}_3)}{|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2} \times \left(1 - \exp(-|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2 / 4\mu^2)\right). \quad (3.20)$$

L'interaction d'échange à portée séparée peut être vue comme un échange écranté, pour lequel la représentation du noyau de Coulomb dans l'espace réciproque est de la forme générale :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon(|\vec{G}|)|\vec{G}|^2}, \quad (3.21)$$

où $\epsilon(|\vec{G}|)$ définit l'écrantage de l'interaction électrostatique.

Cet effet d'écrantage offre un avantage certain dans la description d'un système massif comme présenté dans la suite. Prenons une supercellule construite à partir de N cellules primitives, de telle sorte que les vecteurs de la supermaille $\vec{A}'_i$ soient un nombre entier proportionnel aux vecteurs $\vec{A}_i$ de la maille élémentaire. Nous savons qu'après $r_c^\mu = 2/\mu$, le noyau d'interaction de courte portée est déjà quasiment nul. Lorsque la distance entre premiers voisins des images périodiquement répétées de la supercellule R_{NN} est supérieure à $2r_c^\mu$, le potentiel d'échange HF de courte portée peut être représenté exactement

en échantillonnant la zone de Brillouin uniquement au point Γ , c'est-à-dire :

$$V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \mu) = -\frac{1}{2} \sum_m f_{m,\Gamma} u_{m,\Gamma}^*(\vec{r}_2) u_{m,\Gamma}(\vec{r}_1) \frac{\text{erfc}(\mu|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (3.22)$$

Cette formulation est totalement équivalente à la représentation du système massif en utilisant une seule cellule primitive et un échantillonnage de $(n_1 \times n_2 \times n_3)$ dans la zone de Brillouin (BZ) :

$$V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \mu) = -\frac{1}{2} \sum_{m', \vec{q}} f_{m', \vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_2} u_{m', \vec{q}}^*(\vec{r}_2) u_{m', \vec{q}}(\vec{r}_1) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} \times \frac{\text{erfc}(\mu|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (3.23)$$

où l'ensemble des vecteurs $\vec{q}$ est donné par :

$$\{\vec{q}\} = \{i\vec{G}_1 + j\vec{G}_2 + k\vec{G}_3\}, \quad (3.24)$$

avec $i = 1, \dots, n_1$, $j = 1, \dots, n_2$, $k = 1, \dots, n_3$, et $\vec{G}_{1,2,3}$ les vecteurs du réseau réciproque de la cellule. A la vue des équations précédentes, il est clair que le nombre des points- q nécessaires pour effectuer le calcul du potentiel HF d'échange de courte portée décroît d'autant plus que r_c^μ décroît aussi, autrement dit que μ augmente. De plus, il faut noter que la portée maximale n'est pas seulement limitée par le noyau d'interaction modifiée, mais aussi que l'extension spatiale de la fonction d'onde est un facteur non-négligeable. C'est facilement compréhensible par exemple, en adoptant une représentation à l'aide d'orbitales localisées (des fonctions de Wannier), dans l'équation (3.4). Ainsi r_c^μ donne une limite supérieure de la portée de l'interaction d'échange, en accord avec le maximum du recouvrement des fonctions d'onde.

Il est alors possible de réduire la grille d'intégration de l'espace réciproque dans la zone de Brillouin dans le cas d'un calcul d'un échange écranté. Pour rendre avantageuse la situation, il est possible, par exemple, de réduire la somme sur les vecteurs $\vec{q}$ dans l'équation (3.23), sur un sous-ensemble $\{\vec{q}_k\}$, de l'ensemble des $(N_1 \times N_2 \times N_3)$ des $\vec{k}$ pour lesquels nous avons la relation suivante :

$$\left\{ \vec{q}_k = \vec{k} + \sum_{i=1}^3 m_i \frac{C_i}{N_i} \vec{G}_i' \in \text{BZ}, \quad (m_i = -N_i, \dots, N_i) \right\} \subset \{\vec{k}\}. \quad (3.25)$$

Dans cette équation, les $\vec{G}_i'$ sont les vecteurs de maille dans l'espace réciproque, les C_i sont des facteurs entiers de réduction de grille le long d'une direction de l'espace réciproque selon $\vec{G}_i'$. Il vient assez facilement la réduction en temps de calculs car elle est directement proportionnelle à :

$$\left(1 - \frac{1}{C_1 C_2 C_3} \right). \quad (3.26)$$

Dans le tableau 3.1, sont présentées les différentes combinaisons possibles des grilles- k et - q utilisées lors de l'évaluation des effets de la réduction de l'échantillonnage dans l'espace réciproque pour le calcul de l'opérateur d'échange de Fock en pleine interaction (nécessaire pour PBE0) et pour un échange de courte portée (nécessaire pour HSE03).

Ces hypothèses ont été testées par la convergence des énergies d'échange et totale pour différentes grilles d'intégrations (grille- k), avec des facteurs de réduction donnant naissance à une grille- q pour un certain nombre de matériaux caractéristiques tels que des métaux et des semi-conducteurs, en particulier le semi-conducteur MgO, et le métal Al en phase cubique à faces centrées (fcc) dans leurs géométries expérimentales. Nous verrons ainsi que les matériaux isolants requièrent des grilles- k et - q bien moins denses que les métaux.

$\{\vec{k}\}$	$\{\vec{q}\}$					
$24 \times 24 \times 24$	$12 \times 12 \times 12$	$8 \times 8 \times 8$	$6 \times 6 \times 6$	$4 \times 4 \times 4$	$3 \times 3 \times 3$	$2 \times 2 \times 2$
$16 \times 16 \times 16$	$8 \times 8 \times 8$	$4 \times 4 \times 4$	$2 \times 2 \times 2$	-	-	-
$12 \times 12 \times 12$	$6 \times 6 \times 6$	$3 \times 3 \times 3$	-	-	-	-
$8 \times 8 \times 8$	$4 \times 4 \times 4$	$2 \times 2 \times 2$	-	-	-	-

TAB. 3.1 – Combinaisons possibles pour la réduction de l'échantillonnage dans l'espace réciproque pour l'évaluation du potentiel non-local de Fock.

Les figures 3.3 et 3.4 présentent la dépendance de la contribution provenant des ondes-planes à l'énergie d'échange Hartree-Fock pour le système Al en phase fcc et l'énergie totale du système respectivement, relative à la taille de la grille- k ainsi qu'à la grille réduite utilisée lors du calcul dans l'espace réciproque de l'opérateur d'échange non-local pour les combinaisons énumérées dans le tableau 3.1. N_q est le nombre de points- q utilisés le long d'une direction (les trois étant totalement équivalentes) dans la zone de Brillouin. Notons que la densité de la grille augmente, lorsque N_q augmente.

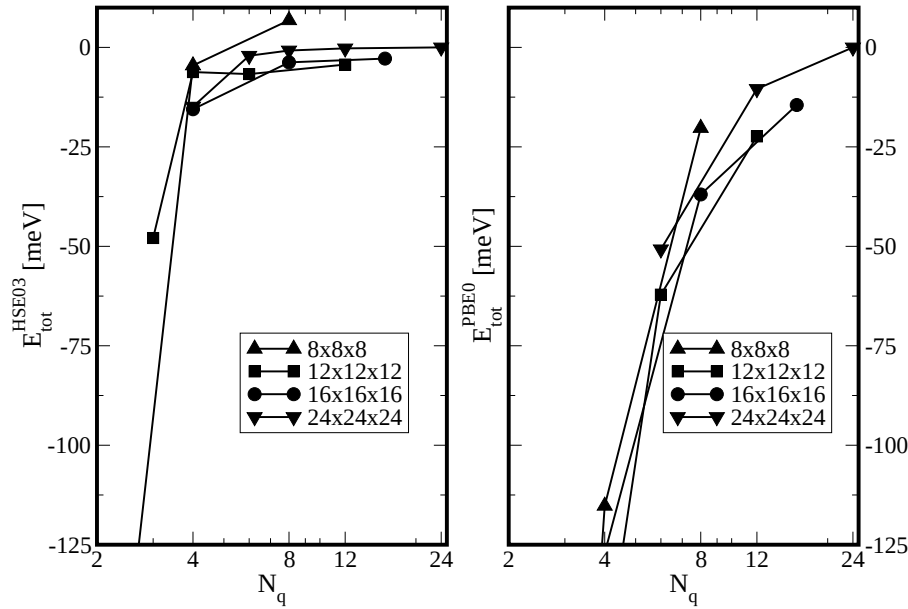


FIG. 3.3 – Dépendance de l'énergie totale pour le système Al en fcc en fonction du nombre de points- q , N_q , utilisé le long des directions des vecteurs du réseau réciproque pour l'échantillonnage, et suivant les grilles- k utilisées. Seule la différence avec l'énergie convergée sur une pleine grille en $24 \times 24 \times 24$ est représentée, pour le noyau courte portée à gauche et en pleine interaction à droite.

Les premières remarques à formuler concernent la convergence de l'énergie totale en fonction de la grille- k complète, autrement dit sans réduction. Une grille $8 \times 8 \times 8$ est insuffisante afin d'assurer une convergence acceptable de l'énergie, aussi bien pour la fonctionnelle HSE03 que pour PBE0. En augmentant la taille de la grille, en passant en $12 \times 12 \times 12$ la fonctionnelle HSE03 produit un résultat déjà quasiment identique, à quelques meV près, au résultat convergé sur la grille de $24 \times 24 \times 24$ points. Ce n'est pas le cas du calcul PBE0, qui présente encore des différences d'énergie d'un ordre de grandeur plus important encore et qui sont directement imputables aux différences observées dans la contribution d'échange, voir la figure 3.4.

Le second point à signaler, est l'avantage que représente le calcul de la contribution courte portée de l'interaction d'échange uniquement, illustrée dans la partie gauche de la figure 3.4, qui présente la convergence des énergies d'échange de Fock en fonction du nombre de points N_q . Comme il avait été supposé

précédemment, il est possible d'abaisser significativement la densité de la grille utilisée pour l'intégration dans l'espace réciproque, avec par exemple une énergie d'échange convenablement décrite par une grille- q de taille $6 \times 6 \times 6$ sans dépasser quelques meV. Nous constatons à l'opposé que l'échange calculé avec la pleine interaction change encore approximativement de 10 meV en passant d'une grille- q $16 \times 16 \times 16$ à $12 \times 12 \times 12$, sans parler d'une grille de $6 \times 6 \times 6$ où la différence s'élève à 50 meV. Ces résultats sont en assez bon accord avec nos prévisions, car pour un paramètre $\mu = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$, il vient $r_c^\mu = 6.7 \text{ \AA}$. Dans le cas de la phase fcc de l'aluminium, la distance entre premier voisin est de l'ordre de $2.8 \text{ \AA}$, ce qui avec la condition $R_{NN} > 2r_c^\mu$ donne un échantillonnage d'environ $5 \times 5 \times 5$ dans l'espace- q .

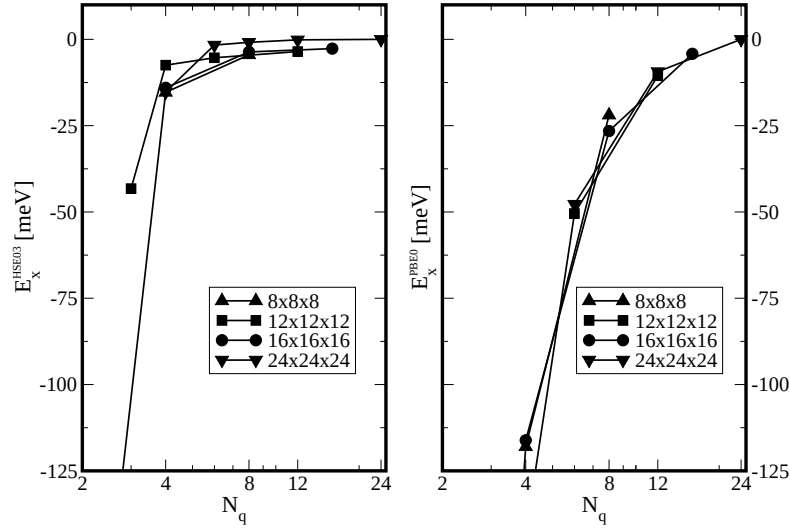


FIG. 3.4 – Dépendance de la contribution de la partie onde-plane à l'échange de Fock pour le système Al en fcc, en fonction du nombre de points- q , N_q , utilisé le long des directions des vecteurs du réseau réciproque pour l'échantillonnage, et suivant les grilles- k utilisées. Seule la différence avec l'énergie convergée sur une pleine grille en $24 \times 24 \times 24$ est représentée, pour le noyau courte portée à gauche et en pleine interaction à droite.

Enfin, nous pouvons nous intéresser au calcul de l'échange de Hartree-Fock (écranté ou non) dans le cas d'un semi-conducteur, dans lequel une grille moins dense dans l'espace réciproque est normalement recommandée. Ainsi une grille $16 \times 16 \times 16$ est amplement suffisante pour assurer la convergence. En prenant le cas du système MgO, et en regardant la dépendance de la partie ondes-planes de l'échange de Fock écranté ou pour un noyau non-modifié, cf. la figure 3.5, l'avantage indéniable de la réduction de la grille pour le calcul de l'interaction d'échange de courte portée apparaît clairement. Cependant si nous raisonnons comme dans le cas du métal Al, le système MgO requiert un échantillonnage de $8 \times 8 \times 8$ dans l'espace- q , car la distance entre premier voisin est de $1.8 \text{ \AA}$. Ce n'est visiblement pas le cas, car en écrantant l'interaction, une grille de $4 \times 4 \times 4$ points est suffisante, tandis que dans un calcul PBE0 nous avons besoin d'une grille de $12 \times 12 \times 12$ points. La raison à évoquer ici, est la différence évidente entre les orbitales obtenues dans un solide isolant et un métal. En effet, dans les semi-conducteurs, ce sont les recouvrements orbitaux (plus localisés) qui limitent la réduction de la grille, entraînant une réduction plus importante encore que dans le cas d'un bon conducteur.

En conclusion, nous avons vu qu'à l'aide de l'utilisation d'une interaction modifiée, traitant de la partie courte portée de l'interaction, il est possible de réduire de manière significative les temps de calculs des fonctionnelles hybrides comme PBE0. La comparaison des deux fonctionnelles hybrides précédentes fait l'objet d'une collaboration avec J. Paier, M. Marsman et G. Kresse. Lors de ce travail ma contribution principale concernait l'implémentation de la fonctionnelle HSE03 dans VASP. Le paragraphe suivant présente de manière succincte les principaux résultats obtenus lors de ce travail.

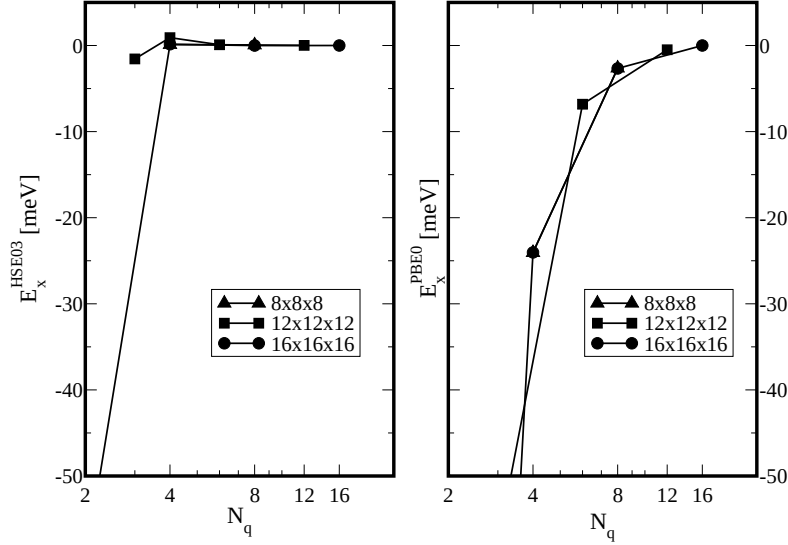


FIG. 3.5 – Dépendance de la contribution de la partie onde-plane à l'échange de Fock pour le système MgO, en fonction du nombre de points- q , N_q , utilisé le long des directions des vecteurs du réseau réciproque pour l'échantillonnage, et suivant les grilles- k utilisées. Seule la différence avec l'énergie convergée sur une pleine grille en $16 \times 16 \times 16$ est représentée, pour le noyau courte portée à gauche et longue portée à droite.

Application aux solides

En reprenant le travail effectué par Heyd et Scuseria [48] sur une série de 20 solides dont la maille élémentaire est cubique, nous avons tenté de différencier les résultats obtenus par VASP et par Gaussian pour la fonctionnelle HSE03. Il est aussi possible de comparer les résultats HSE03 avec les données structurales (paramètre de maille et module de compression) fournis par PBE0 dans VASP. Les détails techniques et de leurs optimisations – en particulier les effets du choix des données PAW, du choix de la grille d'intégration (diminué 3 fois à partir d'une grille- k de $24 \times 24 \times 24$ points), du choix des cut-offs en énergie – sortent cependant du cadre strict de la discussion et ne sont pas discutés dans la suite. Les paramètres de mailles ainsi que les modules de compression obtenus par la fonctionnelle HSE03 dans VASP, en comparaison des valeurs de référence de Heyd [48], sont présentés dans le tableau 3.2.

Il en ressort que les différences entre les résultats des deux types de calculs (Gaussian et VASP) HSE03, ne peuvent avoir comme origine que les effets de base, qui sont certainement plus marqués dans le calcul en base localisée, et dans une moindre mesure les effets du choix des paramètres PAW pour les calculs VASP. Cependant ces différences restent faibles, et les erreurs moyennes calculées par rapport aux données expérimentales sur les paramètres de maille ($0.030 \text{ \AA}$) ainsi que sur les modules de compression (8.96 GPa) sont faibles. Elles améliorent significativement les résultats d'une fonctionnelle GGA usuelle (par exemple PBE) qui donne en comparaison des valeurs de MAE de $0.044 \text{ \AA}$ et 12.3 GPa pour l'ensemble des solides. La distinction entre les systèmes métalliques et isolants est aussi montrée afin de rendre compte, de manière précise, de l'amélioration obtenue par l'utilisation d'une fonctionnelle hybride pour les systèmes semi-conducteurs. En effet, la description des systèmes métalliques (en particulier à base de métaux de transition) s'avère assez difficile : les erreurs augmentent de plus de 25%. Il est alors envisageable que l'utilisation d'une fonctionnelle hybride à séparation de portée ne soit pas adéquate dans le cas de systèmes conducteurs, parce qu'elle tronque la partie longue-portée de l'échange de Hartree-Fock. Il est alors nécessaire d'utiliser aussi cette contribution de longue portée exactement (sans la remplacer par une fonctionnelle de la densité), ce qui est réalisé par la fonctionnelle PBE0 avec le désavantage d'un temps de calcul bien plus grand.

Solide	HSE03		PBE0		HSE03 [‡]		Exp [‡]	
	<i>a</i>	<i>B</i>	<i>a</i>	<i>B</i>	<i>a</i>	<i>B</i>	<i>a</i>	<i>B</i>
Li	3.404	15.3	3.463	13.7	3.454	14.0	3.477	13.0
Na	4.176	8.7	4.229	8.2	4.166	9.9	4.225	7.5
Al	3.997	87.2	4.012	86.0	3.991	94.4	4.032	79.4
BN	3.593	407	3.600	402	3.603	398	3.616	400
BP	4.508	176	4.520	174	4.549	171	4.538	165
C	3.543	471	3.549	467	3.557	458	3.567	443
Si	5.420	100	5.433	99.0	5.454	99.1	5.430	99.2
SiC	4.337	234	4.347	231	4.370	225	4.358	225
β -GaN	4.476	199	4.481	199	4.498	207	4.520	210
GaP	5.437	87.7	5.446	87.3	5.455	91.4	5.451	88.7
GaAs	5.666	72.7	5.672	72.9	5.683	76.9	5.648	75.6
LiF	4.004	74.4	4.011	72.8	3.995	74.7	4.010	69.8
LiCl	5.097	34.2	5.110	33.5	5.098	36.3	5.106	35.4
NaF	4.638	49.9	4.648	48.7	4.631	52.2	4.609	51.4
NaCl	5.639	25.4	5.654	24.6	5.638	25.7	5.595	26.6
MgO	4.187	172	4.196	169	4.200	175	4.207	165
Cu	3.630	129	3.636	130	3.631	143	3.603	142
Rh	3.779	291	3.785	291	3.838	262	3.798	269
Pd	3.910	170	3.915	172	3.932	181	3.881	195
Ag	4.137	86.6	4.142	86.8	4.129	104	4.069	109
<i>tous les solides :</i>								
ME ^a	-0.008	1.21	0.005	-0.10	0.007	1.45	-	-
MAE ^b	0.030	8.96	0.022	7.88	0.026	4.65	-	-
RMS ^c	0.034	12.37	0.029	11.34	0.031	6.75	-	-
<i>sans les métaux :</i>								
ME	-0.008	3.85	0.005	-0.00	0.006	2.739	-	-
MAE	0.022	6.71	0.022	0.02	0.017	3.662	-	-
RMS	0.025	9.90	0.029	8.81	0.021	5.611	-	-

^aMoyenne des erreurs^bMoyenne des erreurs absolues^cEcart quadratique moyen

TAB. 3.2 – Paramètres de maille (en Å) et modules de compression (en GPa) de 20 solides, obtenus par application de la fonctionnelle HSE03 et PBE0, les colonnes marquées par un ‡ indique les résultats pris du travail de Heyd et Scuseria [48].

Le tableau 3.2 présente aussi les résultats obtenus dans les mêmes conditions (hormis l'échantillonnage de la grille- q qui n'est pas diminué), pour la fonctionnelle PBE0 sur le même ensemble de solides. Ainsi il n'apparaît qu'une petite différence au niveau des résultats pour les semi-conducteurs et les autres matériaux dits ioniques, mais l'amélioration produite par l'utilisation de la fonctionnelle PBE0 dans le cas des métaux en comparaison des résultats de HSE03 est évidente. Les MAE passent de 0.030 Å et 8.96 GPa à 0.022 Å et 7.88 GPa pour les paramètres de maille et pour les modules de compression respectivement sur l'ensemble des solides, en passant de la fonctionnelle HSE03 à PBE0. En ce sens, un désaccord survient quant aux conclusions formulées par Heyd et Scuseria [48], qui présentent HSE03 comme une alternative moins coûteuse en temps de calcul, et quasiment équivalente à PBE0 pour le calcul en condition périodique. Si effectivement, nous pouvons le croire pour les systèmes isolants, le cas critique des métaux semble prouver le contraire.

Au niveau moléculaire, il est communément admis que de nombreux arguments physiques (self-interaction, comportement asymptotique du potentiel) sont plutôt en faveur d'un traitement "exact" du terme

d'échange de longue portée. Les résultats précédents, concernant des systèmes denses, qui s'affranchissent en partie de cette contribution, tendent à prouver le contraire tout du moins au niveau énergétique et géométrique. Ce n'est certainement pas le cas au niveau moléculaire pour d'autre valeur de séparation de portée, pour lesquelles la partie DFT longue portée peut vite devenir néfastes.

Cependant, il faut reconnaître que l'amélioration des résultats obtenue par l'utilisation d'une fonctionnelle hybride est indéniable, et l'implémentation de la fonctionnelle HSE03 dans VASP offre de nombreuses perspectives très intéressantes (étude de structure de bandes, phénomènes de transfert de charges pour ne citer que deux exemples). Faute de temps ces sujets n'ont pu être davantage développés durant ce travail de thèse, ils font toutefois l'objet de travaux annexes en collaboration avec le groupe de G. Kresse.

Dans le paragraphe suivant, l'étude au niveau moléculaire d'une fonctionnelle hybride d'un nouveau type va être présentée. Cette nouvelle fonctionnelle combine simplement les effets d'une fonctionnelle d'échange de courte portée allié à un échange HF de longue portée (autrement dit la séparation est effectuée à l'inverse de HSE03) afin d'améliorer un grand nombre de propriétés jusqu'alors assez mal décrites par les fonctionnelles usuelles.

3.3 Formalisme RSHX

Dans l'esprit des fonctionnelles hybrides à séparation de portée proposées par le groupe de Hirao [37, 51], l'idée de tester une fonctionnelle hybride du même type avec une approximation du type LDA pour la partie échange de courte portée ainsi que pour la corrélation, s'impose d'elle-même. En effet, dans leurs travaux, seule une fonctionnelle GGA à séparation de portée dans l'échange a été testée sur des études de certaines propriétés liées au comportement asymptotique du potentiel d'échange, sans effectuer pour autant une étude systématique d'autres propriétés telles que les enthalpies de formation, les potentiels d'ionisation par exemple. C'est pourquoi, après une présentation rapide de l'approximation utilisée ainsi qu'une justification de cette dernière, nous nous attacherons à montrer à partir de l'étude de différentes propriétés (tant géométriques qu'énergétiques) que le schéma RSHXLDA (pour "*Range Separated Hybrid eXchange*") est une solution alternative intéressante, sous de nombreux aspects, aux fonctionnelles hybrides usuelles et offre une possibilité pour l'étude poussée du paramètre de séparation μ .

3.3.1 Une nouvelle fonctionnelle hybride

Les fonctionnelles hybrides usuelles occupent une position privilégiée dans les applications moléculaires de la DFT. Elles sont à l'heure actuelle les seules à pouvoir fournir des résultats les plus proches des données expérimentales [54]. Leur construction, justifiée par des arguments portant sur la connexion adiabatique [47, 55], inclut un pourcentage fixe, entre 20% et 25% suivant les cas, d'échange HF additionné à une contre-partie utilisant une fonctionnelle d'échange usuel (ou une combinaison de fonctionnelle d'échange par exemple B3LYP). On associe souvent le succès des fonctionnelles hybrides (PBE0 et B3LYP principalement) à une réduction partielle de l'erreur de self-interaction (SIE), sans pour autant détruire l'équilibre entre la partie d'échange et celle de corrélation. A l'heure actuelle, l'utilisation des fonctionnelles hybrides nécessitant l'évaluation de l'échange Hartree-Fock reste assez restreinte dans le cas des solides.

Cependant, la combinaison uniforme d'une partie d'échange HF avec une fonctionnelle d'échange, reste malheureusement insuffisante pour corriger toutes les erreurs inhérentes à la méthode DFT. En particulier, les fonctionnelles hybrides ne produisent qu'une faible amélioration quant au problème de la

discontinuité de la dérivée ainsi qu'au comportement asymptotique erroné du potentiel d'échange. A la place d'une décroissance en $-1/r$ attendue dans le formalisme exact [22, 23], nous obtenons à l'aide d'un échange hybride un comportement en $-a/r$ où a est la proportion d'échange HF de la fonctionnelle. Les solutions utilisant des potentiels corrigés asymptotiquement [26] améliorent la description des énergies orbitales ainsi que la forme des orbitales. Cependant l'accès à l'information sur l'énergie totale reste encore impossible, car la fonctionnelle lui correspondant reste inconnue.

Dans ce contexte, il est possible d'imaginer les effets d'une correction de longue portée en utilisant un terme d'échange HF. En effet, en reprenant l'expression de l'énergie d'échange donnée par l'équation (2.53) en combinant différemment les termes et en se rappelant la définition de la matrice densité à deux particule (2.19) $n_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \langle \Psi | \hat{n}_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) | \Psi \rangle$, il vient pour la densité d'énergie d'échange exacte [56] avec un noyau d'interaction non-modifié :

$$\epsilon_x(\vec{r}_1) = -\frac{1}{n(\vec{r}_1)} \int d\vec{r}_2 \frac{|n_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (3.27)$$

En passant à la limite des grandes distances ($r_1 \rightarrow \infty$), il vient $r_2 \ll r_1$ et en appliquant la règle de sommation sur les éléments de la matrice densité $n_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$, la limite suivante est obtenue :

$$\epsilon_x(\vec{r}) \sim -\frac{1}{2r} \text{ pour } r \rightarrow \infty. \quad (3.28)$$

Le potentiel d'échange a le même genre de relation à tenir [22, 57] :

$$v_x(\vec{r}) \sim -\frac{1}{r} \text{ pour } r \rightarrow \infty. \quad (3.29)$$

La substitution par un noyau d'interaction du type longue portée dans les expressions précédentes ne pose aucune difficulté. Comme les limites à grandes distances sont identiques, on s'attend donc pour une fonctionnelle possédant un échange HF de longue portée à recouvrer la même limite. Néanmoins, d'un point de vue plus rigoureux dans le formalisme KS, la notion de potentiel d'échange, n'a de sens qu'à partir du moment où un terme d'échange écrit en fonction d'orbitales est utilisé. Ce potentiel est rendu local par l'utilisation de la technique OEP [58]. Ainsi au sens strict, il est difficile de parler de potentiel d'échange (et par extension de son comportement asymptotique) pour des fonctionnelles hybrides hors du formalisme OEP, car le potentiel reste non-local. Il y a cependant des efforts dans le développement de fonctionnelles hybrides dans le formalisme OEP, voir par exemple la référence [59].

Expression de l'énergie

A partir de l'expression (2.53), en séparant le noyau d'interaction $w_{ee}(r_{12})$ à l'aide de la fonction erf comme donnée par l'équation (3.1), la fonctionnelle d'échange s'écrit aisément comme :

$$E_x[n] = E_x^{sr,\mu}[n] + E_x^{lr,\mu}[n]. \quad (3.30)$$

Le comportement à courte portée de l'approximation locale a suffisamment été testé et s'est montré assez robuste [18, 19] pour penser qu'une approximation du terme $E_x^{sr,\mu}[n]$ par une fonctionnelle locale (voire semi-locale) est raisonnable et conduit à une expression du type :

$$E_x^{sr,\mu}[n] \approx \frac{1}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) w_{ee}^{sr,\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) h_x^{\text{DF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.31)$$

3.3. FORMALISME RSHX

où h_x^{DF} est un modèle DFT du trou de Fermi, cf. l'équation (2.55) par exemple. Pour le terme d'échange de longue portée, nous prenons alors l'expression HF, qui assurera le bon comportement asymptotique,

$$E_x^{lr,\mu}[n] \approx \frac{1}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) w_{ee}^{lr,\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) h_x^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.32)$$

avec $h_x^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, le trou de Fermi Hartree-Fock défini par l'équation (2.54).

En combinant les relations (3.31) et (3.32) avec une fonctionnelle de corrélation usuelle, l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation du schéma RSHX est donnée par :

$$E_{xc}^{\text{RSHX}}[n] = E_x^{sr,\mu,\text{DF}}[n] + E_x^{lr,\mu,\text{HF}}[n] + E_c^{\text{DF}}[n]. \quad (3.33)$$

De part sa construction, la fonctionnelle RSHX possède un certain nombre de propriétés intéressante. Dans sa paramétrisation LDA par exemple, il est clair qu'elle hérite d'un bon comportement "à la cime" du fait de l'utilisation du trou LDA, et que le trou HF assure quant à lui un bon comportement asymptotique.

Combinaison des trous d'échange

Avant de s'intéresser aux résultats obtenus dans le formalisme RSHXLDA, reprenons l'exemple de la construction du trou d'échange pour deux molécules (H_2 et F_2) et étudions ce que la combinaison RSHX produit. A la vue de la figure 3.6, il est évident qu'en plus de satisfaire les règles usuelles de sommation relatives aux trous d'échange, voir par exemple la référence [54], cette construction hybride possède un bon comportement à courte portée hérité de la fonctionnelle LDA [19]. En particulier, nous pouvons retenir la bonne tenue de la valeur "à la cime" autrement dit au point de référence. De plus, le comportement asymptotique à longue distance est gouverné comme il se doit par le trou HF sans que la contribution LDA interfère, ce qui laisse présager d'une correction de la self-interaction au-delà d'un rayon de coupe d'environ $2/\mu$, qui correspond à la zone dans laquelle prédomine le caractère non-local du trou HF.

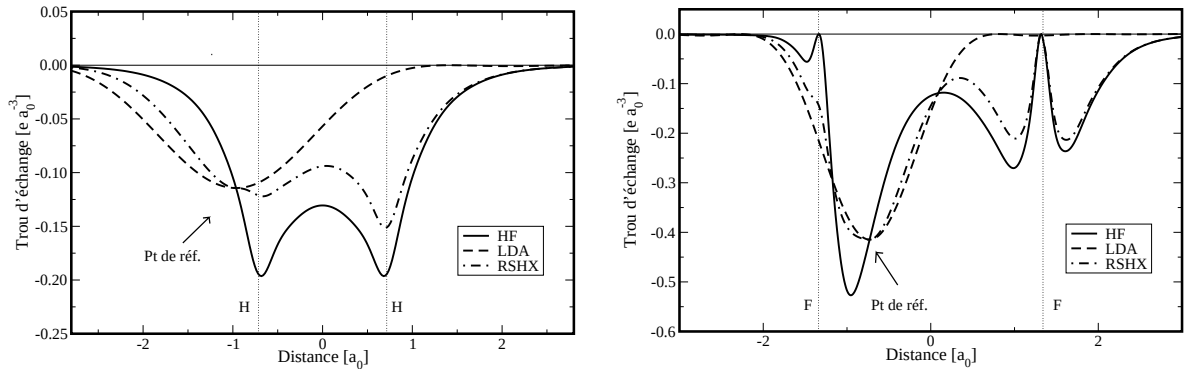


FIG. 3.6 – Trou d'échange dans les approximations HF, LDA, RSHXLDA pour la molécule H_2 avec $d = 1.428 \text{ \AA}$, et à gauche pour la molécule F_2 avec $d = 2.680 \text{ \AA}$.

Après une brève présentation de ces propriétés, nous allons nous intéresser aux résultats obtenus par l'approche RSHX. Les résultats évoqués ci-dessus ont, en partie, été publiés dans l'article [60].

3.3.2 Applications au niveau moléculaire

Avant la présentation à proprement parler des résultats, il semble important de donner ainsi que de justifier les paramètres utilisés lors de ces calculs effectués dans une version de développement du programme MOLPRO [61].

Détails techniques

La DFT ne constituant pas une théorie à base d'approximations successives qui mèneraient d'une manière quasi-systématique à l'amélioration des résultats, il est indispensable d'évaluer la qualité des résultats fournis par une fonctionnelle donnée. Les critères d'évaluation sont de nature multiple : énergétique, géométrique, etc. Un des tests de première importance concernant les aspects énergétiques est la comparaison des enthalpies de formation théoriques et expérimentales d'un ensemble des petites molécules [62].

L'ensemble G2 de 148 molécules, ainsi que les sous-ensembles G2-1 (55 constituants) et G2-2, sont composés uniquement d'éléments des 3 premières lignes du tableau périodique. Il constitue lui-même qu'un sous-ensemble de l'ensemble plus étendu G3 [63]. Les enthalpies de formation à 298 K sont déterminées selon la procédure standard, les géométries utilisées proviennent d'un calcul au niveau MP2/6-31G*, et les corrections des énergies de point-zéro sont obtenues des fréquences calculées au niveau HF/6-31G* après application d'un facteur d'échelle correctif [62].

Nous testons en premier lieu, l'évolution des erreurs moyennes sur le sous-ensemble G2-1 (augmenté de la molécule emblématique H_2 , soit un total de 56 molécules) sur une base relativement petite de type double zeta polarisé, 6-311G(d,p), en s'intéressant particulièrement à un intervalle de [0;10] pour la valeur de μ . Même s'il est clair que les erreurs moyennes dépendent forcément de la base, cf. la référence [54] pour une discussion plus détaillée de la question, les performances des fonctionnelles usuelles y sont moins sensibles. Nous pouvons alors supposer que les conclusions obtenues pour une base concernant les différences entre fonctionnelles, vont rester valables pour une base plus riche [64]. Une fois l'évolution des erreurs vérifiée, nous pourrions présenter des résultats de thermochimie plus en accord avec les résultats publiés dans la littérature en prenant par exemple une base du type 6-311++G(3pd,3df) utilisée, par exemple, dans les travaux présentés dans les références [65, 66, 67].

Pour ce qui concerne les calculs des longueurs de liaisons présentés dans la suite, effectués sur un ensemble de 16 molécules diatomiques non-polarisées en spin, tirées du sous-ensemble G2-1, le choix de la base 6-311G(d,p) semble être suffisant au regard d'étude plus ancienne [54], les géométries étant encore moins sensibles aux effets de base.

Finalement, les calculs d'énergies orbitales et de potentiels d'ionisation, dont la grande dépendance à la base a déjà été montrée [22, 68], ont été réalisés au niveau aug-cc-pVTZ [69, 70, 71]. Le test crucial de la dissociation de molécules du type A_2^+ (avec $A=H, He, Ne, et Ar$) effectué à l'aide de la base 6-311++G(3df,3pd) autorise une comparaison directe en relation avec des énergies de liaison ainsi que des distances d'équilibre déjà publiées [72].

Thermochimie

Les erreurs des enthalpies de formation obtenues avec des bases de taille moyenne [54], se situent aux alentours de 5 à 6 kcal/mol, et peuvent descendre jusqu'à 3 kcal/mol et même un peu moins, pour les fonctionnelles hybrides, B3LYP et PBE0, dans de grandes bases [62, 41]. Cependant, il est important de noter qu'en aucun cas le score d'une fonctionnelle mesurée par son erreur absolue moyenne (MAE),

n'est une fonction monotone de la qualité de la base, c'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser des bases précédemment validées.

De plus, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, il n'est pas dans l'objectif de cette démonstration de trouver une fonctionnelle qui va surpasser les fonctionnelles hybrides B3LYP et PBE0 concernant les enthalpies de formation. Par contre nous aimerions nous assurer que le schéma RSHX constitue une alternative raisonnable, qui améliore grandement la description faite par l'approximation locale simple et puisse servir de point de départ pour des approximations plus sophistiquées. En effet, en RSHXLDA, des résultats comparables aux fonctionnelles GGA usuelles (PBE par exemple) sont obtenus, voire meilleurs avec notamment des descriptions de propriétés améliorées pour lesquelles les fonctionnelles usuelles sont incapables de produire un résultat acceptable (typiquement le problème de la dissociation A_2^+).

Prenons d'abord les résultats des fonctionnelles usuelles (LDA, PBE, PBE0 et B3LYP) sur le sous-ensemble de 56 molécules, composé des 55 molécules de l'ensemble G2-1 plus la molécule H_2 , dans la base 6-311G(d,p). Les valeurs des MAE et RMS sont récapitulées pour ces fonctionnelles dans le tableau 3.3 ainsi que les maxima et minima des déviations. Nous obtenons ainsi des MAE qui sont de 31.5, 5.7 6.1 5.3 kcal/mol pour LDA, PBE, PBE0 et B3LYP dans cet ordre. Evidemment, le passage à une fonctionnelle GGA (de LDA à PBE) divise largement l'erreur moyenne (par un facteur quatre) et l'amélioration obtenue par les fonctionnelles hybrides n'est qu'en apparence peu profitable. C'est surtout au niveau de la distribution des déviations que les changements s'opèrent.

La figure 3.7 présente l'évolution de la MAE pour le schéma de calcul RSHXLDA dans la base 6-311G(d,p) relative à la variation du paramètre contrôlant la portée de la séparation μ pour un intervalle compris dans $[0.1;10.0]$. L'apparition d'un minimum profond pour μ proche de 0.5 confirme d'abord nos premières suppositions sur les valeurs intéressantes du paramètre de séparation (assez proche des valeurs utilisées par le groupe de Hirao, il faut le noter) mais surtout elle est la première démonstration claire qu'il est possible de déterminer un μ optimal sur un ensemble de molécules. Pour cette valeur particulière, la MAE est de 8.8 kcal/mol, ce qui revient à abaisser le résultat de LDA par un facteur de trois, et se situe juste à environ 30% de la valeur donnée par la fonctionnelle PBE. Le caractère LDA de la fonctionnelle RSHXLDA reste encore dominant jusqu'à $\mu = 0.2$, ensuite la courbe descend rapidement jusqu'à $\mu=0.5$, avant de remonter vers la limite qui correspond à un calcul HF accompagné d'une correction de corrélation LDA, qui produit un résultat assez comparable au calcul LDA pur. Le minimum est assez étroit et très proche de 0.5.

Le tableau 3.3 résume les caractéristiques principales du calcul des déviations, mettant en relief la bonne tenue du schéma RSHXLDA. A ces données sont ajoutées celles obtenues par l'utilisation d'un schéma RSHXPBE utilisant la fonctionnelle d'échange développée par J. Toulouse et A. Savin [43], produisant des valeurs équivalentes à la meilleure fonctionnelle hybride (en l'occurrence B3LYP) avec néanmoins un petit bémol à émettre au niveau des maxima et minima des déviations qui restent assez larges.

Méthode	MAE	RMS	Max.(-)	Max.(+)
LDA	31.5	37.5	82.2	0.7
PBE	5.7	7.8	26.2	12.3
PBE0	6.1	8.5	6.2	38.4
B3LYP	5.3	7.9	7.8	38.9
RSHXLDA	8.8	11.5	20.8	38.7
RSHXPBE	5.3	7.0	18.9	21.6

TAB. 3.3 – Moyenne des erreurs absolues (MAE) des déviations en kcal/mol aux données expérimentales des enthalpies de formation, pour différentes fonctionnelles sur le sous-ensemble de 56 molécules dans la base 6-311G(d,p), μ ayant pour valeur 0.5 et 0.48 pour RSHXLDA et RSHXPBE respectivement.

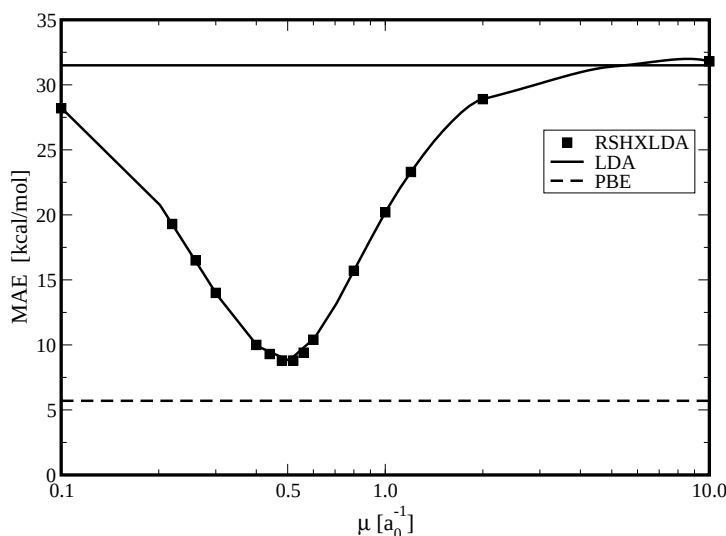


FIG. 3.7 – Moyenne des erreurs absolues des déviations des enthalpies de formation dans la base 6-311(d,p) pour 56 molécules à l'aide de la fonctionnelle RSHXLDA.

Les détails des distributions des déviations sont présentées dans la figure 3.8, sous forme d'histogrammes pour les fonctionnelles PBE, PBE0, B3LYP et RSHXLDA. La fonctionnelle LDA ne présente pas un grand intérêt : sa distribution reste complètement plate et très étendue. Au regard de la distribution donnée par LDA, nous retrouvons la tendance générale qui consiste à une surestimation sérieuse de toutes les molécules exceptée Li_2 , ce fait est en bon accord avec l'idée communément admise que LDA lie trop les atomes. L'ajout d'une correction de gradient, comme pour la fonctionnelle PBE, non seulement améliore la moyenne en passant à 5.7 kcal/mol, mais donne aussi un centre de distribution plus proche du zéro, avec cependant une légère tendance à la surestimation, que nous pouvons interpréter probablement comme un héritage de la fonctionnelle locale (qui reste forte dans des zones de faibles gradients de densité). Mis à part le cas problématique de la molécule de SO_2 , les fonctionnelles hybrides PBE0 et B3LYP donnent des déviations de +38.9 kcal/mol et +38.8 kcal/mol respectivement. Les distributions sont très peu étendues et bien centrées autour de zéro. Il a déjà été montré [73] que l'anomalie des résultats des fonctionnelles hybrides pour la molécule SO_2 réside principalement dans un problème de choix de base, et qu'en augmentant largement la qualité de la base, il est possible de remédier à cette erreur. Par exemple, en passant à une grande base telle que aug-cc-pVQZ, la déviation se réduit à environ 13 kcal/mol pour la fonctionnelle B3LYP [50]. En comparaison des autres fonctionnelles hybrides, le schéma RSHXLDA possède une distribution plus large, avec une inclination légère à la surestimation des énergies de liaisons. Même en supprimant le cas SO_2 , la différence entre les distributions RSHXLDA et PBE0 et B3LYP reste importante.

Sous plusieurs aspects, la fonctionnelle RSHXPBE offre une meilleure alternative à RSHXLDA. En effet, d'une part la MAE est quasiment identique à celle donnée par B3LYP, mais surtout, la distribution des erreurs est bien meilleure, très semblable à la distribution des déviations de PBE0, cf. la figure 3.9. Le choix d'un μ légèrement inférieur (0.48) provient du fait que le minimum est donné par la fonctionnelle RSHXPBE à cette valeur.

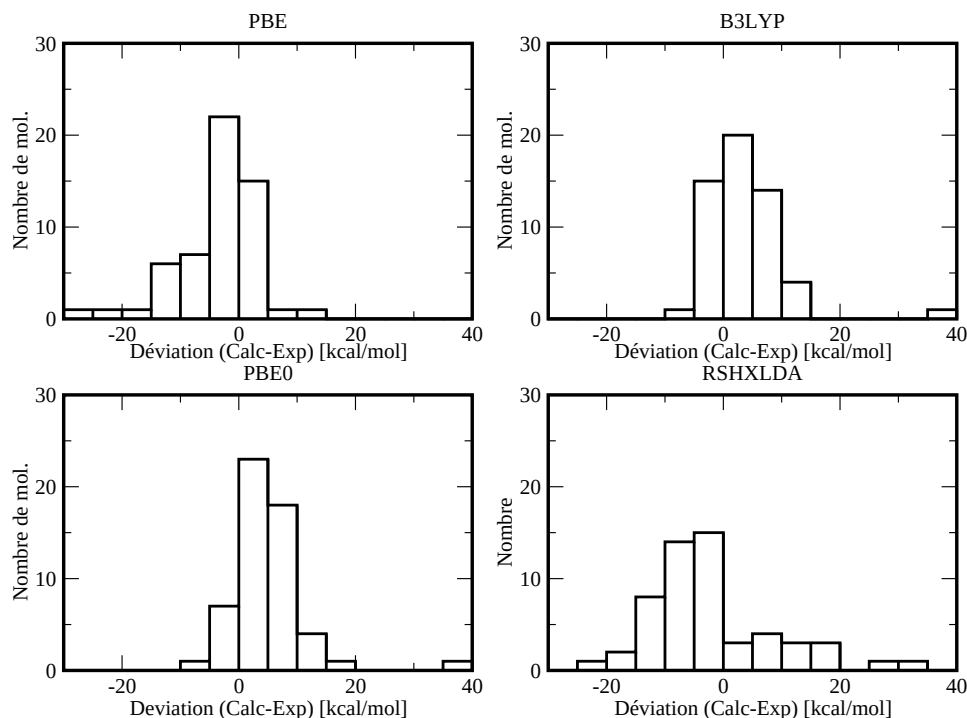


FIG. 3.8 – Distributions des déviations des enthalpies de formation de 56 molécules dans la base 6-311G(d,p) pour les fonctionnelles PBE, B3LYP, PBE0 et RSHXLDA avec $\mu = 0.5$.

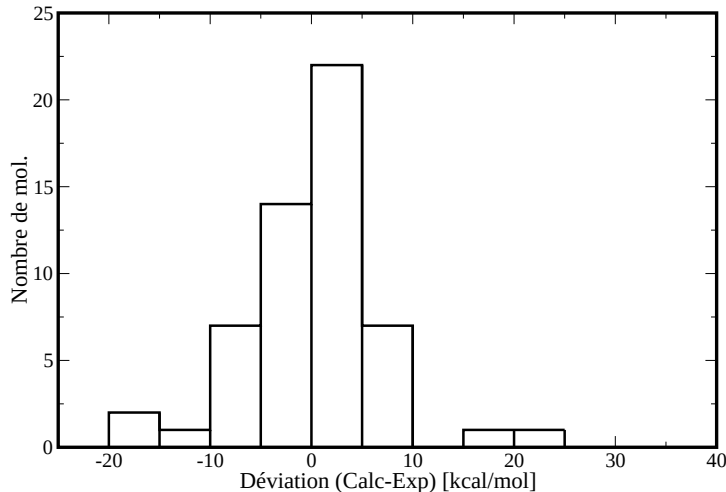


FIG. 3.9 – Distributions des déviations des enthalpies de formation de 56 molécules dans la base 6-311G(d,p) pour la fonctionnelle RSHXPBE avec $\mu = 0.48$.

Nous pouvons étendre les résultats sur l'ensemble G2 des molécules afin d'obtenir les données compilées dans le tableau 3.4. Les résultats relatifs varient quelque peu, avec une explosion des erreurs pour LDA et PBE (doublement des erreurs) que nous pouvons attribuer à la mauvaise description énergétique de molécules plus complexes comme C_6H_6 par exemple, mais aussi à une bonne tenue des résultats obtenus par les fonctionnelles hybrides standards et à portée séparée. En effet, RSHXLDA donne maintenant une MAE plus faible de 1.5 kcal/mol que PBE, et dans le même temps RSHXPBE fait quasiment jeu égal avec PBE0, en surpassant d'environ 0.9 kcal/mol la moyenne donnée par B3LYP. Cependant, la distribution RSHXLDA reste assez diffuse cf. la figure 3.10, où sont données les distributions des fonctionnelles

LDA, PBE RSHXLDA et PBE0 sur la totalité des molécules constituant l'ensemble G2. Contrairement aux distributions associées aux fonctionnelles hybrides usuelles, la distribution RSHXLDA ressemble bien plus à la distribution PBE, avec sa large tendance à trop lier les molécules.

Méthode	MAE	RMS	Max.(-)	Max.(+)
LDA	77.3	91.6	202.4	0.7
PBE	13.9	17.5	44.1	23.7
PBE0	7.1	11.0	13.4	45.8
B3LYP	8.7	11.7	7.8	44.8
RSHXLDA	12.4	15.4	33.7	38.7
RSHXPBE	7.8	12.4	24.6	41.0

TAB. 3.4 – Moyenne des erreurs absolues (MAE) des déviations en kcal/mol aux données expérimentales des enthalpies de formation, pour différentes fonctionnelles sur l'ensemble G2 de 148 molécules dans la base 6-311G(d,p), μ ayant pour valeur 0.5 et 0.48 pour RSHXLDA et RSHXPBE respectivement.

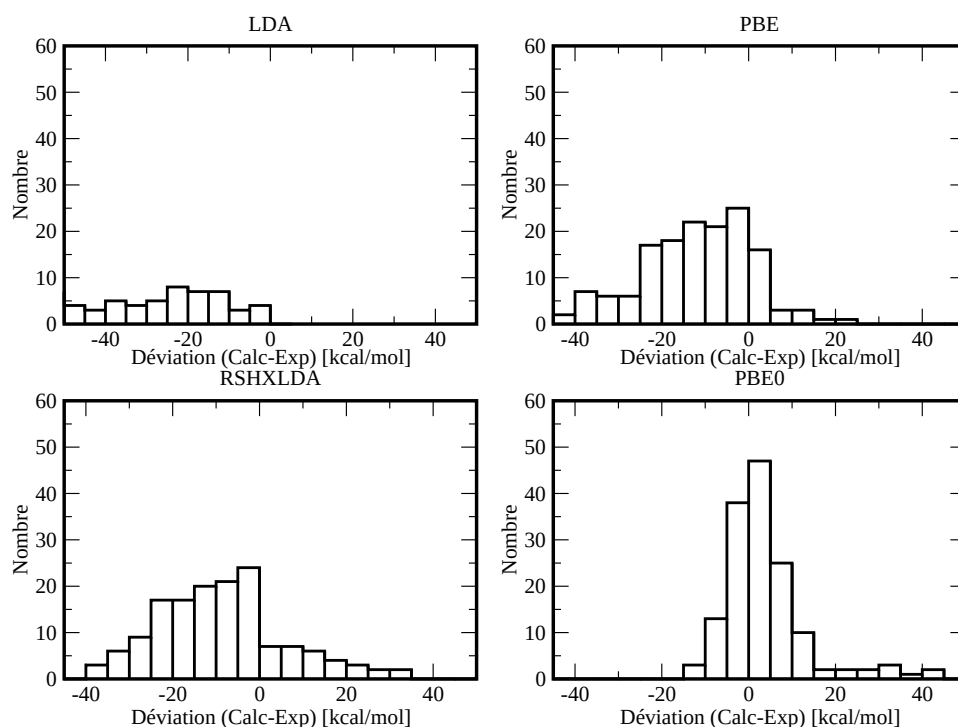


FIG. 3.10 – Distributions des déviations des enthalpies de formation de 148 molécules dans la base 6-311G(d,p) pour les fonctionnelles LDA, PBE, PBE0 et RSHXLDA avec $\mu = 0.5$.

Le passage à une base de meilleure qualité (6-311++G(3pd,3df)), résumé dans le tableau 3.5 change visiblement la donne sur le sous-ensemble de 56 molécules pour les fonctionnelles standards : les fonctionnelles hybrides produisent des résultats légèrement améliorés, avec des MAE qui tombent à 2.4 et 2.9 kcal/mol pour B3LYP et PBE0 respectivement. A l'opposé, les fonctionnelles LDA et PBE qui ne profitent pas de l'amélioration de la base, passent à des valeurs de 35.6 et 8.1 kcal/mol. De manière surprenante, le résultat RSHXLDA reste quasiment identique, tandis que la fonctionnelle RSHXPBE se comporte comme les fonctionnelles hybrides usuelles en abaissant sa MAE pour gagner 1.2 kcal/mol en comparaison du score obtenu dans la petite base.

En conclusion de cette étude, nous pouvons rapporter la construction RSHX est compétitive au niveau de la description des enthalpies de formation en comparaison des fonctionnelles GGA standards, et que le schéma RSHXPBE, qui mériterait certainement une attention plus particulière, offre une alternative

intéressante aux fonctionnelles hybrides standards. Les effets de la correction de la longue portée sur des optimisations de géométries sur des molécules diatomiques, constitue la problématique du paragraphe suivant.

Méthode	MAE	RMS	Max.(-)	Max.(+)
LDA	35.6 (+4.1)	41.7	85.5	0.5
PBE	8.1 (+2.4)	10.2	28.5	8.8
PBE0	2.9 (-3.2)	3.7	6.5	10.5
B3LYP	2.4 (-2.9)	3.2	8.2	11.4
RSHXLDA	8.9 (+0.1)	10.6	23.8	18.8
RSHXPBE	4.1 (-1.2)	5.7	9.2	21.4

TAB. 3.5 – Moyenne des erreurs absolues (MAE) des déviations en kcal/mol aux données expérimentales des enthalpies de formation, pour différentes fonctionnelles sur le sous-ensemble de 56 molécules dans la base 6-311++G(3pd,3df), μ ayant pour valeur 0.5 et 0.48 pour RSHXLDA et RSHXPBE respectivement. Sont données entre parenthèses les variations par rapport aux résultats de la base 6-311G(d,p).

Propriétés géométriques

Afin de décrire convenablement la chimie d'un problème, il ne suffit malheureusement pas d'obtenir des variations d'énergie convenables, il faut aussi obtenir de bonnes géométries. Le test suivant va nous permettre de vérifier la bonne conduite de la fonctionnelle RSHXLDA dans le cas d'optimisations de longueurs de liaison de 16 molécules diatomiques non polarisées en spin prises dans l'ensemble G2. Ces molécules sont : Cl₂, ClF, CO, CS, F₂, H₂, HF, HCl, Li₂, LiF, LiH, N₂, Na₂, NaCl, P₂, SiO. Sans prétendre tirer des conclusions très générales, d'un test aussi simple, il faut reconnaître que les résultats produits par la fonctionnelle RSHXLDA à partir de gradients analytiques, donnés dans le tableau 3.6, se situent parmi les plus précis, comparés aux résultats produits par les fonctionnelles standards et ainsi que ceux provenant de méthodes *ab initio* (MP2, CCSD(T)).

Avec le choix de la base 6-311G(d,p), c'est la fonctionnelle hybride PBE0 qui donne les déviations aux valeurs expérimentales les plus faibles (0.026 Å). Ces résultats sont en bon accord avec une étude antérieure [65]. A quelques 0.005 Å, la MAE donnée par B3LYP indique une fois de plus que les fonctionnelles hybrides sont à l'heure actuelle les solutions les plus précises pour décrire un système chimique en DFT. A peine plus loin, notre schéma RSHXLDA produit, après une optimisation du paramètre μ (une nouvelle fois la valeur optimale est donnée à μ proche de 0.5), une valeur acceptable de 0.035 Å soit un écart de moins de 0.01 Å à la meilleure MAE donnée par PBE0. Viennent ensuite les valeurs données par LDA, CCSD(T), MP2 et enfin HF, qui indiquent clairement que pour les méthodes post-HF (habituellement considérées comme plus précises que la DFT) la base est incriminée, c'est-à-dire que pour ces niveaux de calculs la qualité de la base est bien trop faible.

Si maintenant nous nous intéressons aux minima et maxima des déviations, les fonctionnelles hybrides standards ont toutes deux une longueur de liaison largement surestimée (Li₂ pour PBE0 et Cl₂ pour B3LYP) tandis que la plus grande déviation apparaissant pour RSHXLDA est une sous-estimation de la longueur de liaison de la molécule F₂. C'est à ce niveau que se situe la différence, avec pour LDA une tendance à la surestimation de la longueur de liaison, 13 des 16 molécules ont des distances d'équilibre entre atomes trop grandes. Ce caractère n'est plus valable pour les fonctionnelles hybrides standards (8/16 pour B3LYP et 10/16 pour PBE0), et de même pour RSHXLDA avec plutôt une tendance plus équilibrée pour la distribution des déviations (7/16).

Méthode	MAE	RMS	Max.(-)	Max.(+)
HF	0.066	0.094	0.152	0.218
MP2	0.046	0.068	0.008	0.169
CCSD(T)	0.043	0.063	0.008	0.162
LDA	0.041	0.055	0.147	0.087
PBE0	0.026	0.039	0.047	0.110
B3LYP	0.031	0.049	0.045	0.130
RSHXLDA (0.1)	0.041	0.056	0.104	0.096
RSHXLDA (0.5)	0.035	0.047	0.098	0.050
RSHXLDA (1.0)	0.059	0.071	0.168	0.097

TAB. 3.6 – *Déviations par rapports aux données expérimentales des longueurs de liaisons optimisées pour 16 molécules diatomiques du set G2-1 en couches fermées dans la base 6-311G(d,p) pour différentes approximations. Valeurs données en Å.*

Ainsi, à la suite de ce test, nous constatons une nouvelle fois que la valeur critique du paramètre de séparation se situe aux alentours de $\mu=0.5$. En faisant référence à la signification physique de la séparation de portée, nous pouvons affirmer qu'autour d'un électron, la description de l'échange par la DFT s'étend jusqu'à $4 a_0$, et qu'au-delà, l'échange HF est prépondérant. L'autre enseignement de ce test est que la description de molécules diatomiques est correcte, en comparaison des résultats obtenus par les fonctionnelles standards, et que nous pouvons raisonnablement nous attendre à ce que la description de la liaison chimique soit correctement faite, ce qui laisse à penser que des tests réalisés sur de plus grandes molécules devraient produire des résultats plus qu'acceptables pour la fonctionnelle RSHXLDA. En regardant plus particulièrement les erreurs absolues des quatre systèmes les plus lourds, en l'occurrence Na_2 , SiO , P_2 et Cl_2 obtenues au niveau LDA et RSHXLDA pour $\mu=0.5$, la fonctionnelle RSHXLDA souffre de manière assez importante de l'augmentation du nombre d'électrons. En effet, les erreurs absolues RSHXLDA pour ces quatre molécules sont respectivement : 0.081, 0.03, 0.096 et 0.01 u.a, pour deux d'entre elles cela reste très proche de la déviation maximale. Dans le même temps en LDA, il vient : 0.147, 0.027, 0.014 et 0.081 u.a. S'il faut évoquer le problème de la base, qui peut être considérée assez petite, il semblerait néanmoins que le schéma RSHXLDA souffre également du problème évoqué dans le chapitre 2 concernant l'évolution des erreurs lorsqu'augmente le nombre d'électrons du système. Il reste que le schéma RSHXLDA produit des géométries tout à fait raisonnables pour de petites molécules, et il conviendrait de poursuivre cette étude en s'intéressant à des molécules de tailles plus importantes. Si les enthalpies de formation ainsi que les géométries sont correctement décrites par le schéma RSHX, nous devons maintenant nous intéresser à des propriétés plus en rapport avec l'idée d'une correction du comportement de longue portée.

Energies orbitales, potentiels d'ionisation

Dans le formalisme exact de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il a été montré [22, 74, 75, 76] que le potentiel d'ionisation (IP) d'un atome neutre est l'opposé de l'énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée (HOMO) et l'affinité électronique (EA) de l'atome neutre correspond à l'énergie de la HOMO de l'ion négatif. Dans le contexte d'une approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation locale ou semi-locale pour un atome, ces assertions ne sont plus valables, et nous constatons une large surestimation de l'énergie de la HOMO tandis que l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est sous-estimée. Il en résulte une large sous-estimation du gap HOMO-LUMO dont l'origine se trouve dans le comportement asymptotique défaillant du potentiel d'échange. Ce phénomène se reproduit aussi bien au niveau d'une molécule qu'en condition périodique où la structure de bandes de solides semi-conducteurs est souvent catastrophique. Ainsi la comparaison de l'énergie de la HOMO en rapport au potentiel d'ionisation expérimental est donc un bon test de la qualité d'une approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation au niveau atomique.

La solution la plus simple pour corriger partiellement ce défaut majeur passe par l'utilisation d'une fonctionnelle hybride, qui produit alors des gaps raisonnables avec néanmoins une légère tendance à la surestimation [77]. Dans le contexte OEP, une correction exacte du terme d'échange est effectuée, produisant un potentiel local, qui conduit à une série d'états de Rydberg [27, 78], donnant naissance à des gaps correctement évalués pour des atomes et des molécules [79], ainsi que dans les solides [80].

Reprenons, d'abord au niveau atomique, l'effet d'une correction de l'échange de longue portée par un terme HF, en s'intéressant aux différents niveaux orbitaux obtenus (tableau 3.7) pour l'atome de néon. L'évolution des résultats obtenus par l'approche RSHX en fonction de μ est la suivante. A partir de $\mu=0$ pour laquelle les valeurs KS-LDA sont obtenues, les grandes valeurs de μ donnent la limite d'un calcul HF corrigé par un potentiel de corrélation donnant naissance à un spectre très similaire à un calcul RHF. En considérant d'abord les états occupés, le calcul RSHXLDA améliore les résultats en comparaison des fonctionnelles usuelles (même pour les hybrides qui possèdent un spectre proche du cas LDA) en prenant comme référence le calcul HF, habituellement considéré comme une méthode fournissant des énergies d'orbitales occupées proche des résultats exacts. Par exemple, la HOMO (ϵ_3 du tableau 3.7) est surestimée de plus de 10% par les trois fonctionnelles standards, au contraire de la valeur RSHXLDA qui reste très proche de la valeur de référence pour $\mu \geq 0.5$. Cependant, la valeur propre ϵ_4 (valeur de la LUMO) semble être moins sensible au choix de la valeur du paramètre de séparation de portée, qui ressemble bien plus à l'énergie RHF qu'à celle produite par LDA. Nous voyons ainsi comment l'ajout d'un terme HF de longue portée influe sur le spectre des énergies, rendant celui-ci bien plus proche d'un spectre HF que KS usuel. Ce fait aura une importance majeure du point de vue du comportement du traitement MBPT (pour "Many Body Perturbation Theory") de la corrélation de longue portée.

	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4
LDA	-30.3119	-1.3254	-0.4989	0.1076
B3LYP	-30.9745	-1.4587	-0.5721	0.1205
PBE0	-31.0762	-1.4938	-0.5896	0.1387
RSHXLDA				
$\mu = 0.30$	-30.4263	-1.4549	-0.6186	0.2149
$\mu = 0.50$	-30.5313	-1.5627	-0.6988	0.2304
$\mu = 1.00$	-30.7726	-1.7476	-0.8006	0.2390
$\mu = 10.0$	-32.6890	-1.9355	-0.8564	0.2393
RHF	-32.7790	-1.9334	-0.8512	0.2408

TAB. 3.7 – Evolution des énergies orbitales de l'atome de néon (en u.a) en fonction de μ dans la base aug-cc-pVTZ, avec $IP_{exp}=0.792$ u.a.

Si maintenant, nous suivons l'évolution de l'énergie de la HOMO (ϵ dans la figure 3.11), pour les différents atomes de la seconde ligne du tableau périodique, en regardant le pourcentage d'erreurs relatif à la différence entre cette dernière et le potentiel d'ionisation expérimental, nous sommes en mesure de montrer la bonne tenue des résultats RSHXLDA dans ce contexte. Comme attendus, les résultats LDA, PBE0 et B3LYP sont systématiquement surestimés par plus de 20%. L'erreur la plus large est donnée par LDA, mais abaissée significativement par l'utilisation d'une fonctionnelle hybride. Ce sont les calculs UHF ainsi que RSHXLDA avec $\mu=0.5$ qui produisent les meilleures énergies, avec une erreur de jamais plus de 10% pour tous les éléments testés. Ces résultats sont comparables aux valeurs calculées dans une approche KLI ainsi qu'OEP [68, 81], indiquant clairement l'effet de la correction de longue portée du potentiel dans notre approche.

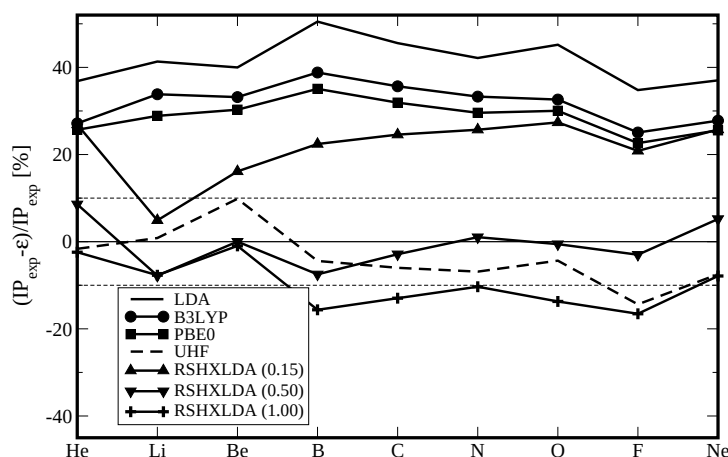


FIG. 3.11 – Pourcentage d'erreurs de l'énergie orbitale de l'HOMO d'atomes de la première ligne du tableau périodique, en comparaison des potentiels d'ionisation expérimentaux dans la base aug-cc-pVTZ, hormis Li et Be pour lesquels la base cc-pVTZ a été utilisée.

Cependant, le caractère HF prononcé des orbitales virtuelles obtenues dans l'approximation RSHXLDA, mène à une sévère surestimation des gaps, similaire aux résultats RHF. Il est possible de trouver l'origine de ce mal dans le fait que le potentiel d'échange HF est certes libre de toute self-interaction, mais son caractère non-local impose aux états inoccupés de sentir effectivement un potentiel différent, car à N -électrons, plutôt que de voir le potentiel des états de valence qui lui est à $(N - 1)$ -électrons. Ce qui se situe à l'opposé du comportement des résultats LDA (et des fonctionnelles GGA) qui sous-estiment les gaps, tandis que les fonctionnelles hybrides le surestiment très peu, comme nous pouvons le constater dans le tableau 3.8. Ce défaut peut être évité en remplaçant l'échange Hartree-Fock de longue portée par un terme d'échange de longue portée en OEP, capable de reconstruire le caractère strictement local et multiplicatif du potentiel d'échange. Toutefois, les effets d'un tel changement seront probablement négligeables dans l'état fondamental.

Molécule	LDA	B3LYP	RHF	RSHXLDA	KLI ^a
LiH	2.82	3.85	8.09	8.36	4.01
CH ₄	10.44	12.20	19.23	18.40	11.21
NH ₃	6.25	8.08	15.77	14.58	7.27
H ₂ O	6.83	8.86	17.63	15.65	8.34
HF	9.08	11.31	21.22	18.29	-
SiH ₄	8.69	10.53	16.96	16.29	-
PH ₃	6.51	8.11	14.16	13.76	-
H ₂ S	5.93	7.65	14.02	13.57	-
HCl	7.27	9.06	16.33	15.41	-
Li ₂	1.37	2.15	5.09	5.36	-
C ₂ H ₂	6.88	8.78	15.52	15.23	-
C ₂ H ₄	5.77	7.58	14.60	13.81	6.03
C ₂ H ₆	8.85	10.68	17.54	16.68	-

^aréf.[79]

TAB. 3.8 – Gap HOMO-LUMO en eV, de certaines molécules du set G2 dans la base 6-311++G(3df,3pd), dans les approximations LDA, B3LYP, RHF et RSHXLDA avec $\mu=0.5$.

Courbes de dissociation : le cas A_2^+ .

Le dernier test effectué lors de l'étude du schéma de calcul RSHX, concerne le problème de la description de la courbe de dissociation des cations symétriques de la forme A_2^+ possédant un électron non apparié. En effet, ces systèmes caractérisés par une liaison A-A à 2 centres et 3 électrons sont particulièrement sensibles au problème de la self-interaction [30, 72, 82], ainsi toute correction apportée à l'échange dans le but d'améliorer son comportement asymptotique se doit de passer ce test. La plupart des fonctionnelles habituellement utilisées surestiment largement les énergies de liaison et produisent des distances d'équilibre trop grandes pour ces systèmes. L'origine de ces erreurs est en partie attribuée aux effets de l'erreur de self-interaction [29] ainsi qu'à la présence de contributions de corrélation électronique non-physiques [83]. En ce sens, il est communément admis que le cas de la courbe de dissociation H_2^+ illustre une erreur fondamentale des fonctionnelles GGA [31]. Ce problème est récurrent dans tous les systèmes étirés possédant un seul électron célibataire, comme par exemple, dans les réactions impliquant des états de transition radicalaires, dont les barrières de réaction sont sous-estimées.

La figure 3.12 présente le cas symptomatique de la courbe de dissociation de H_2^+ . Le même comportement a été observé pour les différents complexes testés (He_2^+ , Ne_2^+ et Ar_2^+), pour les fonctionnelles LDA, B3LYP et RSHXLDA ainsi que le résultat exact donné par le calcul UHF. Nous constatons comment l'inclusion de la correction de longue portée par un terme d'échange HF améliore significativement la description de ce problème à un électron. Au contraire des fonctionnelles standards qui produisent des énergies de dissociation bien trop négatives, le schéma RSHX corrige pour une grande partie l'erreur de self-interaction (la composante longue portée de celle-ci en l'occurrence), abaissant considérablement la valeur de l'énergie de dissociation, et surtout supprime le maximum local non-physique obtenu aux distances intermédiaires par LDA et dans une moindre mesure par B3LYP.

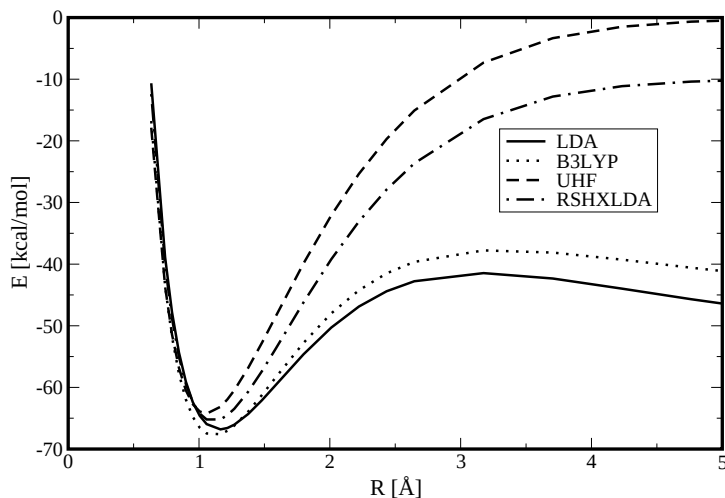


FIG. 3.12 – Courbe de dissociation du complexe H_2^+ calculé dans la base 6-311++G(3pd,3df) dans différentes approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation standards, sans correction de BSSE, avec $\mu = 0.5$ pour RSHXLDA.

Le tableau 3.9 récapitule les distances d'équilibre ainsi que les énergies de dissociation obtenues à partir des différentes approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée (LDA, B3LYP et RSHXLDA) en comparaison du calcul UHF et des valeurs expérimentales. Encore une fois, pour tous les complexes testés, le calcul RSHXLDA améliore grandement la description des courbes de dissociation aussi bien du point de vue énergétique que géométrique, en réduisant les erreurs à mesure qu'augmente le nombre d'électron du système. Ainsi les longueurs de liaison obtenues dans les cas Ne_2^+ et Ar_2^+ sont en parfait accord avec les données expérimentales, tandis que les fonctionnelles LDA et B3LYP surestiment

gravement ces valeurs. Au regard des énergies de liaison, la situation est analogue. Les fonctionnelles LDA et B3LYP surestiment les énergies de dissociation alors que dans le même temps RSHXLDA tend à faire disparaître les différences lorsque le nombre d'électrons croît. Nous pouvons tenter d'interpréter ce comportement par le fait que la self-interaction est d'autant mieux corrigée que le nombre d'électrons est grand, en argumentant sur une correction simple de la self-interaction comme celle proposée par Rae [84]. La séparation de portée nous indique, de plus, que le comportement à très longue portée des courbes RSHX qui reste encore imparfait, et a pour origine la partie restante non-corrigée de la self-interaction, autrement dit sa contribution de courte portée. Seule une correction adéquate de cette contribution devrait alors permettre d'obtenir des courbes de dissociation quantitativement correctes.

	Longueurs de liaison				Energies de liaison			
	H_2^+	He_2^+	Ne_2^+	Ar_2^+	H_2^+	He_2^+	Ne_2^+	Ar_2^+
LDA	1.16	1.16	1.80	2.48	66.8	86.3	87.9	64.2
B3LYP	1.11	1.16	1.85	2.54	67.6	77.8	64.5	42.8
RSHXLDA	1.10	1.16	1.75	2.43	65.3	76.3	59.0	32.4
UHF	1.06	1.06	1.69	2.43	64.3	45.5	5.9	14.4
Exp.	1.05	1.08	1.75	2.42	61.3	56.9	31.4	29.3

TAB. 3.9 – Récapitulatif des longueurs de liaison (Å) et des énergies de liaison (kcal/mol) à l'équilibre pour les dissociation de complexe A_2^+ sans correction de BSSE dans la base 6-311++G(3df,3pd) basis set, avec $\mu = 0.5$ pour RSHXLDA.

Remarques

Le développement d'un nouveau type de fonctionnelle hybride basée sur une séparation de portée est prometteur dans le sens où les contributions énergétiques y sont facilement identifiables et qu'il est possible de trouver une origine aux maux dont souffre encore la théorie de la fonctionnelle de la densité dans ses approximations usuelles. Pour une série de propriétés moléculaires, la construction RSHX soit offre une alternative intéressante, soit contribue significativement à l'amélioration de la description de propriétés jusqu'alors incorrecte. Son application dans la recherche d'une meilleure description de propriétés telles que les barrières d'énergie de réactions chimiques, les transferts de charge mais aussi son application au niveau des solides sont autant de pistes qui restent à explorer à la suite de cette étude.

Bibliographie

- [1] P. P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921).
- [2] L. Greengard and V. Rokhlin, *J. Comp. Phys.* **73**, 325 (1987).
- [3] S. Raimès, *Many Electron Theory*, North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [4] G. Hetzer, M. Schütz, H. Stoll, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **113**, 9443 (2000).
- [5] A. Savin and H.-J. Flad, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 327 (1995).
- [6] W. Kohn, Y. Meir, and D. E. Markarov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4153 (1998).
- [7] R. D. Adamson, J. P. Dombroski, and P. M. W. Gill, *Chem. Phys. Lett.* **254**, 329 (1996).
- [8] P. M. W. Gill and R. D. Adamson, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 105 (1996).
- [9] A. Savin, On degeneracy, near-degeneracy and density functional theory, in *Recent developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, edited by J. M. Seminario, page 327, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [10] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner, and A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).
- [11] R. Pollet, A. Savin, T. Leininger, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **116**, 1250 (2002).
- [12] R. Pollet et al., *Int. J. Quantum Chem.* **91**, 84 (2003).
- [13] A. Savin, F. Colonna, and R. Pollet, *Int. J. Quantum Chem.* **93**, 166 (2003).
- [14] J. Toulouse, *Extension multidéterminante de la méthode Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité par décomposition de l'interaction électronique en contributions de longue portée et de courte portée*, Thèse de doctorat, Université P. & M. Curie Paris VI, 2005.
- [15] F. Gygi and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **34**, 4405 (1986).
- [16] S. Massida, M. Posternak, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **48**, 5058 (1993).
- [17] J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, and G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **122**, 234102 (2005).
- [18] P. M. W. Gill, R. D. Adamson, and J. P. Pople, *Mol. Phys.* **88**, 1005 (1996).
- [19] J. Toulouse, F. Colonna, and A. Savin, *Phys. Rev. A* **70**, 062505 (2004).
- [20] E. Goll, H.-J. Werner, and H. Stoll, private communication, 2005.
- [21] J. K. Pedersen and H. J. A. Jensen, to appear in *J. Chem. Phys.*, 2005.
- [22] C.-O. Almbladh and U. von Barth, *Phys. Rev. B* **31**, 3231 (1985).
- [23] C. J. Umrigar and X. Gonze, *Phys. Rev. A* **50**, 3827 (1994).
- [24] F. D. Sala and A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 033003 (2002).
- [25] J. B. Krieger, Y. Li, and G. J. Iafrate, *Phys. Rev. A* **46**, 5453 (1992).
- [26] R. van Leeuwen and E. J. Baerends, *Phys. Rev. A* **49**, 2421 (1994).
- [27] Q. Wu, P. W. Ayers, and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **119**, 2978 (2003).
- [28] T. Tsuneda, M. Kamiya, N. Morinaga, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **114**, 6505 (2001).
- [29] Y. Zhang and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **109**, 2604 (1998).
- [30] B. Braïda, P. C. Hiberty, and A. Savin, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7872 (1998).
- [31] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **119**, 2972 (2003).
- [32] B. Champagne et al., *J. Chem. Phys.* **109**, 10489 (1998).
- [33] D. J. Tozer and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **109**, 10180 (1998).
- [34] D. J. Tozer, R. D. Amos, N. C. Handy, B. O. Roos, and L. Serrano-Andres, *Mol. Phys.* **97**, 859 (1999).
- [35] A. Dreuw, J. L. Weisman, and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **119**, 2943 (2003).

- [36] L. Bernasconi, M. Sprik, and J. Hutter, *J. Chem. Phys.* **119**, 12417 (2003).
- [37] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 3540 (2001).
- [38] R. Baer and D. Neuhauser, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 043002 (2005).
- [39] W. Yang, *J. Chem. Phys.* **109**, 10107 (1998).
- [40] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1971.
- [41] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [42] V. Polo, J. Gräfenstein, E. Kraka, and D. Cremer, *Theor. Chem. Acc.* **109**, 22 (2003).
- [43] J. Toulouse, F. Colonna, and A. Savin, *J. Chem. Phys.* **122**, 014110 (2005).
- [44] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [45] E. H. Lieb and S. Oxford, *Int. J. Quantum Chem.* **19**, 427 (1981).
- [46] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120**, 7274 (2004).
- [47] C. Adamo and V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 272 (1997).
- [48] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **121**, 1187 (2004).
- [49] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **120**, 8425 (2004).
- [50] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51 (2004).
- [51] M. Kamiya, T. Tsuneda, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **117**, 6010 (2002).
- [52] T. Sato, T. Tsuneda, and K. Hirao, *Mol. Phys.* **103**, 1151 (2005).
- [53] Y. Andersson, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 102 (1996).
- [54] W. Koch and M. C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, Second edition.
- [55] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [56] N. H. March, *Phys. Rev. A* **36**, 5077 (1987).
- [57] J. B. Krieger, Y. Li, and G. J. Iafrate, *Phys. Rev. A* **45**, 101 (1992).
- [58] J. D. Talman and W. F. Shadwick, *Phys. Rev. A* **14**, 36 (1976).
- [59] A. V. Arbuznikov and M. Kaupp, *Int. J. Quantum Chem.* **104**, 261 (2005).
- [60] I. C. Gerber and J. G. Ángyán, *Chem. Phys. Lett.* **415**, 100 (2005).
- [61] Molpro, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.2.
- [62] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **106**, 1063 (1997).
- [63] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **109**, 7764 (1998).
- [64] J. M. Martell, J. D. Goddard, and L. A. Eriksson, *J. Phys. Chem. A* **101**, 1927 (1997).
- [65] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [66] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [67] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **119**, 12129 (2003).
- [68] T. Grabo and E. K. U. Gross, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 141 (1995).
- [69] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [70] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [71] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994).
- [72] J. Jaramillo, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 1068 (2003).
- [73] J. C. Grossman, *J. Chem. Phys.* **117**, 1434 (2002).

- [74] J. F. Janak, Phys. Rev. B **18**, 7165 (1978).
- [75] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz Jr., Phys. Rev. Lett. **49**, 1691 (1982).
- [76] M. Levy, J. P. Perdew, and V. Sahni, Phys. Rev. A **30**, 2745 (1984).
- [77] J. Muscat, A. Wander, and N. M. Harrison, Chem. Phys. Lett. **342**, 397 (2001).
- [78] F. D. Sala and A. Görling, J. Chem. Phys. **116**, 5374 (2002).
- [79] F. D. Sala and A. Görling, J. Chem. Phys. **115**, 5718 (2001).
- [80] M. Städele, M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl, and A. Görling, Phys. Rev. B **59**, 10031 (1999).
- [81] T. Grabo, T. Kreibich, and E. K. U. Gross, Mol. Eng. **7**, 27 (1997).
- [82] J. Gräfenstein, E. Kraka, and D. Cremer, J. Chem. Phys. **120**, 524 (2004).
- [83] M. Grüning, O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen, and E. J. Baerends, J. Phys. Chem. A **105**, 9211 (2001).
- [84] A. I. M. Rae, Mol. Phys. **29**, 467 (1975).

Chapitre 4

Approche RSH+MP2 et applications moléculaires

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la méthode Kohn-Sham combinée aux approximations de fonctionnelles usuelles n'est pas en mesure de rendre compte, même de manière qualitative, des forces de dispersion. Les conclusions apportées à la fin de ce chapitre tracent, en un certain sens, la voie à suivre quant au développement d'une méthode permettant d'inclure les forces de van der Waals dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'idée la plus forte à retenir, est certainement l'hypothèse qui consiste à penser que la description des forces de van der Waals dans le cadre DFT doit passer par une amélioration de la description de l'interaction électron-électron de longue portée en considérant aussi bien l'échange que la corrélation. Ainsi naturellement, l'idée de la séparation de portée s'impose d'elle-même. La reprise de l'approche multidéterminantale du formalisme KS [1, 2, 3, 4, 5, 6], combinée à un développement perturbatif rendant compte des effets de corrélation de longue portée, va permettre une description significativement améliorée des systèmes, dont la cohésion est assurée partiellement ou totalement, par les forces de dispersion de London.

Après une revue détaillée du formalisme, présentée dans la section 4.1, deux applications seront présentées. Ainsi nous pouvons rendre compte de la validité, au niveau moléculaire, du schéma RSH+MP2. Le premier exemple concerne le cas emblématique des potentiels d'interaction de dimères de gaz rares, le second traite un problème similaire, la description des dimères d'alcalino-terreux, dont la cohésion est également en grande partie due aux forces de van der Waals.

4.1 Formalisme

Notre schéma, dont l'idée maîtresse est la séparation de portée en composante de courte et longue portée de l'interaction électronique, est en mesure de répondre positivement à toutes les demandes formulées lors des conclusions énoncées à la fin du chapitre 2. En effet, nous vérifierons au cours de la démonstration que chacun des points énumérés précédemment est validé sans ambiguïté. Cette approche perturbative se décompose en deux étapes : au premier niveau d'approximation, les effets d'échange de longue portée sont traités explicitement alors qu'une fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée est utilisée pour rendre compte des effets à petites distances. Cette étape détermine le schéma "RSH", où la séparation de portée est aussi effectuée dans la contribution de corrélation (contrairement à l'approche RSHX développée au chapitre précédent, où seul l'échange est séparé). La corrélation de longue portée est corrigée dans une seconde étape par un terme de second-ordre du traitement perturbatif, amenant un terme "size-extensive" similaire à une correction Møller-Plesset de second-ordre (MP2).

L'application de la séparation de portée dans le contexte du traitement des forces de dispersion [7, 8, 9] a déjà été présentée dans le paragraphe 3.2.1, et les principales conclusions à retenir sont que dans un cas la solution proposée ne donne accès qu'à une expression asymptotique correct sans satisfaire la condition

de "seamlessness" [7], tandis que dans l'autre cas la forme de la correction de corrélation ne permet pas une séparation rigoureuse des effets de courte et de longue portée. A l'opposé, notre approche dont le seul paramètre ajustable est la portée de l'interaction, se présente comme une alternative très simple d'utilisation.

La présentation du formalisme RSH+MP2 se fera en plusieurs étapes : après un retour sur l'extension multidéterminantale du schéma KS basée sur une séparation courte et longue portée de l'interaction, reprise en grande partie de la référence [6], nous reviendrons sur l'approche RSH basée sur l'idée de la connexion adiabatique généralisée [10]. Cette approche sera comparée à la proposition récente de Baer [11], en soulignant quelques différences dans les approximations. Pour terminer nous présenterons le traitement perturbatif des corrélations de longue portée qui conduira à l'expression de l'énergie totale du schéma RSH+MP2.

4.1.1 Extension multidéterminantale du schéma Kohn-Sham

L'idée de base de cette approche est la décomposition de la fonctionnelle de la densité universelle [12] $F[n]$ en deux contributions :

$$F[n] = F^{lr,\mu}[n] + F^{sr,\mu}[n], \quad (4.1)$$

où la partie de longue portée de la fonctionnelle est définie explicitement avec l'interaction électron-électron $\hat{W}_{ee}^{lr,\mu}$, modifiée :

$$F^{lr,\mu}[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Psi \rangle. \quad (4.2)$$

Quant à la contribution complémentaire de courte portée, elle s'écrit comme la somme d'une fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée et d'un terme Hartree de courte portée :

$$F^{sr,\mu}[n] = E_{Hxc}^{sr,\mu}[n] = E_H^{sr,\mu}[n] + E_{xc}^{sr,\mu}[n]. \quad (4.3)$$

Il est à noter que cette décomposition n'est pas unique. En effet il est tout à fait possible d'invertir les rôles des noyaux d'interaction, la fonctionnelle de longue portée devenant le complémentaire d'une fonctionnelle de courte portée explicite : $F^{sr,\mu}[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} | \Psi \rangle$. On parle alors d'une décomposition courte portée pure/longue portée complémentaire, cf. le chapitre 2 de la référence [13]. Dans la suite, nous garderons la décomposition donnée par les équations (4.2) et (4.3).

Le comportement de cette décomposition en fonction du paramètre μ est alors assez évidente. Partant de la valeur de $\mu = 0$, pour laquelle la fonctionnelle de longue portée se réduit à l'énergie cinétique $F^{lr,\mu=0}[n] = T_s[n]$, le noyau longue portée étant nul, nous retrouvons la méthode KS habituel. La fonctionnelle de courte portée $E_{Hxc}^{sr,\mu=0}[n]$ prend la valeur obtenue pour une pleine interaction soit, $E_{Hxc}[n]$. A l'opposé, dans la limite des grands μ , l'opérateur $\hat{W}_{ee}^{lr,\mu=\infty}$ correspond à la pleine interaction, $F^{lr,\mu=\infty}[n] = F[n]$ et la fonctionnelle de courte portée complémentaire s'annule.

L'énergie exacte de l'état fondamental d'un système à N -électrons dans un potentiel externe $v_{ne}(\vec{r})$, cf. l'équation (2.28), se réécrit, en suivant la décomposition précédente, comme :

$$\begin{aligned} E &= \min_{n \rightarrow N} \left\{ F[n] + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) n(\vec{r}) \right\} \\ &= \min_{n \rightarrow N} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Psi \rangle + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{Hxc}^{sr,\mu}[n] \right\} \\ &= \min_{\Psi \rightarrow N} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Psi \rangle + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) n_{\Psi}(\vec{r}) + E_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Psi}] \right\}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

où dans la dernière expression, la minimisation sous contrainte est effectuée sur toutes les fonctions

d'onde normalisées à N -électrons, même multidéterminantales et la densité n_Ψ est la densité provenant de la fonction d'onde $|\Psi\rangle$, $n_\Psi = \langle \Psi | \hat{n} | \Psi \rangle$, où l'opérateur densité est défini par l'équation (2.18).

L'équation d'Euler-Lagrange correspondante s'écrit alors :

$$\left(\hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{Hxc}^{sr,\mu}[n_\Psi] \right) |\Psi^\mu\rangle = \mathcal{E}^\mu |\Psi^\mu\rangle, \quad (4.5)$$

dans laquelle le potentiel externe s'écrit comme $\hat{V}_{ne} = \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r})$, et l'opérateur Hartree-échange-corrélation de courte portée est donné par : $\hat{V}_{Hxc}^{sr,\mu}[n] = \int d\vec{r} v_{Hxc}^{sr,\mu}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r})$. Le potentiel Hartree-échange-corrélation de courte portée est défini comme la dérivée fonctionnelle de la fonctionnelle Hartree-échange-corrélation : $v_{Hxc}^{sr,\mu}(\vec{r}) = \delta E_{Hxc}^{sr,\mu}[n] / \delta n(\vec{r})$. La contrainte associée à la normalisation de la fonction d'onde apparaît alors sous la forme d'un multiplicateur de Lagrange $\mathcal{E}^\mu$. L'équation (4.5) définit un hamiltonien d'interaction de longue portée effectif, $H^\mu = \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{Hxc}^{sr,\mu}[n_\Psi]$. L'équation de Schrödinger correspondant doit être résolue itérativement pour obtenir la fonction d'onde multidéterminantale de plus basse énergie $|\Psi^\mu\rangle$, qui une fois la convergence atteinte, redonne la densité exacte, $n_{\Psi^\mu} = n$ indépendamment de la valeur de μ . Nous obtenons ainsi une expression de l'énergie totale exacte de la forme :

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi^\mu | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Psi^\mu \rangle + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) n_{\Psi^\mu}(\vec{r}) + E_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Psi^\mu}] \\ &= \langle \Psi^\mu | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{V}_{ne} | \Psi^\mu \rangle + E_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Psi^\mu}]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Ce formalisme exact offre une généralisation de la méthode KS, en introduisant un système de référence avec une interaction de longue portée. Le cas limite $\mu = 0$ ramène au cas KS usuel, (système de référence sans interaction), alors que pour $\mu \rightarrow \infty$ on retrouve le système physique avec l'interaction électron-électron complète. Comme il a déjà été mentionné dans le chapitre précédent, cette méthode a déjà été appliquée soit par un traitement en interaction de configurations (CI+DFT) [14] soit par un traitement MCSCF [5] de la contribution de longue portée. Alternativement, on peut envisager un traitement perturbatif des corrélations de longue portée, par exemple au niveau CCSD(T) [15], ou bien par une perturbation du type Møller-Plesset qui constituera notre choix de prédilection.

4.1.2 Hybride à portée séparée (RSH)

A un premier niveau d'approximation, nous introduisons le schéma RSH. Ceci correspond à une restriction sur la minimisation de l'équation (4.4), en n'effectuant la recherche que sur les fonctions d'onde, normalisées à N -électrons, de forme monodéterminantale $|\Phi\rangle$, de manière analogue à l'approche Hartree-Fock :

$$E = \min_{\Phi \rightarrow N} \left\{ \langle \Phi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Phi \rangle + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) n_\Phi(\vec{r}) + E_{Hxc}^{sr,\mu}[n_\Phi] \right\}. \quad (4.7)$$

Le déterminant associé à cette minimisation, $|\Phi^\mu\rangle$ satisfait l'équation de Euler-Lagrange suivante :

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{Hx}^{lr,\mu,\text{HF}}[\Phi^\mu] + \hat{V}_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Phi^\mu}] \right) |\Phi^\mu\rangle = \mathcal{E}_0^\mu |\Phi^\mu\rangle, \quad (4.8)$$

où $\hat{V}_{Hx}^{lr,\mu,\text{HF}}$ est la somme de l'opérateur de Hartree et d'échange de longue portée et $\mathcal{E}^\mu$ est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de normalisation. $\hat{V}_x^{lr,\mu,\text{HF}}$, le terme d'échange non-local Hartree-Fock de longue portée est défini par :

$$\hat{V}_x^{lr,\mu,\text{HF}}[\Phi] = -\frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 w_{ee}^{lr,\mu}(r_{12}) \langle \Phi | \hat{n}_1(\vec{r}_2, \vec{r}_1) | \Phi \rangle \hat{n}_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (4.9)$$

Cet hamiltonien effectif contient alors, hormis le terme de Hartree, la combinaison d'un potentiel d'échange-corrélation (de courte-portée) et d'un potentiel d'échange non-local, lui conférant un caractère "hybride". Contrairement aux fonctionnelles hybrides usuelles la partie d'échange HF n'y apparaît que pour les interactions de longue portée. Après la recombinaison des termes Hartree de courte et longue portée, l'hamiltonien correspondant s'écrit alors comme $\hat{H}_0^\mu = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_H[\Phi^\mu] + \hat{V}_x^{lr,\mu,\text{HF}}[\Phi^\mu] + \hat{V}_{xc}^{sr,\mu}[n_{\Phi^\mu}]$.

L'équation de Schrödinger correspondant doit être résolue de manière itérative afin d'obtenir la fonction d'onde $|\Phi^\mu\rangle$. Cependant, il est clair que $|\Phi^\mu\rangle$ ne peut en aucun cas reproduire la densité physique exacte : $n_{\Phi^\mu} \neq n$. L'expression de l'énergie totale RSH devient alors :

$$E^{\mu,\text{RSH}} = \langle \Phi^\mu | \hat{T} | \Phi^\mu \rangle + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) n_{\Phi^\mu}(\vec{r}) + E_H[\Phi^\mu] + E_x^{lr,\mu,\text{HF}}[\Phi^\mu] + E_{xc}^{sr,\mu}[n_{\Phi^\mu}], \quad (4.10)$$

avec E_H l'énergie de Hartree, $E_x^{lr,\mu,\text{HF}}$ l'énergie d'échange HF de longue portée, et $E_{xc}^{sr,\mu}$ la contribution DFT pure d'échange-corrélation de courte portée. Les deux limites en fonction du paramètre contrôlant la séparation de portée sont alors, l'énergie KS pour $\mu = 0$ et pour $\mu \rightarrow \infty$ on retrouve l'énergie HF standard. Il est à noter que cette construction RSH est aussi à la base du calcul MCSCF-DFT développé par Pedersen et Jensen [5]. Cependant, avant de passer au traitement des corrélations de longue portée, absentes de l'expression (4.10), nous présentons une dérivation alternative utilisant la connexion adiabatique généralisée.

4.1.3 Connexion adiabatique généralisée

Une manière systématique d'obtenir une fonctionnelle d'échange-corrélation, est basée sur une expression utilisant la connexion adiabatique, voir le paragraphe 2.1.7, qui relie le système fictif sans interaction KS avec le système physique en pleine interaction. L'interaction électron-électron est graduellement branchée, alors que la densité est contrainte à rester identique par ajustement d'un potentiel effectif. Dans le sillage des idées d'Andreas Savin, concernant la séparation de portée, Yang [10] a montré que des chemins d'intégration non-linéaire sont également envisageables. Si la séparation de l'interaction est effectuée par une fonction erreur, avec $w_{ee}^\xi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \text{erf}(\xi r_{12})/r_{12}$ la limite $\xi = 0$ correspond au système sans interaction, tandis que le système physique est obtenu dans la limite $\xi \rightarrow \infty$. La fonctionnelle d'échange-corrélation peut s'écrire comme :

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int_0^\infty d\xi \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \frac{\partial w_{ee}^\xi(r_{12})}{\partial \xi} h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; w_{ee}^\xi), \quad (4.11)$$

où $h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; w_{ee}^\xi)$ est le trou d'échange-corrélation d'un système en interaction avec un noyau w_{ee}^ξ . Suivant une idée d'Andreas Savin, (communication personnelle), par application du théorème de la moyenne généralisée [16], à l'équation (4.11), il est possible d'effectuer une pause en ξ dans l'intégration à la valeur $\xi = \mu$ telle que l'équation suivante soit satisfaite :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\xi \frac{\partial w_{ee}^\xi(r_{12})}{\partial \xi} h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; w_{ee}^\xi) &= h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; w_{ee}^0) \int_0^\mu d\xi \frac{\partial w_{ee}^\xi(r_{12})}{\partial \xi} \\ &+ h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; w_{ee}^\infty) \int_\mu^\infty d\xi \frac{\partial w_{ee}^\xi(r_{12})}{\partial \xi}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Ainsi, en principe le choix de μ dépend des positions $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$. L'identification du trou du système sans interaction, où seul l'échange compte alors, par un trou HF donne : $h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; w_{ee}^0) = h_x^{\text{HF}}(\vec{r}_{12})$, alors que l'approximation du trou en pleine interaction par une expression DFT modèle (LDA, GGA) amène : $h_{xc}(\vec{r}_{12}; w_{ee}^\infty) \approx h_{xc}^{\text{DF}}(\vec{r}_{12})$. En supposant qu'il existe un μ unique valable globalement, nous pouvons définir les noyaux de courte et longue portée, comme : $w^{lr,\mu}(r_{12}) = w_{ee}^\mu(r_{12})$ and $w^{sr,\mu}(r_{12}) =$

4.1. FORMALISME

$w_{ee}^\infty(r_{12}) - w_{ee}^\mu(r_{12})$. Nous obtenons alors :

$$\int_0^\infty d\xi \frac{\partial w_{ee}^\xi(r_{12})}{\partial \xi} h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; w_{ee}^\xi) \approx h_x^{\text{HF}}(\vec{r}_{12}) w^{lr,\mu}(r_{12}) + h_{xc}^{\text{DF}}(\vec{r}_{12}) w^{sr,\mu}(r_{12}). \quad (4.13)$$

Ainsi, l'interaction de longue portée est couplée au trou d'échange HF, alors que l'interaction de courte portée est associée au trou d'échange-corrélation exact approché par un modèle DFT. En remettant l'expression précédente dans la formule (4.11), il vient :

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &\approx \frac{1}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \left[h_x^{\text{HF}}(\vec{r}_{12}) w^{lr,\mu}(r_{12}) + h_{xc}^{\text{DF}}(\vec{r}_{12}) w^{sr,\mu}(r_{12}) \right] \\ &= E_x^{lr,\mu,\text{HF}} + E_{xc}^{sr,\mu}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Notons, que selon cette dérivation, il pourrait exister un μ , qui pourrait rendre superflue l'évaluation de la corrélation de longue portée. Toutefois cette conclusion reste soumise à une condition sévère, nous avons négligé la non-localité de μ . Quoiqu'il en soit, par des arguments simples nous avons obtenu une construction de la fonctionnelle d'échange-corrélation typique du schéma RSH, c'est-à-dire une association d'un terme d'échange HF de longue portée, avec une contribution complémentaire de courte portée sous la forme de fonctionnelle de la densité.

Un autre parallèle peut aussi être mené entre les expressions (4.10) et (4.14) avec une construction développée par Baer et Neuhauser présentant de nombreuses similitudes [11]. Alternativement, une analyse analogue peut être effectuée séparément sur les composantes d'échange et de corrélation. L'hypothèse de l'existence d'un μ unique semble alors plus plausible pour la partie d'échange seulement. L'application du même μ à la corrélation fait apparaître deux contributions, qui peuvent être approchées. Il est aussi facile de relier l'expression précédente à l'expression de l'énergie dans le schéma RSHX puisque la seule différence (mais de taille) est l'ajout dans ce cas de la contribution de longue portée par une fonctionnelle pour retrouver la fonctionnelle LDA (ou PBE) de corrélation complète, pour ne donner lieu au final qu'à une séparation de portée dans le terme d'échange.

Hormis la différence évidente entre l'utilisation d'un potentiel de Yukawa et une séparation de portée traitée par la fonction erreur, il existe quelques différences dans le traitement de la corrélation, notamment lorsque Baer et Neuhauser [11] considèrent qu'une grande partie des corrélations de longue portée peut être purement négligée. Dans une approche exacte, l'énergie de l'état de plus basse énergie peut s'écrire avec l'ensemble des termes parfaitement identifiés :

$$E = T_s[n] + V_{ne}[n] + E_H[n] + E_x^{lr,\mu} + E_x^{sr,\mu} + E_c^{lr,\mu} + \bar{E}_c^{sr,\mu}[n], \quad (4.15)$$

où $\bar{E}_c^{sr,\mu}[n]$ est déterminée exactement grâce à [13, 17] :

$$\bar{E}_c^{sr,\mu}[n] = \frac{1}{2} \int_\mu^\infty d\xi \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 h_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2; w_{ee}^\xi) \frac{\partial w_{ee}^\xi(r_{12})}{\partial \xi} n(\vec{r}_1). \quad (4.16)$$

Dans le schéma RSH, la contribution $E_x^{lr,\mu}$ est traitée par un terme HF, tandis que $E_c^{lr,\mu}$ est simplement rendue nulle. Dans un second temps, nous y ajouterons les corrélations de longue portée par un terme perturbatif. Nous avons donc l'expression de l'énergie suivante :

$$E^{\text{RSH}} = T_s[n] + V_{ne}[n] + E_H[n] + E_x^{lr,\mu} + E_x^{sr,\mu} + \bar{E}_c^{sr,\mu}[n]. \quad (4.17)$$

Le schéma proposé par Baer et Neuhauser consiste à traiter $E_x^{lr,\mu}$ de manière identique au schéma RSH, c'est à dire par un terme HF de longue portée et annule aussi $E_c^{lr,\mu}$, mais la contribution $\bar{E}_c^{sr,\mu}[n]$ est approchée de manière différente, en prenant non pas le trou de corrélation $h_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2; w_{ee}^\xi)$ dépendant de ξ dans l'expression (4.16) mais en l'approchant par son homologue de pleine interaction ($h_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2; w_{ee}^\infty)$). L'énergie ainsi obtenue notée $\tilde{E}_c^{sr,\mu}[n]$, est alors introduite en remplacement de $E_c^{lr,\mu}$ dans l'équa-

tion (4.15) pour donner l'énergie totale :

$$E^{\text{Baer}} = T_s[n] + V_{ne}[n] + E_H[n] + E_x^{lr,\mu} + E_x^{sr,\mu} + \tilde{E}_c^{sr,\mu}[n]. \quad (4.18)$$

La contribution de corrélation manquante est donc $\Delta E_c^\mu = E_c^{lr,\mu} + (\bar{E}_c^{sr,\mu}[n] - \tilde{E}_c^{sr,\mu}[n])$. L'argument avancé par Baer consiste à dire qu'il doit exister une compensation d'erreurs entre $E_c^{lr,\mu}$ et $(\bar{E}_c^{sr,\mu}[n] - \tilde{E}_c^{sr,\mu}[n])$ à un μ intermédiaire dépendant du système étudié. Ainsi sans une recherche optimisée du paramètre de séparation, il est possible d'obtenir des résultats qualitativement corrects. Les exemples d'application concernent le calcul de la polarisabilité de chaînes linéaires d'hydrogène, ainsi que l'étude de molécules simples. Cependant pour des applications où on se doit de décrire des effets de longue portée (typiquement les forces de van der Waals), il est impossible d'imaginer négliger la contribution de longue portée. Celle-ci va justement être ajoutée dans notre schéma RSH+MP2 par un terme provenant du développement perturbatif du terme d'interaction de longue portée électron-électron.

4.1.4 Traitement perturbatif des corrélations de longue portée

Un traitement perturbatif non-linéaire des effets de corrélations de longue portée, dont le point de départ est le déterminant $|\Phi^\mu\rangle$, est présenté dans la suite de ce paragraphe. L'ajout d'une constante de couplage formelle (λ) afin de garder une trace des ordres du traitement perturbatif, dans l'expression de l'énergie du système amène celle-ci à s'écrire comme :

$$E^{\mu,\lambda} = \min_{\Psi \rightarrow n} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{Hx}^{lr,\mu,\text{HF}}[\Phi^\mu] + \lambda \hat{\mathcal{W}}^{lr,\mu} | \Psi \rangle + E_{Hxc}^{sr,\mu}[n_\Psi] \right\}, \quad (4.19)$$

où la minimisation est contrainte aux fonctions d'onde (multidéterminantales) $|\Psi\rangle$ normalisées à N -électrons, et où l'opérateur du potentiel de fluctuation de longue portée $\hat{\mathcal{W}}^{lr,\mu}$ est donné par :

$$\hat{\mathcal{W}}^{lr,\mu} = \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} - \hat{V}_{Hx}^{lr,\mu,\text{HF}}[\Phi^\mu]. \quad (4.20)$$

La fonction d'onde $|\Psi^{\mu,\lambda}\rangle$ minimisant l'équation (4.19), est donnée par l'équation de Euler-Lagrange suivante :

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{Hx}^{lr,\mu,\text{HF}}[\Phi^\mu] + \lambda \hat{\mathcal{W}}^{lr,\mu} + \hat{V}_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Psi^{\mu,\lambda}}] \right) |\Psi^{\mu,\lambda}\rangle = \mathcal{E}^{\mu,\lambda} |\Psi^{\mu,\lambda}\rangle, \quad (4.21)$$

avec un multiplicateur de Lagrange $\mathcal{E}^{\mu,\lambda}$ associé à la contrainte de normalisation. Pour $\lambda = 1$, l'énergie du système physique est retrouvée, $E = E^{\mu,\lambda=1}$, indépendamment de μ , l'équation (4.21) se réduit alors à l'expression (4.5) car $|\Psi^{\mu,\lambda=1}\rangle = |\Psi^\mu\rangle$ et $\mathcal{E}^{\mu,\lambda=1} = \mathcal{E}^\mu$. A l'opposé pour un λ nul, nous retrouvons l'expression RSH (voir l'équation (4.8)), en effet, $|\Psi^{\mu,\lambda=0}\rangle = |\Phi^\mu\rangle$ et $\mathcal{E}^{\mu,\lambda=0} = \mathcal{E}_0^\mu$.

Après le développement en puissance de λ de l'énergie, $E^{\mu,\lambda} = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E^{\mu,(k)}$, par application des résultats généraux de la théorie perturbative de Rayleigh-Schrödinger non-linéaire [18, 19, 20], développée plus en détails dans l'appendice C, nous obtenons par combinaison des termes énergétiques de premier ordre et d'ordre zéro, l'énergie RSH :

$$E^{\mu,(0)} + E^{\mu,(1)} = E^{\mu,\text{RSH}}. \quad (4.22)$$

Au second ordre, l'énergie s'écrit :

$$E^{\mu,(2)} = -\langle \Phi^\mu | \hat{\mathcal{W}}^{lr,\mu} \left(1 + \hat{R}_0^\mu \hat{G}_0^\mu \right)^{-1} \hat{R}_0^\mu \hat{\mathcal{W}}^{lr,\mu} | \Phi^\mu \rangle, \quad (4.23)$$

avec le résolvant réduit (cf. Annexe A) défini comme :

$$\hat{R}_0^\mu = \sum_I \frac{|\Phi_I^\mu\rangle\langle\Phi_I^\mu|}{\mathcal{E}_{0,I}^\mu - \mathcal{E}_0^\mu}, \quad (4.24)$$

grâce aux déterminants contenant des excitations $|\Phi_I^\mu\rangle$, et aux valeurs propres $\mathcal{E}_{0,I}^\mu$, associés à l'hamiltonien RSH effectif $\hat{H}_0^\mu$. L'opérateur d'écrantage de courte portée $\hat{G}_0^\mu$ s'écrit quant à lui grâce au noyau Hartree-échange-corrélation de courte portée $f_{Hxc}^{sr,\mu}[n](\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \delta^2 E_{Hxc}^{sr,\mu}[n]/\delta n(\vec{r}_1)\delta n(\vec{r}_2)$ comme :

$$\hat{G}_0^{sr,\mu} = 2 \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \hat{n}(\vec{r}_1) |\Phi^\mu\rangle f_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Phi^\mu}](\vec{r}_1, \vec{r}_2) \langle\Phi^\mu| \hat{n}(\vec{r}_2). \quad (4.25)$$

L'expression de l'énergie au second ordre va prendre une forme simple car l'opérateur $\hat{W}^{lr,\mu}$ est un opérateur bi-électronique, donc seules les simple et les double-excitations doivent être prises en compte dans les déterminants excités. Ces déterminants deviennent alors : $|\Phi_{i \rightarrow a}^\mu\rangle$ et $|\Phi_{ij \rightarrow ab}^\mu\rangle$ pour les simple et les double-excitations respectivement, avec les orbitales i, j se référant à des états occupés alors que a, b désignent des états virtuels de $|\Phi^\mu\rangle$. Par un raisonnement purement analogue au calcul MP2 usuel [21], nous pouvons montrer, (voir l'annexe C), que les mono-excitations ne contribuent pas à l'énergie car l'élément de matrice $\langle\Phi_{i \rightarrow a}^\mu| \hat{W}^{lr,\mu} |\Phi^\mu\rangle$ est nul. En fait, nous pouvons dire que le déterminant RSH vérifie le théorème de Brillouin comme un déterminant HF standard. La conséquence directe de la simplification des déterminants excités se retrouve dans le fait que le produit $\hat{R}_0^\mu \hat{G}_0^\mu$ dans l'équation (4.23) implique des éléments de matrice nuls de la forme : $\langle\Phi^\mu| \hat{n}(\vec{r}) |\Phi_{ij \rightarrow ab}^\mu\rangle = 0$; ce qui revient à dire que les termes non-linéaires sont nuls à cet ordre pour ce choix de la forme de la perturbation $\hat{W}^{lr,\mu}$. Nous pouvons alors réécrire l'expression de l'énergie au second ordre après la série de simplifications précédentes, ce qui amène à :

$$\begin{aligned} E^{\mu,(2)} &= -\langle\Phi^\mu| \hat{W}^{lr,\mu} \hat{R}_0^\mu \hat{W}^{lr,\mu} |\Phi^\mu\rangle \\ &= \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \frac{|\langle\Phi_{ij \rightarrow ab}^\mu| \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} |\Phi^\mu\rangle|^2}{\mathcal{E}_0^\mu - \mathcal{E}_{0,ij \rightarrow ab}^\mu} \\ &= \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \frac{|\langle\phi_i^\mu \phi_j^\mu| \hat{w}_{ee}^{lr,\mu} |\phi_a^\mu \phi_b^\mu\rangle - \langle\phi_i^\mu \phi_j^\mu| \hat{w}_{ee}^{lr,\mu} |\phi_b^\mu \phi_a^\mu\rangle|^2}{\epsilon_i^\mu + \epsilon_j^\mu - \epsilon_a^\mu - \epsilon_b^\mu}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

où les $|\phi_k^\mu\rangle$ sont les spin-orbitales de $|\Phi^\mu\rangle$ et les ϵ_k^μ sont les valeurs propres qui leur sont associées. Le terme $\langle\phi_i^\mu \phi_j^\mu| \hat{w}_{ee}^{lr,\mu} |\phi_a^\mu \phi_b^\mu\rangle$ est une intégrale bi-électronique associée à l'interaction de longue portée $w_{ee}^{lr,\mu}(r_{12})$. Il vient une expression de l'énergie de corrélation analogue à l'expression MP2 habituelle, où la seule différence se situe au niveau du noyau d'interaction (qui dans notre expression est de longue portée) et bien évidemment au niveau des orbitales, qui sont fonctions propres du Fockien RSH au lieu du Fockien HF. L'énergie totale associée au second ordre dénommée RSH+MP2 dans la suite est donc :

$$E^{\mu,\text{RSH+MP2}} = E^{\mu,\text{RSH}} + E^{\mu,(2)}. \quad (4.27)$$

D'un point de vue pratique, une fois les orbitales RSH et les énergies orbitales associées obtenues, toute implémentation standard du calcul MP2 peut alors être utilisée, à la seule condition que le calcul des intégrales bi-électroniques avec un noyau modifié (de longue portée) soit possible. Evidemment, le caractère de longue portée de ces intégrales peut être avantageusement utilisé pour améliorer la rapidité du calcul, par exemple l'utilisation de la version en local-MP2 [22] est facilement envisageable, ou bien l'utilisation d'approximations multipolaires des intégrales, possédant des propriétés de convergence très intéressantes pour les noyaux séparés [23], ou bien encore pour la résolution de l'identité [24]. Il est alors possible d'imaginer que dans une implémentation possédant ces caractéristiques, le coût supplémentaire apporté par le calcul MP2 dans notre méthode peut être rendu négligeable pour de grands systèmes,

en utilisant des méthodes possédant une loi d'échelle linéaire en comparaison du prix à payer par une résolution self-consistante des équations RSH, équivalente à un calcul KS utilisant une fonctionnelle hybride standard. Il reste maintenant à présenter deux applications moléculaires : l'une concerne une description des courbes d'interaction entre atomes de gaz rares par le formalisme RSH+MP2, l'autre présente l'utilisation de ce nouveau schéma pour une description des potentiels d'interaction entre atomes de la seconde colonne du tableau périodique : c'est à dire les dimères Be_2 , Mg_2 et Ca_2 qui restent jusqu'à ce jour très peu étudiés par la méthode DFT basée sur les approximations standards de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

4.2 Application I : les dimères de gaz rares

Nous avons déjà vu dans le second chapitre de ce travail de thèse, que les dimères de gaz rares représentent un véritable défi pour la DFT. Si notre schéma offre une solution quantitativement correcte pour la description du potentiel entre deux atomes de gaz rares, il est alors envisageable de traiter des problèmes plus complexes, tels que l'interaction entre des cycles aromatiques par exemple. Dans ce paragraphe, vont être discutés les points suivants : le choix du paramètre de séparation, les effets de base, le comportement asymptotique, ainsi que la qualité générale des résultats en comparaison d'autres méthodes (DFT mais aussi post-HF). Mais avant, il semble important, de donner quelques détails techniques sur les paramètres déterminants habituels des calculs en base localisée, choisis pour effectuer cette étude.

4.2.1 Paramètres des calculs

Concernant l'aspect de l'implémentation du schéma RSH, il est à noter que la construction de l'hamiltonien mais aussi des gradients analytiques, a pu être menée à bien à partir du travail de J. Toulouse et F. Colonna dans le programme MOLPRO, concernant la gestion des listes d'intégrales bi-électroniques modifiée ou non. Le calcul de la correction de second-ordre requiert uniquement les intégrales calculées à partir du noyau de longue portée, sans avoir à l'heure actuelle la possibilité d'obtenir les gradients analytiques de cette contribution.

Effectuant ces calculs dans une approche en base localisée, il semble important de détailler le choix des différentes bases utilisées. A la recherche d'une certaine unité, et afin d'être réellement en position d'argumenter sur les effets de base, notre choix s'est porté sur les bases de la famille aug-cc-pVXZ ($X=2,3,4,5,6$) [25, 26, 27, 28], dans la mesure où la qualité de la base est améliorée à chaque augmentation de X . Pour les homo-dimères les plus légers, des bases doublement augmentées : d-aug-cc-pVXZ ($X=2,3,4,5$) ont aussi été testées. Les mêmes paramètres de convergence que ceux utilisés pour les calculs DFT standards du chapitre 2 ont été utilisés, avec des critères de convergence de 10^{-10} u.a pour l'optimisation des orbitales dans le cycle SCF, ainsi que pour la convergence de la grille d'intégration. Afin de remédier aux problèmes liés à l'erreur de superposition de base, la méthode "counterpoise" standard de Boys et Bernardi [29] a été utilisée. Afin d'annuler les effets de superposition de grille, les énergies des monomères ont été calculées sur la grille d'intégration utilisée lors du calcul du dimère. Les effets de la BSSE font l'objet d'une étude à part entière développée dans la suite de ce chapitre.

Les tests effectués sur les homo-dimères (He_2 , Ne_2 , Ar_2 , Kr_2) ainsi que sur les hétéro-dimères (HeNe , HeAr , HeKr , NeAr , NeKr , ArKr) ont été menés en utilisant le schéma RSH+MP2 dans deux différentes variantes. Quant au choix de la fonctionnelle de courte portée : d'une part la fonctionnelle LDA de courte portée [6] a été testée ainsi que la fonctionnelle PBE de courte portée développée par J. Toulouse et A. Savin [17]. De plus, la plupart des résultats seront présentés après une étape de réduction suivant la procédure développée dans le chapitre 1, autrement dit nous parlerons de variables réduites $\epsilon(\xi) = U(R)/U_{\text{ref}}$, et $\xi = R/R_{\text{ref}}$ par exemple, pour désigner la qualité des résultats en comparaison des valeurs

de référence des potentiels de Tang et Toennies [30] présentés à la fin du premier chapitre. Nous obtenons ainsi une description offrant une comparaison directe des résultats produits par les différentes méthodes.

4.2.2 Choix du paramètre μ

Nous savons que le paramètre μ contrôle principalement le mélange entre le terme HF de longue portée et le terme d'échange provenant de la fonctionnelle de courte portée. Nous savons de plus qu'en aucun cas, l'échange ne peut être responsable de la liaison entre atomes de gaz rares. Nous avons donc un moyen assez fiable de déterminer une valeur optimale de μ , en considérant d'une part que l'intervalle de valeurs intéressantes est assez restreint, et que d'autre part, les calculs RSHXLDA sur un certain nombre de propriétés tendent à prouver que $\mu = 0.5$ est déjà en soi une valeur privilégiée. Ces propositions sont vérifiées dans la figure 4.1 qui présente, en fonction de quelques valeurs de μ , l'évolution de la courbe d'interaction RSH (E^{RSH}) corrigée de la BSSE pour le dimère Ne_2 . Les variations sont flagrantes, passant de courbes présentant un caractère LDA très marqué, pour lequel l'échange est très largement surestimé ($\mu=0.1$ est typique, le système est encore décrit quasiment par la DFT), il faut attendre $\mu=0.5$ pour obtenir une courbe purement répulsive plus en accord avec la physique du problème. La superposition quasi-parfaite de la courbe pour $\mu=0.8$ avec le calcul RHF indique clairement que la partie d'échange de longue portée domine déjà le comportement à cette valeur de séparation de portée. Les mêmes courbes peuvent être produites pour les différents homo-dimères, où le caractère universel du résultat est assuré. Pour tous les dimères testés, la valeur $\mu=0.5$ semblant être optimale pour assurer un bon équilibre entre les contributions d'échange et d'énergie cinétique. Dans la suite, cette valeur de $\mu=0.5$ sera retenue.

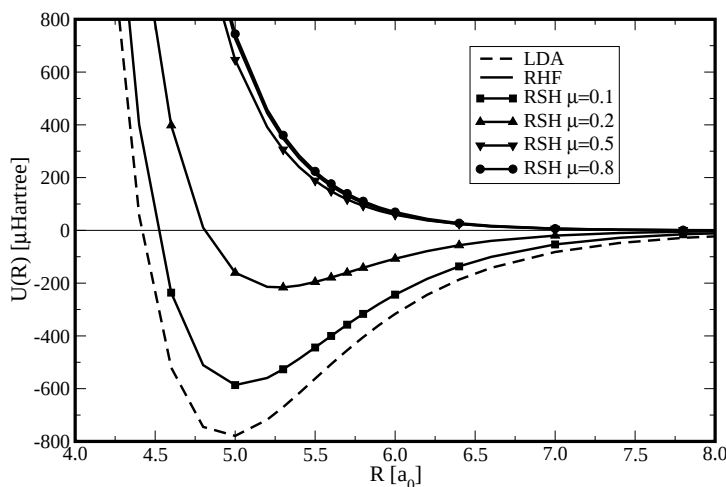


FIG. 4.1 – Courbes d'interaction de Ne_2 dans la base aug-cc-pVTZ, corrigées de la BSSE montrant l'évolution de l'énergie d'interaction RSH en fonction du paramètre de séparation μ .

4.2.3 Description des courbes de potentiel

Avant de rentrer plus en détail dans une description des effets du choix de la base, nous pouvons regarder l'allure générale des courbes corrigées de la BSSE des quatres homo-dimères, dans la base standard aug-cc-pVTZ, en comparaison des courbes produites par les approximations HF, MP2 et CCSD(T), ainsi que des courbes de référence. Ces potentiels d'interaction sont présentés sous forme réduite dans la figure 4.2.

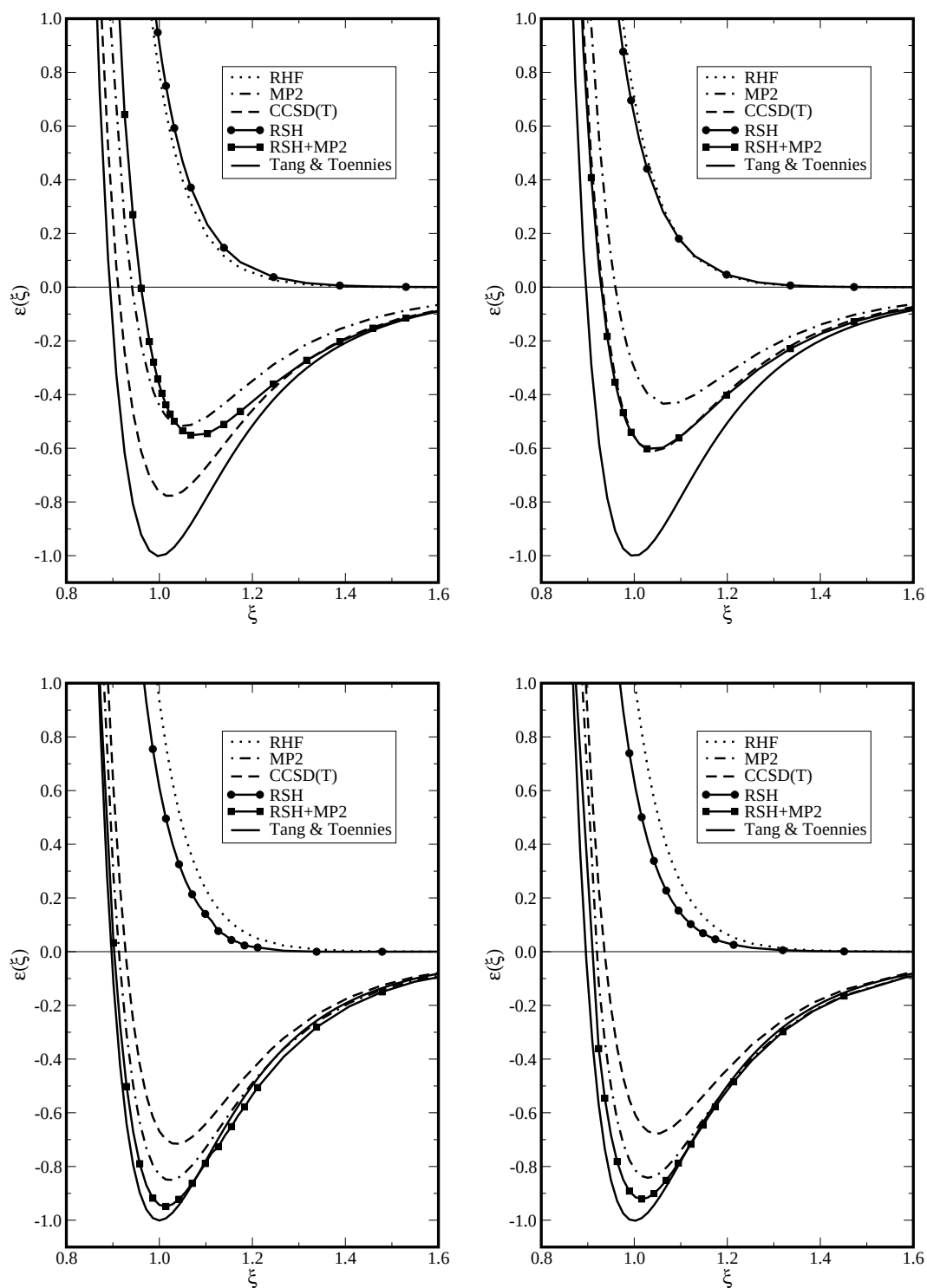


FIG. 4.2 – Courbes d'interaction des homo-dimères He_2 , Ne_2 , Ar_2 et Kr_2 , (du haut à gauche en bas à droite) dans la base aug-cc-pVTZ, corrigées de la BSSE, pour les approximations RHF, MP2, CCSD(T) et RSH+MP2 en comparaison des potentiels de référence.

Dans le paragraphe précédent, nous avons déjà vu que les courbes RSH pour $\mu=0.5$ devaient être purement répulsives, ce qui est encore vérifié ici pour les quatre dimères, mettant en avant le bon équilibre entre les contributions d'échange et de l'énergie cinétique. Les courbes au niveau RSH sont relativement proches du cas RHF, en particulier pour le dimère de néon, alors que pour He_2 , la courbe RSH est encore plus répulsive. Les systèmes plus lourds, au contraire, présentent des courbes légèrement moins répulsives que RHF, impliquant un meilleur équilibre entre énergie cinétique et énergie d'échange à petite distance.

Les potentiels RSH+MP2 sont, quant à eux, bien liants, indiquant que la liaison de van der Waals entre les atomes provient uniquement des effets de corrélation de longue portée dans ce schéma. Cependant ces courbes d'interaction deviennent trop répulsives à leur tour. La preuve en est donnée par les valeurs des rayons de sphère dure obtenues, toutes supérieures à la valeur de référence σ_{ref} . Cet effet est d'autant plus fort dans le cas He_2 , avec pour σ une valeur proche de 0.96. Pour les trois autres systèmes, σ est seulement surestimé de quelques pour-cent, indiquant la bonne tenue de la méthode pour les systèmes de plus en plus lourds. En considérant les profondeurs de puits, nous observons d'abord que pour le système Ne_2 , le résultat RSH+MP2 est quasiment identique au calcul CCSD(T), avec une valeur de ϵ_m proche de 0.6, qui est systématiquement amélioré pour les cas Ar_2 et Kr_2 , puisque le schéma RSH+MP2 surpasse le calcul CCSD(T) avec des valeurs de $\epsilon_m > 0.9$ en comparaison des $\epsilon_m \sim 0.7$ obtenus par CCSD(T). Le cas He_2 est quant à lui problématique dans le sens où quasiment aucune amélioration n'est visible lorsque la méthode RSH+MP2 est utilisée et comparé aux calculs MP2 standards. La déviation assez forte (8%) de la distance d'équilibre apparaissant dans ce système en RSH+MP2 s'explique certainement par le caractère bien trop répulsif de la courbe du premier ordre (RSH) dans ce cas, comme la valeur de σ l'a déjà montré. L'accord des distances d'équilibre réduites (ξ_m) obtenues avec les résultats expérimentaux est assez bon de manière générale, avec des déviations de quelques pour-cent (de 1 à 4%) seulement, indiquant que la description physique ainsi faite est déjà d'un bon niveau. Un récapitulatif des grandeurs caractéristiques définissant le puits est donné dans le tableau 4.1. Nous pouvons aussi évoquer les effets de base, qui peuvent être ici considérés comme de qualité assez faible, pour expliquer quelques erreurs, notamment au niveau CCSD(T), qui requiert habituellement une qualité de base assez élevée pour rendre compte de manière significative des corrélations électroniques. C'est l'objet de l'étude menée dans la suite.

4.2.4 Effets de base

Dans le tableau 4.1 nous avons récapitulé l'ensemble des valeurs caractéristiques qui définissent précisément le potentiel d'interaction des homo-dimères He_2 , Ne_2 , Ar_2 et Kr_2 . Les valeurs ϵ_m , ξ_m , ainsi que ω sont donc données, montrant comment la fréquence harmonique se comporte vis à vis de la valeur de référence, sans oublier le rayon de sphère dure réduit σ . Ces résultats portent principalement sur les deux bases aug-cc-pVTZ et aug-cc-pV5Z, mais les résultats de la série aug-cc-pVXZ complète sont donnés dans l'appendice D ainsi que pour quelques autres bases. De plus, les résultats, provenant de calculs avec une base doublement augmentée pour le système He_2 , sont donnés pour souligner simplement le fait que la distance d'équilibre converge assez rapidement vis à vis de la taille de la base, alors que l'énergie est améliorée de manière systématique par ajout d'éléments dans celle-ci. Pour tous les systèmes, le passage d'une base en triple zeta à son homologue en quintuple zeta s'accompagne d'une amélioration de la description des corrélations électroniques, entraînant une amélioration très nette des principales variables caractéristiques définissant le puits de potentiel, et ce indépendamment de la méthode utilisée, avec cependant un effet moins prononcé pour la méthode RSH+MP2.

Méthode	MP2				CCSD(T)				RSH+MP2			
Système	ξ_m	ϵ_m	ω	σ	ξ_m	ϵ_m	ω	σ	ξ_m	ϵ_m	ω	σ
He ₂	-	-	-	0.894	-	-	-	0.894	-	-	-	0.894
AVTZ	1.052	-0.516	1.058	0.941	1.023	-0.777	1.047	0.912	1.080	-0.553	1.141	0.961
AV5Z	1.036	-0.594	1.032	0.926	1.007	-0.896	1.019	0.896	1.078	-0.593	1.135	0.957
d-AV5Z	1.032	-0.629	1.032	0.923	1.003	-0.946	1.020	0.893	1.077	-0.613	1.135	0.955
Ne ₂	-	-	-	0.896	-	-	-	0.896	-	-	-	0.896
AVTZ	1.073	-0.435	1.004	0.960	1.041	-0.609	0.983	0.931	1.040	-0.605	0.965	0.928
AV5Z	1.043	-0.588	0.977	0.936	1.009	-0.877	0.950	0.904	1.036	-0.751	0.965	0.923
Ar ₂	-	-	-	0.897	-	-	-	0.897	-	-	-	0.897
AVTZ	1.023	-0.850	1.033	0.913	1.037	-0.715	1.051	0.927	1.012	-0.948	1.013	0.903
AV5Z	0.998	-1.062	0.996	0.891	1.011	-0.910	1.013	0.903	1.007	-1.040	1.003	0.896
Kr ₂	-	-	-	0.896	-	-	-	0.896	-	-	-	0.896
AVTZ	1.029	-0.840	1.049	0.918	1.048	-0.677	1.069	0.936	1.016	-0.919	1.011	0.905
AV5Z	1.002	-1.080	1.021	0.893	1.016	-0.898	1.038	0.908	1.007	-1.023	1.008	0.897

TAB. 4.1 – Paramètres réduits pour les calculs MP2, CCSD(T) et RSH+MP2 des courbes d’interaction (corrigées de la BSSE) obtenues dans les bases aug-cc-pVTZ (AVTZ), aug-cc-pV5Z (AV5Z) ainsi que d-aug-cc-pV5Z (d-AV5Z). Les valeurs de référence sont toutes normalisées à 1, seul σ_{ref} correspondant à chaque dimère, est donné dans la première ligne.

Reprenons d’abord l’évolution du rayon de sphère dure (σ) qui rend compte du caractère plus ou moins répulsif des courbes d’interaction. A la différence des méthodes MP2 et CCSD(T), avec lesquelles les résultats s’améliorent de manière significative en passant de AVTZ à AV5Z, pour obtenir des résultats en très bon accord avec les valeurs expérimentales pour les systèmes plus lourds, le schéma RSH+MP2 produit déjà avec la base AVTZ des résultats concordant pour les dimères Ar₂ et Kr₂. Les variations en fonction de la base sont alors quasi-nulles pour le schéma RSH+MP2 pour ce paramètre, comme nous pouvons le voir pour tous les dimères testés. Nous constatons dans l’évolution de ce résultat, l’effet prépondérant joué par l’énergie RSH dans ce paramètre, énergie qui de par sa nature est moins sensible aux changements de base, un peu comme un calcul RHF qui converge plus rapidement en fonction de la taille de la base comparée aux méthodes post-HF [31]. Il faut noter que de petites variations apparaissent néanmoins, et qu’elles vont dans le bon sens, c’est à dire vers la valeur cible pour chacun des dimères. La valeur de la fréquence de vibration harmonique est aussi un bon indicateur quant à la validité des résultats obtenus, mais il faut reconnaître que sa sensibilité au changement de base est assez faible, au regard de toutes les méthodes testées.

Les distances d’équilibre du puits de potentiel ξ_m , sont évidemment intimement liées au paramètre σ , et il semblerait que la surestimation de l’un ne soit que la conséquence directe de la surestimation de l’autre. Les mêmes conclusions sont à mettre en avant, même s’il faut reconnaître la bonne précision des valeurs MP2 ainsi que celles obtenues en CCSD(T). En particulier pour les tous les systèmes nous constatons des erreurs de moins de 3% pour la méthode MP2 même au niveau AVTZ, et d’environ 1% pour CCSD(T) en AV5Z. Les erreurs sont à peine plus grandes pour RSH+MP2 si nous excluons le cas He₂, avec des erreurs de moins de 1% dans les cas Ar₂ et Kr₂.

La valeur de la profondeur du puits à l’équilibre est bien sûr le reflet de la qualité du traitement des corrélations électroniques, qui est à relier directement à la qualité de la base, en tout cas pour les méthodes post-HF. C’est clairement vérifié ici, l’amélioration, par le passage de la base AVTZ à AV5Z est visible avec des changements de l’ordre de 8% pour les systèmes légers en MP2 et même de plus de 15% pour Ar₂ et Kr₂ dans la même approche. L’effet est encore plus fort en CCSD(T) avec un changement de plus de

20% pour les systèmes lourds. Pour RSH+MP2, les variations sont un peu plus faibles dans tous les cas, avec une amélioration de l'ordre de 10% pour les deux derniers homo-dimères. A la vue de ces résultats il semblerait que le mélange DFT+MP2 profite de la dépendance plus faible à la base de la méthode KS, dans la zone à petite distance, et que les effets de longue portée dans la corrélation électronique souffrent moins des effets de base qu'en pleine interaction. Un autre effet de base de toute première importance concerne les effets liés à la BSSE, dont les calculs post-HF souffrent beaucoup plus que les calculs DFT standards. Un autre avantage certain de la méthode RSH+MP2 est qu'elle s'affaiblit en partie du problème de la description du point de coalescence inter-électronique. En effet toutes les méthodes post-HF s'emploient à décrire, en augmentant de manière considérable l'espace des orbitales virtuelles, cette zone de l'interaction électron-électron [32]. La convergence de ces méthodes en fonction de la base est, le plus souvent, très lente, et nous comprenons que le traitement DFT à courte portée de la corrélation dans le schéma RSH+MP2 soit avantageux dans ce sens.

4.2.5 Réduction de la BSSE

Les effets de l'erreur de superposition de base, se retrouvent principalement dans les distances d'équilibre et les profondeurs de puits. Les corrections apportées par la méthode "counterpoise" de Boys et Bernardi, peuvent être quantifiées par l'évolution des paramètres caractéristiques du système avant et après la correction de BSSE. Ainsi comme nous le constatons dans le tableau 4.2, toutes ces corrections sont négatives. Les distances réduites non-corrigées sont trop petites, les profondeurs de puits trop grandes.

Méthode Système	MP2		CCSD(T)		RSH+MP2	
	ξ_m	ϵ_m	ξ_m	ϵ_m	ξ_m	ϵ_m
He ₂						
AVTZ	-0.007	-0.125	-0.008	-0.121	-0.000	-0.063
AV5Z	-0.004	-0.048	-0.002	-0.037	-0.001	-0.037
d-AV5Z	-0.008	-0.160	-0.012	-0.113	-0.001	-0.031
Ne ₂						
AVTZ	-0.049	-0.547	-0.035	-0.674	-0.031	-0.335
AV5Z	-0.011	-0.150	-0.006	-0.148	-0.001	-0.025
Ar ₂						
AVTZ	-0.020	-0.263	-0.023	-0.239	-0.007	-0.101
AV5Z	-0.005	-0.138	-0.004	-0.103	-0.002	-0.022
Kr ₂						
AVTZ	-0.013	-0.191	-0.017	-0.174	-0.007	-0.126
AV5Z	-0.003	-0.073	-0.002	-0.049	-0.002	-0.039

TAB. 4.2 – Corrections de la BSSE pour les paramètres réduits ξ_m et ϵ_m .

Ces corrections peuvent atteindre des valeurs assez importantes pour les méthodes post-HF standards. Dans une approche en cœur gelé, où les orbitales de cœur ne sont pas prises en compte dans le calcul des corrélations, par exemple nous pouvons citer les valeurs données par MP2 et CCSD(T), au niveau aug-cc-pVTZ pour la correction énergétique du dimère Ne₂, qui sont de 55% et 67% respectivement. Au même niveau, la correction produite par RSH+MP2 est seulement de 34%, indiquant un effet moins important de la BSSE dans notre schéma. De manière générale, les effets de la BSSE se retrouvent principalement dans la valeur de la profondeur de puits, et moins dans la distance d'équilibre. Dans tous les cas l'approche RSH+MP2 souffre moins de la BSSE, avec des erreurs en moyenne moins importantes de moitié, dans le cas des énergies, les distances ne variant que très peu, au maximum 5% pour MP2,

3.5% pour CCSD(T) et 3% pour RSH+MP2. Pour les systèmes les plus lourds, RSH+MP2 domine largement MP2 et CCSD(T) avec pour le cas Ar_2 une correction moitié moins grande.

En effet, l'avantage principal de l'approche RSH+MP2 en comparaison d'un calcul MP2, mis à part le coût élevé d'une implémentation efficace, vient de la réduction considérable des effets de la BSSE. Nous expliquons ce fait de la manière suivante : nous savons qu'une grande part de la BSSE apparaissant dans un calcul post-HF standard provient des corrélations coeur-coeur et coeur-valence. Il est facile de vérifier cette hypothèse, par exemple, en effectuant des calculs en approche tout-électron, où toutes les orbitales de coeur prennent part au calcul des corrélations, en comparaison d'un calcul en coeur gelé, qui les néglige totalement. Les courbes d'interaction vont alors être quasiment identiques, la seule différence apparaissant entre les deux résultats se situent plutôt au niveau de la correction de BSSE bien plus conséquente dans le cas tout-électron. Si maintenant nous revenons au calcul RSH+MP2, les corrélations coeur-coeur et coeur-valence, du fait de la séparation de portée, vont être principalement traitées par la fonctionnelle de courte portée et non par le terme explicite de corrélation. Nous avons alors l'image d'un électron de coeur qui possède autour de lui une sphère de rayon $2/\mu$ dans laquelle se situe un électron, et l'interaction entre ces deux électrons sera modélisée par la fonctionnelle de la densité de courte portée. Les corrélations en dehors de cette sphère seront alors traitées par le terme MP2 de longue portée. Comme la DFT a prouvé qu'elle souffrait nettement moins des effets de BSSE que les méthodes post-HF, nous sommes en mesure de comprendre l'avantage décisif que possède le schéma RSH+MP2 en comparaison du MP2 standard.

Nous possédons donc avec ce nouveau schéma, un outil efficace et relativement précis, qui rend possible l'exploration de surfaces d'énergie potentielle complexes, et plus particulièrement dans les cas, où l'application de la correction "counterpoise" n'est plus possible, soit par l'impossibilité de définir des sous-systèmes, soit à cause du coût trop élevé des calculs.

4.2.6 Comportement asymptotique

Le comportement asymptotique des courbes d'interaction est gouverné en première approximation par le coefficient C_6 . Ce coefficient, ainsi que ceux d'ordre plus élevé, peut être obtenu expérimentalement, en principe, à partir de données provenant des distributions des forces oscillatoires des dipôles [33], ou multipolaires. A défaut d'avoir une telle décomposition à notre disposition, il est alors préférable d'interpoler logarithmiquement les énergies d'interaction entre 30 et 60 unités atomiques. Ainsi nous devons tenir compte des contributions d'ordre plus élevé qui sont en mesure de polluer la valeur du coefficient obtenue. Cette quantité effective est présentée dans le tableau 4.3 sous la forme d'une variable réduite C_6^* définie par $C_6^* = C_6^{\text{eff}}/C_6^{\text{fit}}$, avec C_6^{fit} , calculée par la même procédure d'interpolation sur les courbes de référence de Tang et Toennies.

Les coefficients effectifs C_6^* obtenus pour les calculs RSH+MP2 sont dans une fourchette acceptable de l'ordre de 5% pour les systèmes légers, alors que pour les dimères Ar_2 et Kr_2 une surestimation entre 15 et 20% est observée. Le même comportement est constaté pour le cas MP2 avec cependant une différence remarquable pour les dimères He_2 et Ne_2 qui présentent, indépendamment de la base, une sous-estimation du coefficient réduit C_6^* , inférieure à 5%. Le comportement des résultats CCSD(T) traduit la nécessité d'un traitement allant au-delà de l'approximation MP2 et de l'inclusion des excitations triples pour améliorer le comportement à très longues distances. En conséquence, nous pouvons affirmer que le comportement asymptotique est seulement représenté de manière qualitative par le schéma RSH+MP2. En se rappelant la formulation de Casimir-Polder du coefficient C_6 exact, donné par l'équation (1.22) rappelée ici :

$$C_6 = -\frac{3}{\pi} \int d\omega \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega), \quad (4.28)$$

où les $\alpha^X(i\omega)$ sont les polarisabilités dynamiques exactes des monomères. Il est possible de transformer

l'expression de l'énergie MP2 sous une forme similaire à la formule de Casimir-Polder. Pour ce faire, il faut tenir compte du fait qu'à grandes distances les densités des deux monomères (A et B) ne se recouvrent pas et donc que la contribution des excitations délocalisées entre A et B est négligeable. En effet, nous savons que le comportement asymptotique de l'expression MP2 de l'énergie est du type HF découplé, les polarisabilités obtenues sont celles d'un système sans interaction [34]. Cela signifie que les calculs MP2 ne sont pas en mesure de donner le coefficient C_6 exact, et habituellement ils sont surestimés. L'exemple du dimère de benzène est assez symptomatique [35, 36, 37, 38] : cette surestimation dans la limite d'une base complète donne même un facteur 2. Ainsi il suffit de considérer les excitations localisées sur les monomères, par exemple $i \rightarrow a$ dans le monomère A , et $j \rightarrow b$ dans le monomère B , avec i, j des états occupés et a, b des états virtuels. L'expression de l'énergie de corrélation dans le cas d'un noyau de pleine interaction se simplifie donc en utilisant la notation d'intégrales bi-électroniques selon la convention quantochimique :

$$E^{(2)} \approx \frac{1}{4} \sum_{ia} \sum_{jb} \frac{|\langle \phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b \rangle|^2}{\Delta \epsilon_{ia} + \Delta \epsilon_{jb}} \quad (R \rightarrow \infty), \quad (4.29)$$

avec $\Delta \epsilon_{ia} = \epsilon_i - \epsilon_a$, et $\Delta \epsilon_{jb} = \epsilon_j - \epsilon_b$. Nous pouvons réécrire les intégrales $\langle \phi_i \phi_a | \phi_j \phi_b \rangle$ à l'aide d'une part des densités de transition $n_{ia}^A = \phi_i \phi_a$ et $n_{jb}^B = \phi_j \phi_b$, et d'autre part en fonction du tenseur d'interaction $T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1}$. Après l'application de la transformation de Casimir-Polder, cf. l'équation (A.43) :

$$C_6 \approx \frac{2}{\pi} \sum_{ia} \sum_{jb} \int \int \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 T(\vec{r}_1, \vec{r}_3) T(\vec{r}_2, \vec{r}_4) \int d\omega \frac{n_{ia}^A(\vec{r}_1) n_{ai}^A(\vec{r}_2)}{\Delta \epsilon_{ia}^2 + \omega^2} \omega \times \frac{n_{jb}^B(\vec{r}_3) n_{bj}^B(\vec{r}_4)}{\Delta \epsilon_{jb}^2 + \omega^2} \omega \quad (4.30)$$

Après un développement multipolaire tronqué de l'interaction coulombienne, en utilisant la définition de la polarisabilité dipolaire $\tilde{\alpha}_{\alpha\beta}(i\omega) \approx \left[\sum_{a \neq i} \frac{\langle i | \hat{\mu}_\alpha | a \rangle \langle a | \hat{\mu}_\beta | i \rangle}{\Delta \epsilon_{ia}^2 + \omega^2} \right]$, et en ne gardant que la composante sphérique, nous avons l'expression :

$$C_6 \approx -\frac{3}{\pi} \int d\omega \tilde{\alpha}^A(i\omega) \tilde{\alpha}^B(i\omega) \quad (4.31)$$

Les polarisabilités $\tilde{\alpha}$ ont la forme d'une fonction de réponse UCHF ("uncoupled HF") ou UKS ("uncoupled KS"), autrement dit elles restent des polarisabilités pour des systèmes sans interaction.

Nous ne pouvons attendre mieux du schéma RSH+MP2, même si nous observons une légère amélioration des résultats que nous pouvons relier au fait que les mono-excitations sont obtenues à partir du calcul self-consistant RSH des états, qui inclut des effets de courte portée d'échange et de corrélation en plus de l'échange de longue portée, et non dans un système sans interaction comme pour un calcul HF [39]. Les pôles de la fonction réponse à la vue des spectres en énergie donnent $\Delta \epsilon_{\text{DFT}} < \Delta \epsilon_{\text{RSH}} < \Delta \epsilon_{\text{HF}}$, ce qui explique la différence entre les valeurs obtenues en RSH+MP2 en comparaison des résultats MP2. Une manière d'améliorer ce comportement passe certainement par une formulation du théorème de fluctuation-dissipation combinée à la connexion adiabatique, qui devrait assurer en principe, un comportement asymptotique exact des potentiels d'interaction, la séparation de portée devant y être rajoutée.

4.2.7 Effet du choix de la fonctionnelle

Pour conclure la discussion relative à cette première application, il semble important de présenter quelques résultats obtenus sur les hétéro-dimères : c'est à dire les courbes d'interaction pour les systèmes suivants :

Système	He ₂		Ne ₂		Ar ₂		Kr ₂	
	C_6^{exp}	C_6^{fit}	C_6^{exp}	C_6^{fit}	C_6^{exp}	C_6^{fit}	C_6^{exp}	C_6^{fit}
	1.461	1.534	6.282	6.860	63.75	73.19	129.6	153.1
	C_6^*		C_6^*		C_6^*		C_6^*	
MP2								
AVTZ	0.754		0.766		1.095		1.124	
AV5Z	0.760		0.816		1.136		1.153	
 CCSD(T)								
AVTZ	0.966		0.914		0.958		0.960	
AV5Z	0.980		0.990		1.175		0.980	
 RSH+MP2								
AVTZ	1.008		0.950		1.154		1.136	
AV5Z	1.028		1.036		1.215		1.154	

 TAB. 4.3 – Comportement asymptotique des courbes d’interaction mesuré par le paramètre réduit C_6^* .

HeNe, HeAr, HeKr, NeAr, NeKr et ArKr. Le choix de la base utilisée s’est porté sur la base aug-cc-pVQZ, au regard des résultats de l’appendice D, afin d’étudier les effets d’un changement de fonctionnelle de courte portée. Ce test porte donc sur le remplacement de la fonctionnelle d’échange-corrélation de courte portée locale par son homologue semi-locale provenant d’A. Savin. Toutes les grandeurs caractéristiques concernant les potentiels d’interaction de ces systèmes sont présentées dans les tableaux 4.4 et 4.5, pour les approches MP2 et CCSD(T) pour l’un et la comparaison entre les résultats RSH+MP2/LDA^{sr} et RSH+MP2/PBE^{sr} dans l’autre tableau.

Méthode Système	MP2					CCSD(T)				
	ξ_m	ϵ_m	ω	σ	C_6^*	ξ_m	ϵ_m	ω	σ	C_6^*
HeNe	-	-	-	0.895	-	-	-	-	0.895	-
	1.041	-0.564	0.943	0.931	0.755	1.007	-0.849	0.921	0.899	1.221
HeAr	-	-	-	0.895	-	-	-	-	0.895	-
	1.026	-0.731	1.012	0.917	0.924	1.013	-0.864	1.005	0.904	1.061
HeKr	-	-	-	0.895	-	-	-	-	0.895	-
	1.032	-0.721	0.962	0.922	0.896	1.016	-0.846	0.954	0.909	1.005
NeAr	-	-	-	0.896	-	-	-	-	0.896	-
	1.034	-0.706	1.009	0.924	0.897	1.020	-0.810	1.003	0.913	1.086
NeKr	-	-	-	0.895	-	-	-	-	0.895	-
	1.034	-0.715	1.125	0.926	0.956	1.022	-0.812	1.122	0.915	1.118
ArKr	-	-	-	0.896	-	-	-	-	0.896	-
	1.005	-0.999	1.032	0.897	1.132	1.020	-0.836	1.049	0.911	1.060

 TAB. 4.4 – Paramètres réduits pour les calculs MP2, CCSD(T) des courbes d’interaction (corrigées de la BSSE) obtenues dans la base aug-cc-pVQZ (AVQZ). Les valeurs de référence sont toutes normalisées à 1, seul σ_{ref} est donné dans la première ligne correspondant à chaque dimère.

Pour les résultats obtenus par les méthodes standards post-HF (MP2 et CCSD(T)), il est possible de

reprendre les conclusions données pour les homo-dimères. Le calcul CCSD(T) conduit à des distances d'équilibre en bon accord avec les valeurs de référence, et une sous-estimation systématique d'environ 20% de la profondeur du puits de potentiel que l'on peut attribuer aux défauts de la base. Au niveau CCSD(T) la détermination des coefficients réduits C_6^* semble problématique, aucune tendance générale ne se dégage. Au contraire des calculs MP2 qui ont une tendance à surestimer le coefficient C_6 , lorsque le nombre d'électrons augmente dans le système.

Méthode	RSH+MP2/LDA ^{sr}					RSH+MP2/PBE ^{sr}				
Système	ξ_m	ϵ_m	ω	σ	C_6^*	ξ_m	ϵ_m	ω	σ	C_6^*
HeNe	-	-	-	0.895	-	-	-	-	0.895	-
	1.044	-0.676	0.968	0.930	1.025	1.053	-0.602	0.981	0.945	0.986
HeAr	-	-	-	0.895	-	-	-	-	0.895	-
	1.026	-0.848	1.031	0.914	1.098	1.037	-0.779	1.060	0.924	1.087
HeKr	-	-	-	0.895	-	-	-	-	0.895	-
	1.026	-0.854	0.963	0.914	1.069	1.038	-0.797	0.979	0.923	1.049
NeAr	-	-	-	0.896	-	-	-	-	0.896	-
	1.020	-0.874	0.991	0.909	1.104	1.031	-0.819	1.021	0.919	1.097
NeKr	-	-	-	0.895	-	-	-	-	0.895	-
	1.016	-0.894	1.090	0.907	1.065	1.027	-0.841	1.121	0.917	1.090
ArKr	-	-	-	0.896	-	-	-	-	0.896	-
	1.007	-1.003	1.019	0.897	1.162	1.013	-0.976	1.034	0.902	1.188

TAB. 4.5 – Paramètres réduits pour les calculs RSH+MP2 avec les fonctionnelles d'échange-corrélation de courte portée LDA (LDA^{sr}) et PBE (PBE^{sr}) des courbes d'interaction (corrigées de la BSSE) obtenues dans la base aug-cc-pVQZ (AVQZ). Les valeurs de référence sont toutes normalisées à 1, seul σ_{ref} est donné dans la première ligne correspondant à chaque dimère.

Les résultats présentés dans le tableau 4.5 nous indiquent que le passage de la fonctionnelle LDA de courte portée à la fonctionnelle PBE de courte portée n'améliore pas significativement les paramètres décrivant les puits de potentiel. Par exemple, les deux distances d'équilibre et les rayons de sphère dure sont quasiment identiques (à 1% près). La fonctionnelle LDA semble donner systématiquement de meilleurs résultats. Les énergies de liaison obtenues à partir des calculs en RSH+MP2/PBE^{sr}, ne sont en aucun cas plus précises que celles produites dans l'approximation locale, avec une différence de 5% voire plus.

Notre attente, que l'utilisation d'une fonctionnelle semi-locale améliore la contribution courte portée, ne semble pas se confirmer. L'analyse de J. Toulouse a montré que cette fonctionnelle PBE^{sr} reste très proche de l'approximation locale de courte portée LDA^{sr}. Dans cette optique, il serait intéressant d'étudier le comportement de la fonctionnelle PBE de courte portée développée pour la fonctionnelle HSE03, en confrontant directement les deux résultats. Ce travail reste malheureusement à faire. Nous pouvons néanmoins tenter de donner une explication à nos observations. Nous pouvons faire l'hypothèse que la correction de gradient annule un effet pervers de la description par la fonctionnelle locale à l'intérieur des sphères de rayon $2/\mu$ d'un élément fini de densité en un point de l'espace. Si ce point est choisi dans la zone du coeur atomique, où de forts gradients de densité apparaissent, ou bien encore dans la zone interstitielle des faibles recouvrements dans laquelle la présence de forts gradients réduits est possible, le fait d'inclure une correction de gradient amène la construction d'orbitales légèrement plus contractées au premier ordre, et des valeurs propres quelque peu différentes, que lors de calculs dans l'approximation

locale. Nous obtenons ainsi des énergies d'interaction de longue portée légèrement plus faibles.

4.2.8 Récapitulatif des résultats RSH+MP2 sur les dimères de gaz rares

En reprenant les valeurs obtenues lors de l'étude de Tao et Perdew [40] pour les différentes fonctionnelles constituant les trois premiers niveaux de l'échelle de Jacob, LDA, PBE et TPSS (méta-GGA), nous sommes en mesure de mettre un peu plus avant la bonne tenue des résultats RSH+MP2/LDA^{sr} sur les paramètres ξ_m et ϵ_m . Les résultats erratiques des fonctionnelles PBE et TPSS ne sont plus à démontrer, les valeurs des erreurs moyennes (ME), des erreurs absolues moyennes (MAE), et des déviations standards (RMS) obtenues pour ces deux paramètres étant suffisamment typiques d'un comportement difficile à cerner. Les tableaux (4.6) et (4.7) ne sont que les compilations des deux paramètres réduits ξ_m et ϵ_m respectivement.

Système	LDA	PBE	TPSS	CCSD(T)	MP2	RSH+MP2
He ₂	0.804	0.926	0.949	1.014	1.044	1.079
Ne ₂	0.855	1.004	1.057	1.020	1.052	1.034
Ar ₂	0.906	1.064	1.155	1.019	1.007	1.009
Kr ₂	0.921	1.083	1.157	1.023	1.008	1.008
HeNe	0.816	0.960	0.996	1.007	1.041	1.044
HeAr	0.841	0.978	1.037	1.013	1.026	1.026
HeKr	0.847	0.984	1.037	1.016	1.032	1.026
NeAr	0.871	1.022	1.104	1.020	1.034	1.020
NeKr	0.872	1.022	1.106	1.022	1.034	1.016
ArKr	0.912	1.072	1.153	1.020	1.005	1.017
ME	-0.135	0.011	0.075	0.017	0.028	0.027
MAE	0.135	0.042	0.086	0.017	0.028	0.027
RMS	0.040	0.051	0.072	0.005	0.017	0.022

TAB. 4.6 – Récapitulatif des distances d'équilibre réduites ξ_m pour les dix dimères de gaz rares, dans la base aug-cc-pVQZ. La valeur de référence est 1.00. TPSS provient de la référence [40].

A la vue des valeurs moyennes, le schéma RSH+MP2 est capable de donner des distances d'équilibre à 2.7% près en moyenne, une valeur à peine supérieure à la moyenne donnée au niveau CCSD(T) (1.7%). En comparaison, PBE et TPSS ne sont précises sur les distances d'équilibre qu'à 4 et 8 pour-cent respectivement, avec des déviations standards de plus de 5 et 8%. Ainsi l'efficacité du schéma RSH+MP2 produit des géométries précises indépendamment de la taille du système. Une analyse des déviations sur les énergies réduites montre qu'avec cette base, la moyenne absolue des erreurs est minimale pour nos calculs RSH+MP2, suivi de près par l'approximation CCSD(T). Avec près de 25% d'erreur la méthode MP2 donne des énergies de liaison encore meilleures que TPSS, PBE et LDA qui en moyenne surestime par 3.8 fois l'énergie de liaison.

En remettant en perspective les résultats obtenus par les fonctionnelles standards, l'approche RSH+MP2 apporte une réponse fiable aux problèmes de la description des forces de van der Waals dans un formalisme généralisé de l'approche KS. Même dans son implémentation la plus simple à base de fonctionnelle de courte portée locale, elle présente une amélioration nette des résultats dans la description de dimères de gaz rares, que les fonctionnelles usuelles sont en partie incapables de décrire même qualitativement. De plus, un comportement asymptotique qualitativement correct est obtenu, rendant compte des effets de corrélation électronique de longue portée. Notre schéma qui remédie aux principaux maux dont souffrent les fonctionnelles approchées usuelles, et qui introduit une correction capable d'inclure l'essentiel de la physique à l'origine des forces de van der Waals, étend objectivement l'applicabilité des calculs DFT

Système	LDA	PBE	TPSS	CCSD(T)	MP2	RSH+MP2
He ₂	9.696	2.846	2.002	0.850	0.564	0.581
Ne ₂	5.587	1.342	0.822	0.789	0.539	0.727
Ar ₂	2.466	0.485	0.267	0.833	0.980	0.996
Kr ₂	2.035	0.374	0.190	0.833	1.012	0.998
HeNe	7.303	1.505	1.059	0.849	0.564	0.676
HeAr	5.521	1.370	0.861	0.864	0.731	0.848
HeKr	5.279	1.329	0.836	0.846	0.721	0.854
NeAr	4.152	0.938	0.573	0.810	0.706	0.874
NeKr	4.101	0.935	0.541	0.812	0.715	0.894
ArKr	2.263	0.437	0.229	0.836	0.999	1.003
ME	3.840	0.156	-0.262	-0.168	-0.247	-0.126
MAE	3.840	0.522	0.474	0.168	0.249	0.156
RMS	2.404	0.727	0.536	0.023	0.183	0.117

TAB. 4.7 – Récapitulatif des énergies de liaison réduites ϵ_m pour les dix dimères de gaz rares, dans la base aug-cc-pVQZ. La valeur de référence est 1.00.

aux forces intermoléculaires. De nombreuses études restent à mener, notamment en s'intéressant à des systèmes plus complexes, où les forces de dispersion ne sont pas les seules responsables de la cohésion.

4.3 Application II : les dimères d'alcalino-terreux

Dans cette optique nous pouvons, par exemple, espérer décrire de manière qualitative des dimères d'alcalino-terreux qui restent à ce jour un autre véritable challenge pour les fonctionnelles usuelles. L'intérêt croissant pour l'étude théorique des dimères d'alcalino-terreux réside principalement dans l'utilisation de ces atomes dans les expériences d'atomes ultra-froids. Ces atomes tels que Mg, Ca, Sr, et Ba, refroidis et piégés par laser, peuvent ensuite servir d'horloges optiques très précises, ou bien encore comme dispositif dans les processus de transfert d'information quantique [41]. Malheureusement, la détermination des surfaces d'énergie potentielle de petits clusters d'atomes alcalino-terreux comme Be_n, Mg_n [42] et Ca_n [43], nécessaire à la modélisation théorique de tels processus, restent à l'heure actuelle un des problèmes les plus difficiles à traiter en chimie quantique. En effet, nous constatons, que pour de petites valeurs de n , c'est-à-dire lorsque le comportement métallique ne se manifeste pas encore dans ces systèmes composés d'atomes à couches électroniques saturées, la cohésion est assurée en grande partie par des forces de dispersion, comme une décomposition SAPT de l'énergie d'interaction a pu le montrer [44].

Un assez grand nombre d'études ont été menées sur ces clusters d'alcalino-terreux, avec un balayage assez large des méthodes disponibles. Les calculs DFT utilisant des fonctionnelles standards [43, 45, 46], ont montré qu'ils étaient parfois en mesure de décrire qualitativement les paramètres d'équilibre de ces systèmes, mais que les courbes d'interaction ainsi obtenues n'étaient en aucun cas satisfaisantes. A l'image des calculs menés sur les dimères de gaz rares, il est possible de trouver, pour un cas particulier, une fonctionnelle produisant des résultats acceptables et fournissant pour un autre système des résultats catastrophiques. Quant aux approches par fonction d'onde, elles ont été largement utilisées, nous pouvons citer, par exemple, les méthodes MP2-R12 [47], MP4(SDQT) [48], *coupled cluster* (CCSD, CCSD(T)) [42], *multireference averaged quadratic cluster* (MR-AQCC) [49], *multireference CI* (MRCI) [50, 51], CASSCF/CASPT2 [52], *extended geminal* (EXGEM) [53] et même en *full CI* (FCI) [54, 55], capables de produire des résultats assez proches des données expérimentales.

Dans la suite, nous allons étudier la manière dont se comporte le schéma RSH+MP2 au regard de la

description des systèmes Be_2 , Mg_2 et Ca_2 par une comparaison des calculs théoriques précis mais aussi en comparaison de ce que les fonctionnelles usuelles sont capables de produire. Pour ce faire, il est nécessaire de définir des potentiels de référence fiables. Concernant le dimère de béryllium de nombreuses méthodes prédisent une énergie de dissociation qui se situe aux alentours de 800 à 950 cm^{-1} pour une distance d'équilibre de $2.5 \text{ \AA}$. Il existe dans la littérature des courbes dites "expérimentales", mais la comparaison directe entre les résultats théoriques et ceux provenant d'expériences, demeure difficile car les énergies de dissociation expérimentales sont déterminées à partir de potentiels analytiques, ajustés sur un nombre restreint de fréquences de vibration expérimentales, puis extrapolés à grandes distances. Ainsi, le rôle de la forme analytique du potentiel devient crucial. Par exemple, avec l'utilisation d'un potentiel de Morse l'énergie de dissociation est de $790 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ [56] alors qu'avec un potentiel de la forme $\text{Morse} + C_6/R^6$ il vient une valeur de $839 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ [57].

Il est encore plus difficile de trouver des prédictions théoriques et des résultats expérimentaux sur les deux autres dimères. Pour le cas Mg_2 , nous nous référerons aux valeurs expérimentales [58] de 424 cm^{-1} et $3.89 \text{ \AA}$. Le potentiel du dimère de calcium a été déterminé récemment par spectroscopie de transformée de Fourier combinée à une reconstruction numérique [59], pour donner les valeurs de profondeur de puits de 1102 cm^{-1} et de longueur de liaison d'équilibre de $4.28 \text{ \AA}$. Ces potentiels serviront donc de référence dans la suite de la discussion, celle-ci commençant par le cas du dimère Be_2 .

4.3.1 Be_2

La difficulté principale pour obtenir une bonne description de la courbe d'interaction entre deux atomes de béryllium réside dans le fait que la méthode employée doit être en mesure de rendre compte simultanément des fortes corrélations statiques dues à la présence de la configuration proche des états ($2s2p$) dans les atomes d'une part et du traitement des corrélations dynamiques de longue portée apparaissant entre les deux sous-systèmes [50] d'autre part. La majorité des approches standards *ab initio* sont déficientes pour la description d'un de ces deux effets. Ne pouvant se résoudre à choisir un potentiel plutôt qu'un autre comme référence, en partie car les différences restent importantes, nous garderons les potentiels *ab initio* "extended geminal" (EXGEM) de Røeggen [53] et (r_{12})-MRCI de Gdanitz [51] comme références. Les différences observées entre ces potentiels illustrent à quel point, ce système reste un défi pour la chimie quantique, et indiquent la barre d'erreur typique. Ainsi le potentiel EXGEM donne une énergie de cohésion d'environ 945 cm^{-1} , bien plus grande que l'estimation faite expérimentalement ($839 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$), et donne une fréquence de vibration harmonique plus grande par 40 cm^{-1} (317 à la place de 275 cm^{-1}). La courbe (r_{12})-MRCI est en meilleur accord avec les résultats expérimentaux, puisqu'elle prédit un puits de profondeur de 900 cm^{-1} combinée à une fréquence de vibration harmonique de 270 cm^{-1} .

Concernant les paramètres des calculs effectués lors de cette étude, les corrections de la BSSE ainsi que de la superposition de grille ont été effectivement prises en compte, un soin tout particulier a été porté à la bonne convergence des énergies (10^{-10} pour le cut-off). Pour une comparaison directe des résultats, le choix de la base s'est porté sur une base déjà utilisée dans une étude récente [60]. Elle portera la dénomination ANO-TZ dans la suite, et elle est constituée d'une base triple zeta augmentée, où toutes les fonctions s ont été décontractées et dans laquelle les composantes de moments angulaires élevés sont sous une forme cartésienne.

Dans les travaux antérieurs, il a été montré que l'inclusion des états de coeur dans le traitement des corrélations est de première importance [55]. Par exemple, des calculs FCI, dans l'approche coeur gelé (FC) donnent une énergie de dissociation de $875 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, alors que l'approche en tout-électron (AE) donne une énergie plus grande de 70 cm^{-1} . Cette estimation corrobore une ancienne étude amenant à une différence de $80\text{-}90 \text{ cm}^{-1}$ entre les approches FC/AE, que l'on peut attribuer principalement à des effets de corrélation coeur-valence [50]. Cette distinction sera aussi reprise dans notre démonstration concernant la différence entre le schéma RSH+MP2 et MP2 standard.

Le tableau 4.8 résume les paramètres caractéristiques ($U(R_m)$, R_m , σ , ω_m) qui définissent les courbes de potentiel d'interaction présentées dans les figures 4.3 et 4.4, obtenues par quelques fonctionnelles de la densité standards (LDA, PBE, BPW91, BLYP, PBE0 et B3LYP) ainsi que par les méthodes MP2 et RSH+MP2 (dans son approximation locale), avec un calcul de la corrélation tout-électron ainsi qu'en coeur gelé.

Méthode	$U(R_e)$ [cm^{-1}]	R_e [a_0]	σ [a_0]	ω_e [cm^{-1}]
LDA	4517	4.54	3.61	324
PBE	3402	4.59	3.72	327
BLYP	2137	4.59	3.86	327
BPW91	2873	4.63	3.79	327
PBE0	2268	4.73	3.91	327
B3LYP	1436	4.73	4.00	327
MP2 (AE)	369 (435)	5.19 (-0.23)	4.47	327
RSH+MP2 (AE)	747 (9)	4.86 (-)	4.19	327
MP2 (FC)	340 (28)	5.28 (-0.05)	4.52	334
RSH+MP2 (FC)	737 (1)	4.86 (-)	4.20	302
EXGEM [53]	945	4.63	4.02	318
r_{12} -MRCI [51]	903	4.62	4.02	270

TAB. 4.8 – Paramètres des courbes de potentiel du système Be_2 dans la base ANO-TZ. Les corrections BSSE significatives sont données entre parenthèses.

Les résultats obtenus KS standards concernant les distances d'équilibre ainsi que les énergies de dissociation, sont en bon accord avec des études plus anciennes menées avec les fonctionnelles LDA et BLYP [45] d'une part et BPW91 et B3LYP d'autre part [46, 61]. Toutes les fonctionnelles testées produisent des énergies de dissociation surestimées par un facteur de 5 pour LDA et 1.5 pour B3LYP, mais les distances d'équilibre obtenues sont en bon accord avec la valeur de référence fournie par le potentiel EXGEM (moins de 2% d'erreurs sur l'ensemble des fonctionnelles). Nous constatons aussi que le passage à une fonctionnelle hybride (de PBE à PBE0 ou bien encore de BLYP à B3LYP), améliore substantiellement la description des minima en réduisant l'énergie de cohésion, et en déplaçant le mur de répulsion, le rendant plus répulsif, ce qui se traduit par un meilleur σ .

De manière surprenante, nous pouvons constater que toutes les fonctionnelles testées produisent des courbes de potentiels d'interaction liantes, en contradiction avec les conclusions faites concernant l'utilisation des fonctionnelles GGA pour la description des dimères de gaz rares. En effet, il faut se rappeler qu'il existe une distinction nette, cf. chapitre 2, entre les fonctionnelles basées sur l'échange de Becke, qui fournissent des courbes répulsives, et par exemple celles à base de PBE, qui lient les atomes. Ainsi le cas du système Be_2 semble remettre en cause ces règles empiriques, et la discussion sur le rôle et la construction de l'échange [62] dans les calculs KS devrait être révisée à la lumière de ces nouveaux résultats.

Une autre remarque doit être formulée à la vue des courbes d'interaction produites par les fonctionnelles usuelles, présentées dans la figure 4.3. En effet, à longue distance, les fonctionnelles à base d'échange de Becke, donnent des courbes possédant un maximum local non-physique. Une interprétation possible de cette anomalie pourrait alors être la suivante : le recouvrement de densité, entre les deux atomes de béryllium, est plus important que dans le cas des gaz rares en partie car la densité d'un atome de béryllium est plus diffuse que celle d'un atome de gaz rare. Pour des fonctionnelles comme PBE, ce recouvrement persistant entraîne une tendance à la surestimation de la fonctionnelle d'échange, du fait des valeurs de gradients réduits, menant à des courbes liantes. Le facteur d'amélioration de la fonctionnelle d'échange de Becke varie trop rapidement avec les valeurs de gradients réduits, rendant la contribution d'échange trop petite en comparaison de l'énergie cinétique, donnant ainsi naissance à une partie répulsive non-physique aux distances intermédiaires pour les courbes BLYP, BPW91 et B3LYP.

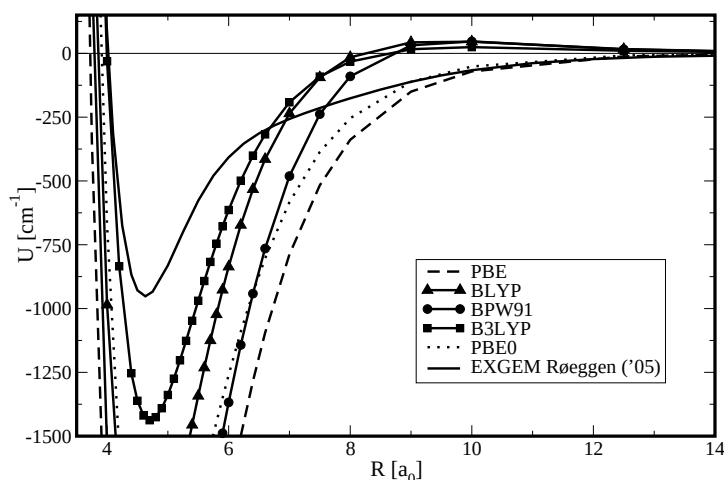


FIG. 4.3 – Courbes de dissociation de Be_2 dans la base ANO-TZ, corrigées de la BSSE pour différents choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

La figure 4.4 compare les courbes de potentiel d'interaction obtenues par MP2 et par le schéma RSH+MP2 dans une approche tout-électron pour le calcul des corrélations. Comme il l'avait déjà été prouvé par plusieurs auteurs [51, 60], l'approche MP2 semble être incapable de décrire correctement ce système. La situation est largement compliquée par une BSSE trop importante, en comparaison de la petitesse de la valeur de l'énergie de cohésion exacte. Ainsi nous obtenons une correction de 435 cm^{-1} représentant plus de la moitié de l'énergie de cohésion. De plus, la distance d'équilibre est trop grande en comparaison de la valeur de référence, ce qui est le résultat d'un caractère trop répulsif de la courbe RHF. Enfin, il faut pointer le fait que le comportement à distance intermédiaire est très mauvais, ne se rapprochant du comportement asymptotique des courbes de référence que très tardivement. Le contraste est fort avec les résultats RSH+MP2, qui sont en assez bon accord avec les calculs de référence, en particulier pour la distance d'équilibre donnée à 5% près, et fournissant 82% de l'énergie donnée par le calcul r_{12} -MRCI, et ce sans souffrir des effets de la BSSE. Concernant le comportement asymptotique, sachant que RSH+MP2 ne peut donner qu'une estimation approximative de celui-ci, nous avons trouvé un accord plutôt acceptable avec les courbes de référence.

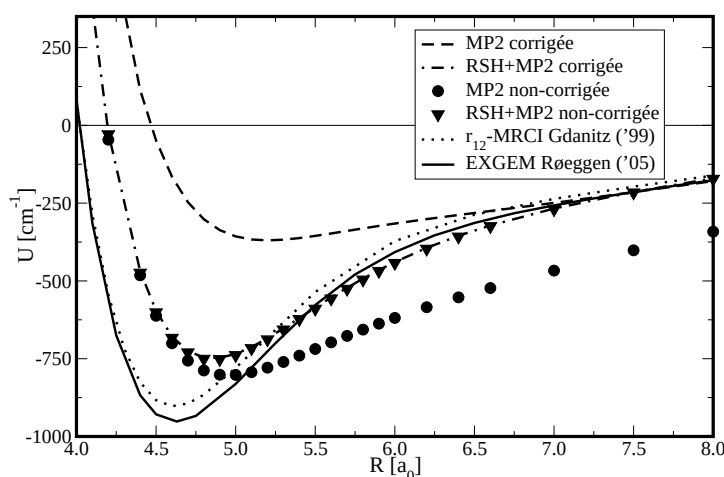


FIG. 4.4 – Influence de la BSSE dans les courbes de dissociation de Be_2 dans la base ANO-TZ, et comparaison avec les résultats des références [51] et [53].

La raison de l'absence ou de la réduction forte de la BSSE dans le schéma RSH+MP2 a déjà été discutée précédemment. Nous avons vu que pour le calcul MP2 standard, la majeure partie de cette erreur provient des corrélations coeur-coeur et coeur-valence dans l'approche AE, alors que la contribution valence-valence, responsable des forces de van der Waals souffre moins de cette erreur. Malgré l'amélioration considérable apportée par l'approche RSH+MP2, nous constatons qu'une description plus correcte requiert d'une part l'amélioration de la contribution d'échange-corrélation de courte portée, et d'autre part une description plus pointue des corrélations de longue portée en incluant des excitations triples voire d'ordres plus élevés encore [60]. Cependant, en comparaison d'une proposition "DFT *ab initio*" récente [63], qui consiste, sur la base d'une approche à N -corps, à déterminer une fonctionnelle de corrélation dépendante du système et son potentiel correspondant, les résultats RSH+MP2 se comportent plus que raisonnablement. Cette méthode OEP-MBPT(2) souffre également du problème qu'il lui est impossible, pour des raisons de convergence, d'effectuer un calcul de correction de la BSSE. En conséquence, même si une énergie de cohésion 30% plus faible que l'énergie de référence r_{12} -MRCI est obtenue [60], il est impossible d'attribuer une contribution non-physique provenant des effets de base dans cette estimation.

4.3.2 Mg_2

Les courbes caractéristiques du potentiel Mg_2 ont été obtenues dans la base coeur/valence Triple Zeta (cc-pCVTZ) [64], suivant les procédures usuelles. Le tableau 4.9 résume les principales valeurs réduites définissant ces potentiels. Comme dans le cas précédent, ainsi que pour les dimères de gaz rares, les fonctionnelles usuelles fournissent des résultats quelque peu erratiques. Même si toutes donnent des courbes liantes, pour certaines d'entre elles (BLYP et B3LYP) les puits obtenus sont très faibles, avec des sous-estimations de plus de 80%. Pour le reste, le facteur de surestimation se situe dans une fourchette comprise entre 1.8 (BPW91) et quasiment 4 pour LDA. En comparaison des résultats de Be_2 , les distances d'équilibre ainsi que les rayons de sphère dure, ne se comportent plus de manière systématique : la fonctionnelle LDA donne une valeur de ξ_m bien trop petite, alors que pour les autres approximations le résultat est sous-estimé par moins de 10%, hormis B3LYP qui surestime de 2% la distance d'équilibre. Il est à noter que pour toutes ces courbes, la fréquence de vibration harmonique est en assez bon accord avec le résultat expérimental, avec une erreur de moins de 7%, que l'on ne peut attribuer qu'à une compensation fortuite d'erreurs, la majeure partie de la physique nécessaire à une bonne description des puits de potentiels étant absente de ces calculs.

Méthode	ϵ_m	ξ_m	σ	ω
LDA	3.96	0.88	0.70	0.93
PBE	2.58	0.90	0.75	0.97
BLYP	0.11	1.00	0.93	0.97
BPW91	1.83	0.91	0.78	0.97
PBE0	2.05	0.93	0.78	0.98
B3LYP	0.19	1.02	0.92	0.97
MP2 (AE)	0.69 (0.18)	1.06 (-0.03)	0.89	0.96
RSH+MP2 (AE)	0.74 (0.07)	1.02 (-0.01)	0.87	0.92
MP2 (FC)	0.64 (0.03)	1.07 (-0.01)	0.90	0.98
RSH+MP2 (FC)	0.69 (0.06)	1.03 (-0.01)	0.87	0.93

TAB. 4.9 – Paramètres réduits pour les courbes de dissociation Mg_2 dans la base cc-pCVTZ, avec les valeurs de référence prises de la référence [58] : $U_{\text{ref}}=424 \text{ cm}^{-1}$, $R_{\text{ref}}=7.35 \text{ a}_0$, $\omega_{\text{ref}}=51.1 \text{ cm}^{-1}$, et $\sigma_{\text{ref}} = 0.83$. Les corrections BSSE significatives sont données entre parenthèses.

Une nouvelle fois les calculs RSH+MP2 améliorent quasiment tous les paramètres servant à la description des potentiels d'interaction, non seulement en comparaison des calculs en fonctionnelles habituelles

mais aussi au niveau MP2. La distance d'équilibre obtenue en RSH+MP2 est proche à 2% de la valeur de référence en comparaison de la surestimation de 6% de la valeur par MP2 en tout-électron. Nous observons aussi les bienfaits de l'inclusion des corrélations du type coeur-valence dans le schéma RSH+MP2, pour ce cas particulier, avec une énergie de dissociation donnée à 74% de la valeur expérimentale. Le résultat de l'approche RSH+MP2 reste cependant assez loin des valeurs fournies par des calculs *ab initio* de plus haut niveau. Encore une fois l'inclusion d'excitations d'ordre élevé, comme dans le calcul CCSD(T) de Stoll et collaborateurs [52], semble d'une absolue nécessité pour espérer décrire d'une manière plus adéquate les corrélations électroniques de longue portée de ce type de système.

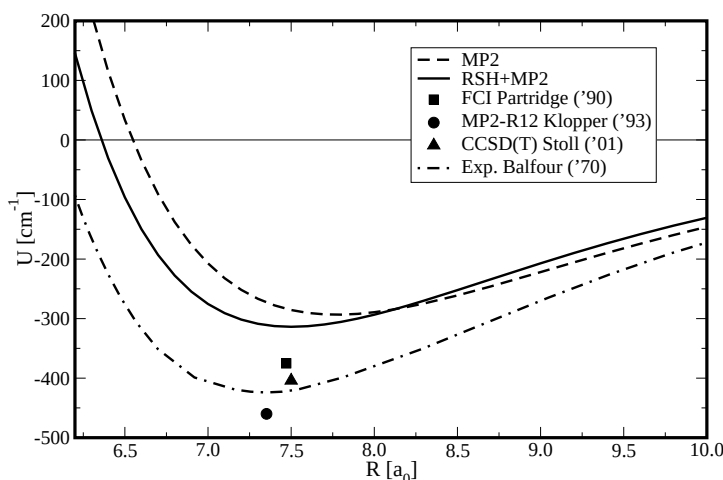


FIG. 4.5 – Courbes de dissociation de Mg_2 dans la base cc-pCVTZ, pour les méthodes MP2 et RSH+MP2 après correction de la BSSE.

4.3.3 Ca_2

Finalement, nos tentatives de description du système Ca_2 sont reportées dans cette dernière partie, par les fonctionnelles usuelles ainsi que MP2 et RSH+MP2 dans la base cc-pV5Z de Dunning [65]. Ce système n'a été que très peu étudié jusqu'à présent, aussi bien au niveau DFT [43] que par des méthodes par fonction d'onde précises [48]. La compilation des paramètres réduits des courbes d'interaction obtenues dans les différentes approches, est donnée dans le tableau 4.10. Nous distinguons d'abord deux groupes de fonctionnelles suivant leurs comportements. Deux d'entre elles BLYP et B3LYP, sous-estiment l'énergie de dissociation de plus de 20 et 39% respectivement, valeurs nettement moins dramatiques que dans le dimère de magnésium. Les autres fonctionnelles surestiment largement cette même énergie de cohésion, par le biais d'une surestimation trop grande de la contribution attractive d'échange. Cependant, la distance d'équilibre reste tout à fait acceptable pour l'ensemble des fonctionnelles testées, avec une erreur d'au maximum de 4%.

A la différence des gaz rares [62], il semble que ces systèmes constitués d'alcalino-terreux soient sensibles à l'influence du choix de la fonctionnelle de corrélation. Par exemple, il n'existe que peu de différence entre une courbe d'interaction entre deux atomes de néon produite d'une part par la fonctionnelle BLYP et d'autre part par BPW91. Dans le cas de Ca_2 (mais aussi Mg_2 et dans une moindre mesure pour Be_2), en remplaçant la fonctionnelle de corrélation LYP par PW91, nous observons un changement significatif du comportement du potentiel d'interaction, passant de courbes peu liantes à une large surestimation de l'énergie de dissociation en même temps qu'une diminution de la valeur de σ , traduisant un caractère moins répulsif de la courbe. Nous sommes tenté d'interpréter cette constatation en pensant que dans une certaine mesure, la fonctionnelle de corrélation PW91 est capable de rendre compte des fortes corrélations statiques existantes dans les atomes, avec cependant une surestimation de ces effets,

Méthode	ϵ_m	ξ_m	σ	ω
LDA	2.62	1.00	0.76	0.91
PBE	2.01	0.96	0.79	0.77
BLYP	0.79	0.98	0.86	0.76
BPW91	1.74	0.96	0.80	0.77
PBE0	1.55	0.98	0.82	0.78
B3LYP	0.61	1.01	0.88	0.56
MP2	0.78 (0.01)	1.06 (0.00)	0.90	1.00
RSH+MP2	0.84 (0.01)	1.02 (0.00)	0.87	0.95

TAB. 4.10 – Paramètres réduits pour les courbes de dissociation Ca_2 dans la base cc-pV5Z dans l'approche en coeur gelé, avec les valeurs de référence prises de la référence [59] : $U_{\text{ref}}=1102 \text{ cm}^{-1}$, $R_{\text{ref}}=8.09 a_0$, $\omega_{\text{ref}}=63.7 \text{ cm}^{-1}$, et $\sigma_{\text{ref}} = 0.85$. Les corrections BSSE significatives sont données entre parenthèses.

totalemt absents dans la description par la fonctionnelle LYP.

Dans la figure 4.6, les potentiels d'interaction MP2 et RSH+MP2 complets sont représentés, en comparaison de calcul MP4 en un point de Kaplan et co-auteurs [48] et surtout en comparaison de la courbe reconstruite à partir de données spectroscopiques. En donnant une distance d'équilibre plus proche de la valeur expérimentale, et surtout en produisant une profondeur de puits plus en accord avec la valeur expérimentale que MP2, le schéma RSH+MP2 représente une solution économique et relativement précise pour la description de la courbe de dissociation de Ca_2 . L'amélioration de la description de la zone des courtes distances peut être principalement attribuée à l'utilisation de la fonctionnelle de la densité dans la zone de courte portée. L'ajout par le traitement perturbatif de second ordre de la corrélation de longue portée assure le comportement qualitativement correct en C_6/R^6 .

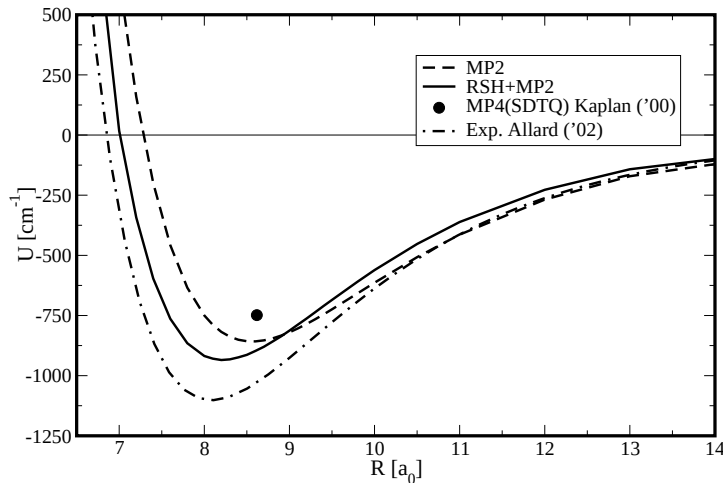


FIG. 4.6 – Courbes de dissociation de Ca_2 dans la base cc-pV5Z, pour les méthodes MP2 et RSH+MP2 après correction de la BSSE.

Il est possible de faire un parallèle avec les résultats obtenus sur les dimères de gaz rares, pour lesquels le schéma RSH+MP2 s'est montré à son avantage, en particulier pour les systèmes les plus lourds. L'amélioration des résultats en augmentant la taille du système est un fait constaté sur l'ensemble des tests menés lors de ce travail, laissant ainsi la porte ouverte à des applications moléculaires de taille plus réaliste. Profitant, de plus, de la faible sensibilité, à la base et une erreur de superposition de base réduite, la méthode RSH+MP2 semble donc être une alternative économique aux traitements de systèmes faiblement liés.

En résumé, nous avons vu que le schéma de calcul RSH+MP2 est capable de rendre compte des effets de dispersion dans les systèmes faiblement liés tels que les dimères de gaz rares ainsi que ceux constitués d'alcalino-terreux, en améliorant considérablement les résultats produits par les fonctionnelles de la densité standards. La précision des résultats est due à la combinaison d'une fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée associée d'une part à un échange de longue portée de type HF, et d'autre part par le traitement au second ordre des corrélations électroniques de longue portée. Néanmoins les limitations d'un tel traitement sont clairement identifiables, à la vue des résultats concernant les cas Be_2 , Mg_2 et Ca_2 , pour lesquels, il serait nécessaire de disposer d'un traitement de la quasi-dégénérescence apparaissant dans ces systèmes. Seule une approche en CI+DFT serait alors en mesure de traiter ce problème quantitativement mais le problème de "size-consistence" devrait alors être pris en compte, ce qui reste encore difficilement réalisable aujourd'hui. Toutefois, le schéma RSH+MP2 reste une alternative intéressante à un coût computationnel relativement faible.

Finalement, nous pouvons revenir sur la liste de voeux formulés à la fin du second chapitre et y répondre point par point :

- le schéma RSH+MP2 n'a pas besoin de définition intrinsèque en sous-système, l'énergie totale peut être calculée directement,
- les caractères "size-consistent" et "size-extensive" sont assurés par la construction même du schéma, d'une part par le caractère DFT (size-consistent) combiné d'autre part à la correction MP2 (size-extensive),
- les tests effectués en RSHX tendent à prouver que la physique nécessaire à une bonne description de la liaison chimique est présente dans ce schéma, même s'il existe une différence dans la nature de la corrélation de longue portée entre les deux schémas,
- l'expression de l'énergie ne dépend pas directement de la distance entre les parties interagissantes, il n'y a donc pas de fonctions de "damping" à appliquer,
- la vérification qui consiste à prouver que l'origine d'un minimum dans une courbe d'interaction est bien la corrélation a été faite
- les deux derniers points sont par nature vérifiés.

Bibliographie

- [1] A. Savin and H.-J. Flad, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 327 (1995).
- [2] A. Savin, On degeneracy, near-degeneracy and density functional theory, in *Recent developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, edited by J. M. Seminario, page 327, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [3] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner, and A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).
- [4] A. Savin, F. Colonna, and R. Pollet, *Int. J. Quantum Chem.* **93**, 166 (2003).
- [5] J. K. Pedersen and H. J. A. Jensen, to appear in *J. Chem. Phys.*, 2005.
- [6] J. Toulouse, F. Colonna, and A. Savin, *Phys. Rev. A* **70**, 062505 (2004).
- [7] W. Kohn, Y. Meir, and D. E. Markarov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4153 (1998).
- [8] M. Kamiya, T. Tsuneda, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **117**, 6010 (2002).
- [9] T. Sato, T. Tsuneda, and K. Hirao, *Mol. Phys.* **103**, 1151 (2005).
- [10] W. Yang, *J. Chem. Phys.* **109**, 10107 (1998).
- [11] R. Baer and D. Neuhauser, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 043002 (2005).
- [12] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979).
- [13] J. Toulouse, *Extension multidéterminante de la méthode Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité par décomposition de l'interaction électronique en contributions de longue portée et de courte portée*, Thèse de doctorat, Université P. & M. Curie Paris VI, 2005.
- [14] R. Pollet, A. Savin, T. Leininger, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **116**, 1250 (2002).
- [15] E. Goll, H.-J. Werner, and H. Stoll, private communication, 2005.
- [16] G. A. Korn and T. M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1968, Second edition.
- [17] J. Toulouse, F. Colonna, and A. Savin, *J. Chem. Phys.* **122**, 014110 (2005).
- [18] J. G. Ángyán and P. R. Surján, *Phys. Rev. A* **44**, 2188 (1991).
- [19] J. G. Ángyán, *Int. J. Quantum Chem.* **47**, 469 (1993).
- [20] X. Gonze, *Phys. Rev. A* **52**, 1096 (1995).
- [21] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*, Mc Graw-Hill Inc, 1989, First edition rev.
- [22] M. Schütz, G. Hetzer, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **111**, 5691 (1999).
- [23] G. Hetzer, M. Schütz, H. Stoll, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **113**, 9443 (2000).
- [24] M. Sierka, A. Hogeckamp, and R. Alhrichs, *J. Chem. Phys.* **118**, 9136 (2003).
- [25] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [26] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [27] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994).
- [28] A. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **110**, 7667 (1999).
- [29] S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 535 (1970).
- [30] T. H. Tang and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **118**, 4976 (2003).
- [31] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639 (1997).
- [32] P. Knowles, M. Schütz, and H.-J. Werner, Ab initio methods for electron correlation in molecules, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, edited by J. Grotendorst, page 69, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, Berlin Heidelberg, 2000, Proceedings, Second Edition.

- [33] A. Kumar and W. J. Meath, *Mol. Phys.* **54**, 823 (1985).
- [34] A. D. Buckingham, P. W. Fowler, and J. M. Hutson, *Chem. Rev.* **88**, 963 (1988).
- [35] P. Hobza, H. L. Selzle, and E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **100**, 18790 (1996).
- [36] R. L. Jaffe and G. D. Smith, *J. Chem. Phys.* **105**, 2780 (1996).
- [37] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Matsumara, M. Mikami, and K. Tanabe, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 547 (2000).
- [38] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, and C. D. Sherill, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10887 (2002).
- [39] A. Görling, H. H. Heinze, and M. Levy, *J. Mol. Struc. (Theochem)* **501**, 271 (2000).
- [40] J. Tao and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **122**, 114102 (2005).
- [41] H. Katori, T. Ido, Y. Isoya, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1116 (1999).
- [42] J. S. Lee, *Phys. Rev. A* **68**, 043201 (2003).
- [43] J. W. Mirick, C. H. Chien, and E. Blaisten-Barojas, *Phys. Rev. A* **63**, 023202 (2001).
- [44] B. Bussery-Honvault, J.-M. Launay, and R. Moszynski, *Phys. Rev. A* **68**, 032718 (2003).
- [45] C. W. Murray, N. C. Handy, and R. D. Amos, *J. Chem. Phys.* **98**, 7145 (1993).
- [46] S. Srinivas and J. Jellinek, *J. Chem. Phys.* **121**, 7243 (2004).
- [47] W. Klopper and J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **99**, 5267 (1993).
- [48] I. G. Kaplan, S. Roszak, and J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* **113**, 6245 (2000).
- [49] L. Füsti-Molnár and P. G. Szalay, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 400 (1996).
- [50] J. Störck and W. Meyer, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 421 (1996).
- [51] R. J. Gdanitz, *Chem. Phys. Lett.* **312**, 578 (1999).
- [52] E. Czuchaj, M. Krośnicki, and H. Stoll, *Theor. Chem. Acc.* **107**, 27 (2001).
- [53] I. Røeggen and L. Veseth, *Int. J. Quantum Chem.* **101**, 201 (2005).
- [54] H. Partridge et al., *J. Chem. Phys.* **92**, 5377 (1990).
- [55] J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **303**, 399 (1999).
- [56] V. E. Bondibey, *Chem. Phys. Lett.* **109**, 436 (1984).
- [57] G. A. Petersson and W. A. Shirley, *Chem. Phys. Lett.* **160**, 494 (1989).
- [58] W. J. Balfour and A. E. Douglas, *Can. J. Phys.* **48**, 901 (1970).
- [59] O. Allard, A. P. H. Knöckel, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **66**, 042503 (2002).
- [60] V. F. Lotrich, R. J. Bartlett, and I. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **405**, 43 (2005).
- [61] M. K. Beyer, L. A. Kaledin, A. L. Kaledin, M. C. Heaven, and V. E. Bondybey, *Chem. Phys.* **262**, 15 (2000).
- [62] Y. Zhang, W. Pan, and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **107**, 7921 (1997).
- [63] R. J. Bartlett, I. Grabowski, S. Hirata, and S. Ivanov, *J. Chem. Phys.* **122**, 034104 (2005).
- [64] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- [65] J. Koput and K. Peterson, *J. Phys. Chem. A* **106**, 9595 (2002).

Chapitre 5

Application du schéma RSH+MP2 aux solides

La modélisation d'un système périodique à trois dimensions, dont la cohésion est en grande partie assurée par des forces de dispersion, (voir les chapitres 1 et 2 pour les exemples), reste encore très peu développée, et les trop rares calculs traitant de ce problème ne sont pour l'heure que des approches itératives basées sur des calculs en clusters [1, 2, 3] à l'aide de méthodes de fonction d'onde (CCSD(T) et SAPT). Plus récemment une implémentation [4, 5] de la méthode MP2 locale [6, 7, 8, 9] est apparue utilisant des orbitales localisées. En principe, il serait possible de tirer profit de la linéarité du traitement local de la corrélation associé à cette méthode au niveau moléculaire, ce qui autorise le calcul sur de très grandes molécules [10, 11, 12, 13], en particulier si elle est combinée à une séparation de portée de l'interaction électronique [14]. L'étude de systèmes unidimensionnels ne pose aucun problème [15, 16, 17] pour une implémentation locale ou complète, mais les applications sur de vrais solides à trois dimensions manquent encore.

L'implémentation d'un MP2-local dans le programme CRYSTAL, basée sur la méthode Hartree-Fock périodique dans une base de fonctions gaussiennes, fait appel aux fonctions de Wannier. Les différences fondamentales apparaissant dans les implémentations de l'approche MP2 locale sont principalement d'ordre pratique et concernent la construction ainsi que l'orthogonalisation entre les sous-espaces des orbitales occupées et virtuelles, comme discuté par Pisani *et al.* [5]. Les résultats préliminaires obtenus dans ce travail laissent à penser qu'il reste des problèmes à régler au niveau de la convergence des calculs, notamment aux problèmes de critères d'arrêts du calcul de la corrélation, mais aussi aux problèmes liés à la qualité de la base qui joue un rôle direct sur la précision des calculs, et enfin sur la construction même des orbitales virtuelles.

Notre schéma RSH+MP2 implémenté dans VASP, peut alors servir d'alternative intéressante à une implémentation directe d'un calcul MP2. Au niveau moléculaire, nous avons vu que les résultats RSH+MP2 sont toujours de qualité au moins égale aux calculs MP2. Nous pouvons alors imaginer que la construction RSH+MP2 en conditions périodiques rende compte des effets de corrélation électronique pour un coût computationnel plus raisonnable. En effet, un des problèmes majeurs rencontrés par toutes les méthodes à base de fonctions d'onde est la description du "point de coalescence" de la fonction d'onde [18] apparaissant entre deux électrons. Toutes ces méthodes de fonctions d'onde corrélées s'attachent donc à améliorer la description à faible distance du trou de Coulomb, et plus la méthode est lourde, meilleure est en principe la description de ce trou. Autrement dit, dans l'image simpliste qui consiste à voir deux électrons en interaction chercher à fuir indépendamment du potentiel, et creuser un trou autour d'eux pour éviter d'autres électrons, nous comprenons l'intérêt de traiter par séparation de portée l'interaction [19] électron-électron. Cela permet de modéliser à moindre coût ce qu'il est difficile d'obtenir par une approche en fonction d'onde, c'est-à-dire le trou de Coulomb. Même s'il existe des arguments [20] qui tendent à prouver que la description du point de coalescence n'est pas le facteur limitant de la convergence d'un calcul en interaction de configuration, il est clair que par un traitement DFT des interactions de courte portée, on s'affranchit d'une grande partie de ce problème, la modélisation du trou de Cou-

lomb à courte distance étant calquée sur le modèle physique du gaz homogène d'électrons. Après une présentation de l'implémentation du schéma RSH+MP2 dans le formalisme PAW, des résultats préliminaires obtenus sur des solides de gaz rares seront présentés afin d'appuyer les arguments en faveur du bien-fondé de l'approche RSH+MP2 comme alternative à une implémentation pure de la méthode MP2, et son application à des systèmes périodiques non-conducteurs.

5.1 RSH+MP2 dans le formalisme PAW

En effectuant, d'une part un petit retour sur les expressions données dans la partie du second chapitre qui présente de manière succincte le formalisme PAW, et d'autre part en se basant sur les explications fournies dans l'article de J. Paier *et al.* [21] quant à l'implémentation du terme d'échange Hartree-Fock dans VASP, nous sommes en mesure de développer le formalisme utilisé dans notre implémentation restreinte de la correction MP2 de longue portée.

5.1.1 Equation RSH

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le calcul RSH requiert la connaissance de l'énergie associée au terme d'échange HF de longue portée, $E_x^{lr,\mu,\text{HF}} = \langle \Phi^\mu | \hat{V}_x^{lr,\mu,\text{HF}}[\Phi^\mu] | \Phi^\mu \rangle$. En négligeant pour le moment la sommation dans la zone de Brillouin, cette quantité s'écrit (cf. équation (2.15)), en terme d'une double somme sur les orbitales occupées

$$E_x^{lr,\mu,\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_i f_j K_{ijji}^{lr,\mu}, \quad (5.1)$$

avec les intégrales d'échange $K_{ijji}^{lr,\mu}$ définies par :

$$K_{ijji}^{lr,\mu} = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_1) \text{erf}(\mu|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi_j(\vec{r}_2) \psi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (5.2)$$

$$= \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{n_{ij}(\vec{r}_1) \text{erf}(\mu|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) n_{ij}^*(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (5.3)$$

Pour que l'évaluation de cette énergie relative aux différentes contributions des densités $n_{ab}(\vec{r})$ soit possible, autrement dit pour que les composantes relatives aux densités de recouvrement développées sur la base des ondes planes et à l'intérieur des sphères PAW n'interfèrent pas, la densité de recouvrement doit être décomposée selon :

$$\begin{aligned} n_{ab}(\vec{r}) &= \langle \Psi_a | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_b \rangle \\ &= [\tilde{n}_{ab}(\vec{r}) + \check{n}_{ab}(\vec{r})] + n_{ab}^1(\vec{r}) - [\tilde{n}_{ab}^1(\vec{r}) + \check{n}_{ab}^1(\vec{r})], \end{aligned} \quad (5.4)$$

où la charge de compensation $\check{n}_{ab}(\vec{r})$ a été ajoutée puis soustraite, directement reprise de l'équation (2.90), où $\tilde{n}_{ab}(\vec{r})$ est la pseudo-charge développée sur la base des ondes planes, $n_{ab}^1(\vec{r})$ la charge tout-électron sur la grille radiale et $\tilde{n}_{ab}^1(\vec{r})$ la pseudo-charge développée sur la grille radiale. En utilisant le raccourci de notation suivant :

$$\{n_{ab}\} \{n_{ab}\} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{n_{ab}(\vec{r}_1) \text{erf}(\mu|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) n_{ab}^*(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (5.5)$$

il vient alors, en laissant de côté les indices ab :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2}\{n\}\{n\} &= \frac{1}{2}\{(\tilde{n} + \check{n} + [n^1 - (\tilde{n}^1 + \check{n}^1)])\}\{(\tilde{n} + \check{n} + [n^1 - (\tilde{n}^1 + \check{n}^1)])\} \\
 &= \frac{1}{2}\{\tilde{n} + \check{n}\}\{\tilde{n} + \check{n}\} + \frac{1}{2}\{\tilde{n} + \check{n}\}\{n^1 - (\tilde{n}^1 + \check{n}^1)\} + \frac{1}{2}\{n^1 - (\tilde{n}^1 + \check{n}^1)\}\{\tilde{n} + \check{n}\} \\
 &\quad + \frac{1}{2}\{n^1 - (\tilde{n}^1 + \check{n}^1)\}\{n^1 - (\tilde{n}^1 + \check{n}^1)\}.
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

Du fait de la symétrie du noyau d'interaction, le second et le troisième terme sont identiques, faisant disparaître le facteur $1/2$. Nous comprenons bien que ce terme est problématique car il implique des quantités développées sur la base des ondes planes ($\tilde{n}$) ainsi qu'une quantité calculée sur la grille radiale des sphères PAW, $n^1 - (\tilde{n}^1 + \check{n}^1)$. Cependant de la même manière que pour le calcul de l'énergie de Hartree du système, nous allons adopter l'approximation faite par Blöchl [22] pour simplifier l'expression précédente. Dans la mesure où le potentiel généré par la densité $n^1 - (\tilde{n}^1 + \check{n}^1)$ est nul en dehors de la sphère (voir le paragraphe 2.4.2), il est possible de remplacer $\tilde{n}$ du second terme par sa quantité correspondante mono-centrique $\tilde{n}^1$. Nous obtenons ainsi l'expression de l'énergie d'échange suivante :

$$E_x^{lr,\mu,\text{HF}} = \tilde{E}_x^{lr,\mu,\text{HF}} + E_x^{1,lr,\mu,\text{HF}} - \tilde{E}_x^{1,lr,\mu,\text{HF}}, \tag{5.7}$$

$$\tilde{E}_x^{lr,\mu,\text{HF}} = \frac{1}{4} \sum_{ij} f_i f_j \{\tilde{n}_{ij} + \check{n}_{ij}\} \{\tilde{n}_{ij} + \check{n}_{ij}\}, \tag{5.8}$$

$$E_x^{1,lr,\mu,\text{HF}} = \frac{1}{4} \sum_{ij} f_i f_j \{n_{ab}^1\} \{n_{ab}^1\}, \tag{5.9}$$

$$\tilde{E}_x^{1,lr,\mu,\text{HF}} = \frac{1}{4} \sum_{ij} f_i f_j \{\tilde{n}_{ij}^1 + \check{n}_{ij}^1\} \{\tilde{n}_{ij}^1 + \check{n}_{ij}^1\}, \tag{5.10}$$

donnant l'énergie totale en fonction des trois composantes provenant des pseudo-orbitales $\tilde{E}_x^{lr,\mu,\text{HF}}$ (contribution ondes planes), des orbitales tout-électron $E_x^{1,lr,\mu,\text{HF}}$ (grille radiale à l'intérieur des sphères), et enfin des pseudo-orbitales sur la grille radiale $\tilde{E}_x^{1,lr,\mu,\text{HF}}$.

Les détails concernant le calcul de chacune des composantes sont proposés dans l'article de référence de l'implémentation du terme d'échange Hartree-Fock dans VASP [21], et ne présente que peu d'intérêt pour la suite. Deux points méritent pourtant un peu d'attention. D'une part, la contribution longue portée des ondes planes (pseudo-orbitales) ne présentent aucune difficulté, comme nous l'avons déjà constaté dans le chapitre 3 : seule une modification au niveau du noyau de l'interaction doit être effectuée dans le calcul du potentiel, occasionnée dans l'espace réciproque par le passage à la fonction $\text{erf}(\mu r)/r$. Le second point vise la séparation de portée à l'intérieur des sphères. En effet, dans la zone PAW, l'évaluation des contributions est faite par l'intermédiaire d'une intégration angulaire grâce à un développement multipolaire bien connu dans le cas de la pleine interaction. L'opérateur habituel de l'interaction de Coulomb $T(R, r, \gamma)$ se développe sous la forme proposée par Legendre avec un terme d'ordre n :

$$\tilde{T}^n(R, r, \gamma) = \sum_l^n \mathcal{G}_l(R, r) P_l(\cos \gamma), \tag{5.11}$$

où $\mathcal{G}_l(R, r) = \frac{r_{<}^l}{R^{l+1}}$. Cependant pour un noyau de la forme :

$$S_\mu(R, r, \gamma) = \frac{\text{erfc}\left(\mu \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos \gamma}\right)}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos \gamma}}, \tag{5.12}$$

même s'il est possible d'obtenir aussi un développement de Legendre [23, 24] de la forme suivante :

$$\tilde{S}_\mu^n(R, r, \gamma) = \sum_l^n \mathcal{F}_l(R, r, \mu) P_l(\cos \gamma), \quad (5.13)$$

les fonctions analytiques $\mathcal{F}_l(R, r, \mu)$ obtenues sont trop instables numériquement pour être utilisées directement. Il a donc été nécessaire de redériver des formes approchées pouvant être plus facilement implémentées [25]. Le développement radial utilisé dans VASP ne considère que les trois premiers ordres, et les tests effectués montrent que les effets de ce changement sont finalement très faibles. De plus, bien qu'en principe nous devrions apporter des modifications à la charge de compensation, car le potentiel à l'extérieur de la sphère est évidemment modifié à son tour, du fait de la complexité des relations que la charge de compensation devraient satisfaire, il a été décidé de ne pas y toucher, au regard des variations très faibles constatées lors du changement de noyau sur le potentiel [25]. En conséquence, la contribution à l'énergie d'échange HF de longue portée $\tilde{E}_x^{1,lr,\mu,\text{HF}}$ est approchée par $\tilde{E}_x^{1,\text{HF}}$ dans l'équation (5.7).

En conclusion de cette partie, il faut signaler qu'en principe, le fait d'utiliser un nouveau type de fonctionnelle induit nécessairement la reconstruction des données PAW. Toutefois il a été convenu, comme pour les calculs HF purs, qu'un "pseudo potentiel" PAW construit avec la fonctionnelle d'échange-corrélation LDA serait utilisé. Un argument en faveur de ce choix réside principalement dans le fait que la valence joue le rôle fondamental dans la description de solides standards, la partie de coeur n'ayant que peu d'importance.

5.1.2 Correction de second ordre

L'expression de la correction de second ordre, dérivée dans le chapitre précédent, implique le calcul d'intégrales du type $K_{ia,jb}^{lr,\mu}$ avec les orbitales (i, j) et (a, b) occupées et virtuelles respectivement. Le passage à un système périodique amène aussi à intégrer les contributions de chaque point- k de l'espace réciproque dans la première zone de Brillouin, nous obtenons ainsi l'expression suivante, qui n'est que la généralisation de l'équation (4.26) [15, 26] :

$$E^{\mu,(2)} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4}^{\text{BZ}} \sum_{i,j}^{\text{occ.}} \sum_{a,b}^{\text{virt.}} f_i f_j (1 - f_a)(1 - f_b) \left(2|K_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{lr,\mu}|^2 - K_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{lr,\mu} K_{i_{\vec{k}_1} b_{\vec{k}_4} j_{\vec{k}_3} a_{\vec{k}_2}}^{lr,\mu} \right) \times \Delta_{ijab}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4), \quad (5.14)$$

avec :

$$\Delta_{ijab}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) = \left(\epsilon_{i_{\vec{k}_1}} + \epsilon_{j_{\vec{k}_3}} - \epsilon_{a_{\vec{k}_2}} - \epsilon_{b_{\vec{k}_4}} \right)^{-1}. \quad (5.15)$$

L'indice de sommation $\vec{k}_n$ ne reflète que la discrétisation de l'espace réciproque afin d'effectuer une somme finie de terme associée à chaque point de cet espace dual. Ainsi $\epsilon_{i_{\vec{k}_1}}$ signifie que la valeur propre associée à l'orbitale occupée $|\Psi_i\rangle$ doit être prise au point $\vec{k}_1$ de la zone de Brillouin.

En utilisant le raccourci de notation défini par l'équation (5.5), il reste donc à évaluer des intégrales de la forme :

$$K_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{lr,\mu} = \frac{1}{2} \{n_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2}}\} \{n_{j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}\}. \quad (5.16)$$

Le parallèle avec les calculs associés aux termes d'échange est évident, la même décomposition des densités de recouvrement est à envisager afin d'éviter les problèmes de double comptage et d'interférences, cf. l'équation (5.4), pour évaluer l'énergie de corrélation de longue portée dans ce formalisme. On obtient

au final les formes suivantes :

$$K_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{lr,\mu} = \tilde{K}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{lr,\mu} + K_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{1,lr,\mu} - \tilde{K}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{1,lr,\mu} \quad (5.17)$$

$$\tilde{K}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{lr,\mu} = \frac{1}{2} \{ \tilde{n}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2}} + \tilde{n}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2}} \} \{ \tilde{n}_{j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}} + \tilde{n}_{j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}} \} \quad (5.18)$$

$$K_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{1,lr,\mu} = \frac{1}{2} \{ n_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2}}^1 \} \{ n_{j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^1 \} \quad (5.19)$$

$$\tilde{K}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{1,lr,\mu} = \frac{1}{2} \{ \tilde{n}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2}}^1 + \tilde{n}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2}}^1 \} \{ \tilde{n}_{j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^1 + \tilde{n}_{j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^1 \}. \quad (5.20)$$

Cependant, dans l'implémentation actuelle du schéma RSH+MP2, une approximation assez grossière a été effectuée : toutes les contributions à l'intérieur des sphères ont été négligées. Ainsi, les composantes $K^{1,lr,\mu}$ et $\tilde{K}^{1,lr,\mu}$ ont purement été supprimées de l'évaluation de l'énergie de corrélation. D'abord cela est réalisé dans un aspect simplement pratique, la mise en place d'un tel calcul requiert des modifications importantes qui n'ont pas encore été menées à bien, notamment car les fonctions radiales excitées ne sont pas disponibles. D'autre part, on peut y voir une sorte d'approximation en coeur gelé, les électrons de coeur ne rentrant pas en compte dans l'évaluation de l'énergie. En un certain sens, on néglige aussi les corrélations électroniques de longue portée du type coeur-coeur et coeur-valence. Dans cette optique on a vu que lorsque des différences d'énergie sont en jeu, le fait de ne pas inclure les orbitales de coeur dans l'ensemble des orbitales occupées pour l'évaluation des énergies de corrélation n'a qu'assez peu d'importance au niveau RSH+MP2, cf. paragraphe 4.3.1.

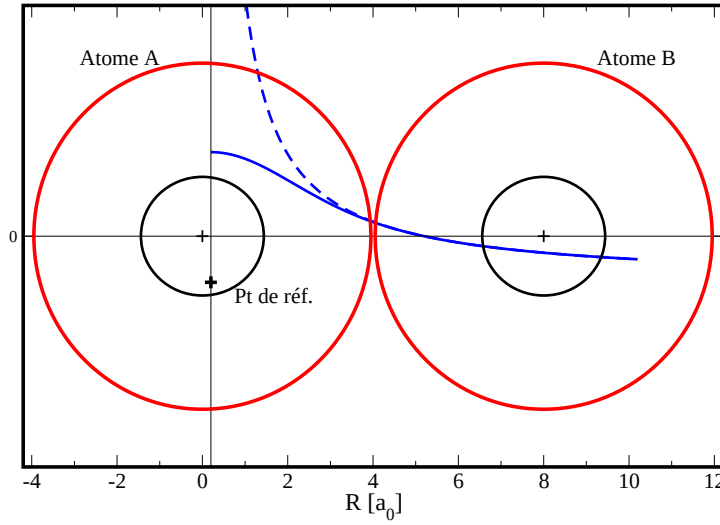


FIG. 5.1 – Effet de la séparation de portée dans le formalisme PAW.

Une autre manière de voir le problème est présentée dans la figure 5.1. Schématiquement, en prenant un point à l'intérieur d'une sphère PAW pour un couple d'atomes en interaction, à la densité qui lui est associée, nous pouvons aussi représenter le noyau d'interaction correspondant. En pleine interaction, à l'intérieur des sphères ce noyau possède des grandes valeurs, ce qui implique assez logiquement des contributions assez fortes entre orbitales de coeur, mais lorsqu'il est remplacé par un noyau de longue portée avec un paramètre de séparation correctement choisi, cette contribution est totalement écrantée. En dehors de la sphère c'est la contribution onde-planes qui prend alors le relais. Les valeurs numériques utilisées sont en accord avec cette description : en effet, si nous prenons une valeur de $\mu=0.5 a_0^{-1}$ comme c'est le cas dans la figure 5.1, nous constatons que le noyau d'interaction modifiée reste petit devant le noyau de pleine interaction jusqu'à $2 a_0$ approximativement, alors que le rayon de coupure de la sphère PAW est de l'ordre du bohr. Cette vision schématique apporte ainsi une justification simple quant au fait de négliger la partie "on-site" de la corrélation de longue portée, seule la contribution de la zone

ondes-planes sera donc retenue et développée plus précisément dans la suite.

Explicitons plus en détail le calcul de $\tilde{K}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{lr, \mu}$, en développant sur la base des ondes planes les orbitales occupées aussi bien que les virtuelles, selon l'expression suivante, simple rappel de l'équation (3.8) :

$$\langle \vec{r} | \psi_{n, \vec{k}} \rangle = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{n, \vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}, \quad (5.21)$$

il vient :

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{lr, \mu} &= \frac{1}{2\Omega^2} \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3, \vec{G}_4} C_{i, \vec{k}_1}^*(\vec{G}_1) C_{a, \vec{k}_2}(\vec{G}_2) C_{j, \vec{k}_3}^*(\vec{G}_3) C_{b, \vec{k}_4}(\vec{G}_4) \\ &\int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{i(-\vec{k}_1 - \vec{G}_1 + \vec{k}_2 + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}_1} \frac{\text{erf}(\mu |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} e^{i(-\vec{k}_3 - \vec{G}_3 + \vec{k}_4 + \vec{G}_4) \cdot \vec{r}_2}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Par le changement de variables, $\vec{r} = \vec{r}_2$ et $\vec{u} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, nous pouvons réécrire l'expression précédente comme :

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{lr, \mu} &= \frac{1}{2\Omega^2} \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3, \vec{G}_4} C_{i, \vec{k}_1}^*(\vec{G}_1) C_{a, \vec{k}_2}(\vec{G}_2) C_{j, \vec{k}_3}^*(\vec{G}_3) C_{b, \vec{k}_4}(\vec{G}_4) \\ &\times \int d\vec{r} e^{i(-\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 + \vec{k}_4) \cdot \vec{r}} e^{i(-\vec{G}_1 + \vec{G}_2 - \vec{G}_3 + \vec{G}_4) \cdot \vec{r}} \\ &\times \int d\vec{u} \frac{\text{erf}(\mu |\vec{u}|)}{|\vec{u}|} e^{i(-\vec{k}_1 - \vec{G}_1 + \vec{k}_2 + \vec{G}_2) \cdot \vec{u}}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

La dernière intégrale est la transformée de Fourier du noyau d'interaction modifiée, ce qui amène à l'expression :

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{lr, \mu} &= \frac{2\pi}{\Omega^2} \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3, \vec{G}_4} C_{i, \vec{k}_1}^*(\vec{G}_1) C_{a, \vec{k}_2}(\vec{G}_2) C_{j, \vec{k}_3}^*(\vec{G}_3) C_{b, \vec{k}_4}(\vec{G}_4) \\ &\frac{e^{-|\vec{k}_1 + \vec{G}_1 - \vec{k}_2 - \vec{G}_2|^2 / (4\mu^2)}}{|\vec{k}_1 - \vec{G}_1 + \vec{k}_2 + \vec{G}_2|^2} \\ &\times \int d\vec{r} e^{i(-\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 + \vec{k}_4) \cdot \vec{r}} e^{i(-\vec{G}_1 + \vec{G}_2 - \vec{G}_3 + \vec{G}_4) \cdot \vec{r}}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

L'intégration sur le vecteur $\vec{r}$ amène une simplification dans la sommation sur les vecteurs $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4$, car pour certaines combinaisons de ces vecteurs, nous retrouvons un vecteur du réseau réciproque. En imposant aux vecteurs $\vec{k}_i$ d'être dans la première zone de Brillouin, la conservation des moments nous impose le fait qu'il n'existe qu'un seul $\vec{k}_4$ capable de donner un résultat non-nul à cette sommation pour des $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$ quelconques. La sommation sur les indices $\vec{k}_i$ se simplifie alors, pour n'en garder que trois indices, car $\vec{k}_3$ est déterminé par la conservation du moment cinétique :

$$\vec{k}_3 = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_4. \quad (5.25)$$

Nous obtenons ainsi l'expression de l'énergie de corrélation de longue portée au second ordre de la contribution ondes planes par la formule suivante :

$$\begin{aligned} E^{\mu, (2)} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_4 \\ \vec{k}_3 = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_4}}^{\text{BZ}} \sum_{i, j} \sum_{a, b} f_i f_j (1 - f_a) (1 - f_b) \\ &\left(2 |\tilde{K}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{lr, \mu}|^2 - \tilde{K}_{i_{\vec{k}_1} a_{\vec{k}_2} j_{\vec{k}_3} b_{\vec{k}_4}}^{lr, \mu} \tilde{K}_{i_{\vec{k}_1} b_{\vec{k}_4} j_{\vec{k}_3} a_{\vec{k}_2}}^{lr, \mu} \right) \times \Delta_{ijab}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4), \end{aligned} \quad (5.26)$$

Ainsi dans une base en ondes planes, la manière de procéder au calcul d'une correction MP2 est la suivante : après l'obtention d'orbitales par self-consistance (HF ou RSH par exemple), pour déterminer les intégrales bi-électroniques $\tilde{K}_{i\vec{k}_1 a\vec{k}_2 j\vec{k}_3 b\vec{k}_4}$, il est nécessaire d'effectuer d'abord le produit $\Psi_{i,\vec{k}_1}^* \Psi_{a,\vec{k}_2}$ correspondant à la densité de recouvrement n_{ia} dans l'espace direct, puis de calculer dans l'espace réciproque le potentiel associé à cette densité avec le noyau d'interaction correspondant (longue portée ou non), de repasser dans l'espace réel pour effectuer la sommation de ce potentiel avec la densité de recouvrement n_{jb} . Toutes ces intégrales sont ensuite stockées, et par sommation sur les trois vecteurs de l'espace réciproque, sur les orbitales occupées ainsi que les virtuelles, on obtient l'énergie de corrélation du second ordre.

Les paramètres de contrôle de l'évaluation de cette contribution, vont alors être principalement, ceux qui gèrent la séparation de portée (la valeur de μ), la définition de la zone de Brillouin qui détermine l'échantillonnage de l'espace réciproque et enfin le nombre d'orbitales virtuelles incluses dans le calcul. Le nombre d'états inoccupés est commandé par le nombre de bandes que doit inclure le programme dans les cycles self-consistants, et représente donc une première limitation de l'implémentation. En effet, plus le calcul SCF contient de bandes (même inoccupées) plus la convergence est lente. D'autre part, l'échantillonnage de l'espace réciproque, lui aussi de première importance, sera étudié dans le paragraphe suivant, en particulier son influence sur la convergence de l'énergie de corrélation.

Il est assez facile, au regard de l'implémentation faite de la formule (5.26) de déterminer le coût effectif d'un calcul de la correction de second ordre des corrélations électroniques. En effet, il vient la formule suivante :

$$N_{\text{bandes}}^4 N_k^3 (N_{\text{PW}}), \quad (5.27)$$

avec N_k le nombre de points- k utilisés dans la première zone de Brillouin, et N_{PW} , le nombre d'ondes planes sur lequel sont développés les états occupés et virtuels. Le coût associé à la transformée de Fourier rapide est, quant à lui donné par :

$$N_{\text{bandes}}^3 N_k^3 (N_{\text{FFT}}) \ln(N_{\text{FFT}}), \quad (5.28)$$

où N_{FFT} est le nombre de points de la grille, utilisés pour effectuer la transformée, qui reste dépendante de la taille de la maille. Typiquement il se situe aux alentours de $20 \times 20 \times 20$ pour nos systèmes prototypes. La somme des deux équations (5.27) et (5.28) représente le coût effectif d'un tel calcul, et nous sommes en mesure d'estimer le surcoût occasionné en comparant cette valeur avec la relation donnée par l'implémentation du calcul d'échange HF [21] qui est de $N_{\text{bandes}}^2 N_k^2 (N_{\text{FFT}}) \ln(N_{\text{FFT}})$. Plus encore que le nombre total d'opérations à effectuer, le vrai problème de l'implémentation actuelle réside dans le stockage des intégrales bi-électroniques. Celui-ci requiert, en effet, une allocation de mémoire assez gigantesque, lorsque, par exemple, pour un calcul du solide de néon en phase cubique à faces centrées, pour une grille d'échantillonnage de $4 \times 4 \times 4$, contenant 72 bandes, on doit calculer 339 738 624 intégrales bi-électroniques, soit une allocation de mémoire de plus de 5.4 Gb. Nous voyons ainsi la vraie limite actuelle de l'implémentation, qui a besoin d'une quantité très importante de mémoire pour réaliser ce calcul, n'autorisant pour l'heure son application qu'à des systèmes de petites tailles (avec un nombre restreint de points- k , et d'états utilisés). Dans une approche en supercellule, c'est alors le nombre d'états qui est limité par les moyens de calculs actuels. Les tests de convergence des énergies ont ainsi été réalisés sur des systèmes simples comme le Si cristallin, et les cristaux de gaz rares en phase cubique à faces centrées en poussant les calculs sur une grille de point- k en $4 \times 4 \times 4$, et en prenant de manière générale un nombre d'états virtuels 10 fois supérieur à celui des occupés pour assurer la convergence. Une solution à ce problème de ressource machine passe certainement par une implémentation avec un stockage dans un fichier "scratch" de la liste de ces intégrales, mais se pose alors le problème du temps d'accès sur les disques physiques et sur le partage de ces données sur un calcul en parallèle.

5.2 Convergence des énergies

Une grande partie du travail, en aval du calcul des corrélations électroniques de longue portée, à proprement parler consiste à étudier avec précision les effets des différents paramètres contrôlant cette évaluation. Alors que le paramètre μ régit plutôt le mélange entre la contribution DFT et celle provenant du calcul MP2, l'échantillonnage dans l'espace réciproque ainsi que le nombre d'orbitales incluses jouent un rôle primordial direct sur la valeur de l'énergie de corrélation traitée par perturbation. Commençons par l'influence du paramètre de contrôle de la séparation de portée.

5.2.1 Evolution en fonction du paramètre de séparation

Le premier exemple donné, concerne le calcul de l'énergie de corrélation totale d'un atome He seul, dans une supercellule d'un volume de $125 \text{ \AA}^3$. Dans la figure 5.2, les composantes DFT, MP2 de longue portée ainsi que l'énergie de corrélation sont représentées en fonction du paramètre μ , pour un calcul incluant 1000 bandes, c'est à dire contenant 999 orbitales virtuelles. A titre de comparaison, une valeur de référence régulièrement citée, voir par exemple la référence [27], est donnée : -1.1429 eV [28]. Nous voyons ainsi comment, la contribution de longue portée sur une plage de valeur restreinte, par exemple sur l'intervalle $[0.3; 2.0]$, ne contribue finalement que très peu à l'énergie totale, moins de 25% sur cet intervalle, mais dont la nature complètement différente améliore la description des systèmes. La figure 5.2 fait aussi apparaître le comportement de la fonctionnelle de corrélation de courte portée, avec une très large surestimation de la valeur pour μ proche de 0, en bon accord avec la tendance naturelle à la surestimation que possède la fonctionnelle de corrélation LDA [27].

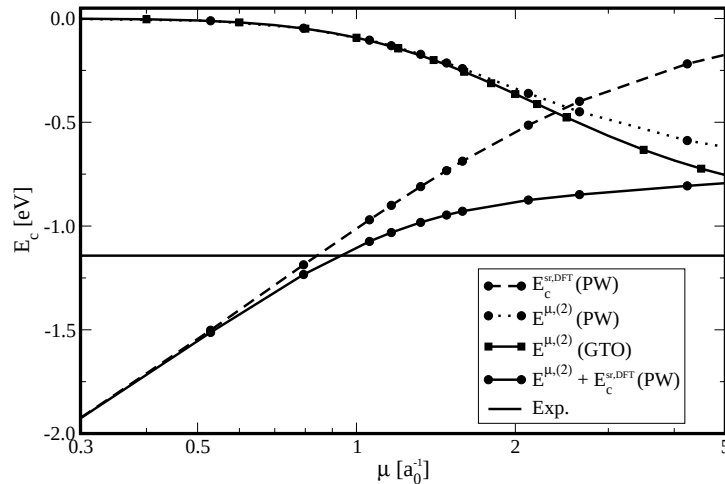


FIG. 5.2 – *Energie de corrélation d'un atome d'hélium en fonction du paramètre contrôlant la séparation de portée, pour le calcul VASP (PW) et pour le calcul MOLPRO (GTO). La valeur de référence est tirée de la référence [28].*

La vérification directe des énergies de corrélation de longue portée est peut-être plus intéressante encore. Elle est effectuée par une comparaison directe entre les deux types d'implémentation, d'une part en base locale (GTO) et d'autre part dans l'implémentation basée sur les ondes-planes. Ce test réalisé sur l'atome He, dans les conditions précédemment décrites pour le calcul VASP, et d'autre part en utilisant l'implémentation RSH+MP2 du programme MOLPRO avec une base de Dunning du type aug-cc-pVTZ déjà suffisante pour récupérer une large partie des corrélations de longue portée pour ce système. Les résultats sont résumés pour quelques valeurs de μ dans le tableau 5.1. Nous observons un accord entre les deux ensembles de résultats de quelques meV généralement, avec cependant un écart grandissant

lorsque μ augmente. Une explication possible pour interpréter ce résultat est la suivante : l'utilisation d'une base localisée dans un cas et d'une base totalement délocalisée dans l'autre cas produisent deux raisonnements totalement différents quant à la manière d'appréhender le calcul des corrélations de longue portée. La différence notable entre les deux calculs réside premièrement dans la forme des états virtuels, et puis dans un second temps dans leur nombre. En effet, dans le cas d'une base utilisant des gaussiennes, il est clair que les états excités même s'ils peuvent être très diffus, ils n'en restent pas moins, par nature, extrêmement localisés. A l'opposé, nous constatons facilement que les états virtuels utilisés ressemblent fortement à des ondes planes, ces états faisant penser à des électrons quasi-libres dans la cellule, ils sont alors totalement délocalisés. Nous comprenons alors mieux le besoin d'utiliser 22 orbitales virtuelles dans un cas et 999 dans l'autre. En utilisant des quasi-ondes-planes comme états excités, il en faut donc un grand nombre pour remplir en partie l'espace des virtuelles, chaque orbitale excitée ne fournissant qu'une infime contribution à l'énergie de corrélation, par exemple le gain en énergie des 500 virtuelles les plus hautes en énergies n'est que de 0.1 meV. De plus, nous faisons aussi apparaître clairement le problème de la taille de la supercellule, car pour ces états excités représentant des électrons libres, la délocalisation est d'autant plus forte que le volume de la cellule est grand. Ainsi pour un même nombre d'orbitales virtuelles si nous augmentons le volume de la cellule, nous diminuons notablement la valeur de l'énergie de corrélation. De plus, nous ne pouvons évidemment pas négliger le fait de travailler dans le formalisme PAW, qui doit être une autre source d'erreurs simplement par le fait que nous négligeons les contributions mono-centriques de la grille radiale.

En revenant au problème de divergence des valeurs entre les deux différentes implémentations, nous pouvons alors comprendre que pour une petite valeur de μ c'est la partie à très longue portée que nous tentons de décrire, et nous le faisons assez bien en général car les états excités sont suffisamment délocalisés. En augmentant μ , nous décrivons la corrélation en incorporant de plus en plus de courte portée, mais des états excités manquent alors pour l'obtention d'une description correcte.

μ	base locale	ondes-planes
0.52	-0.010	-0.011
0.80	-0.051	-0.047
1.05	-0.107	-0.104
1.30	-0.174	-0.172
1.60	-0.258	-0.241
2.10	-0.389	-0.361
2.70	-0.515	-0.449

TAB. 5.1 – Comparaison pour quelques valeurs du paramètre de séparation μ en bohr^{-1} , entre les contributions de second ordre longue portée produites par un calcul en base localisée (aug-cc-pVTZ) et en ondes-planes en eV.

Nous comprenons aussi comment cette délocalisation des états excités dans une implémentation en ondes-planes dessert complètement un calcul en pleine interaction, car un plus grand nombre encore d'orbitales est alors nécessaire pour tenter de décrire la contribution de courte portée. Nous obtenons ici un argument fort quant à l'intérêt pratique d'une séparation de portée. Dans le but d'améliorer le comportement du calcul en fonction du nombre d'orbitales, que nous pouvons considérer comme très limitatif à l'heure actuelle, il faudrait alors explorer les pistes suivantes : l'idée d'une localisation des états s'impose d'elle-même dans cette optique, mais il faudrait alors localiser aussi bien les états occupés en passant par une représentation en fonctions de Wannier mais aussi utiliser des états virtuels soit localisés soit possédant, par construction directe à partir des orbitales localisées, les bonnes propriétés. Nous pouvons alors penser à l'idée première de Boys qui dans son article sur la localisation [29, 30] des orbitales occupées présente dans le même temps la construction du sous-espace des virtuelles par des fonctions oscillantes. En complément, une autre approche à explorer, passe certainement par l'utilisation d'états occupés et excités obtenus comme une série de Rydberg, comme le formalisme OEP est capable d'en fournir [31, 32]. Le fait que les premiers états excités soient encore liants, devrait accélérer signi-

ficativement la convergence de l'énergie de corrélation, et donc réduire considérablement le nombre de virtuelles à inclure pour obtenir la même valeur de l'énergie de corrélation.

En passant au solide de silicium, calculé sur une grille d'échantillonnage de l'espace réciproque de $2 \times 2 \times 2$, avec un total de 256 orbitales, les autres paramètres du calcul restant standards, nous pouvons évaluer de la même manière que précédemment l'évolution en fonction du paramètre de séparation, de l'énergie de corrélation donnée par atome, en comparaison de calculs précis Monte-Carlo quantiques sous deux variantes [33] : la forme "Variational Monte-Carlo" (VMC) et "Diffusion Monte-Carlo" (DMC). Ces énergies vont donc servir de références pour déterminer une zone dans laquelle le paramètre de séparation produit des énergies de corrélation les plus proches possibles de ces valeurs. Encore une fois, une grande sensibilité au choix du paramètre de séparation est obtenue, et ce, il faut le répéter, dans un système périodique. En effet, même s'il était possible de spéculer *a priori* sur la validité du choix du paramètre μ entre 0 et $2.0 a_0^{-1}$, le comportement d'un système périodique tel que celui présenté dans la figure 5.3, nous conforte dans notre interprétation de la valeur typique de ce paramètre. Pour des valeurs de μ proches de 0.5, l'énergie de corrélation ainsi obtenue est en très bon accord avec les calculs QMC, nous indiquant clairement que l'application du schéma RSH+MP2 dans des cas autres que des solides faiblement liés par des forces de dispersion devrait être en mesure de produire des résultats acceptables. Autrement dit, le schéma RSH+MP2 semble profiter à plein des avantages de la description DFT par la fonctionnelle RSH.

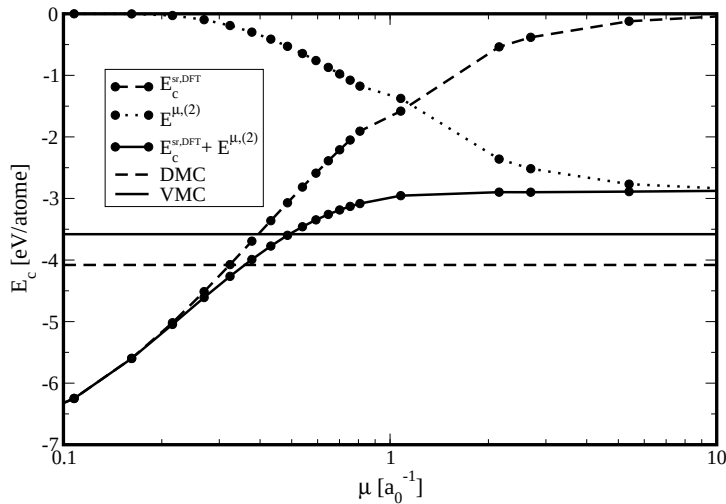


FIG. 5.3 – Énergie de corrélation par atome dans le solide Si en fonction du paramètre contrôlant la séparation de portée.

Une dernière remarque peut aussi être formulée au regard de l'évolution de la composante de longue portée de l'énergie de corrélation : nous observons un plateau, une stagnation de la valeur obtenue à partir de $\mu > 5.0$, amenant la contribution totale à être quasiment identique (à quelques dizaines de meV près) dès que $\mu > 2.0$. La différence de plus de 20 meV, constatée entre les valeurs pour $\mu = 2.0$ et $\mu = 10.0$, trouve son origine dans le fait de fixer le nombre d'orbitales virtuelles dans le calcul, la contribution DFT de courte portée n'étant pas remplacée exactement par son complémentaire de longue portée. Une meilleure description requiert donc une augmentation sensible du nombre d'orbitales, afin de traiter de manière plus précise les corrélations de portée moins longue. Mais nous pouvons voir cette quasi-saturation comme un bienfait de la séparation de portée, l'essence même de la corrélation étant en partie capturée pour des valeurs assez faibles de μ . L'effet du choix de la grille de l'espace réciproque a évidemment un rôle à jouer, comme le montre l'exemple du paragraphe suivant.

5.2.2 Evolution en fonction de l'échantillonnage de l'espace- k

L'énergie de corrélation $E^{\mu,(2)}$ étant directement calculée par une somme discrète, dans l'espace réciproque, des contributions en chaque point- k , il est absolument nécessaire de s'assurer du bon comportement de cette grandeur en variant la densité de la grille. La principale information à retenir de la figure 5.4, qui présente l'énergie de corrélation de longue portée par atome d'un solide Si en fonction de la grille d'échantillonnage utilisée ainsi que du paramètre de séparation, concerne le comportement en deux zones distinctes des courbes. D'un point de vue strictement pratique, il est impossible de comparer directement les courbes obtenues pour un nombre identique d'orbitales incluses dans le calcul, en changeant simplement la grille d'intégration. Ainsi, en vue d'obtenir des calculs effectués dans des temps raisonnables (au maximum quelques heures sur des machines de type Xeon à 3.0 Ghz), le nombre d'orbitales a été divisé par 2 à chaque changement de grille.

Dans la première partie des courbes, c'est à dire lorsque les valeurs de μ restent plus petites que l'unité, aucune distinction entre les courbes en $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$, $4 \times 4 \times 4$ et même en $5 \times 5 \times 5$ n'est possible. Dans cette plage de données, on voit que le calcul le plus économique ne souffre pas de la comparaison avec le plus coûteux. La compensation, entre le fait de diminuer le nombre de virtuelles et celui d'augmenter la densité de la grille, est quasi-équilibrée à quelques meV près, indiquant une nouvelle fois l'intérêt de l'utilisation de la séparation de portée qui, cette fois, accélère la convergence du calcul dans l'espace réciproque. Une grille peu dense avec un nombre conséquent de virtuelles produit le même résultat qu'un échantillonnage mieux effectué avec un nombre beaucoup plus restreint d'états excités en un temps plus court. Ensuite à partir de $\mu > 1.0$, nous voyons la situation se dégrader : plus une grande partie de l'interaction de courte portée est incorporée, plus cela requiert d'avoir un nombre important de virtuelles, comme nous l'avons déjà vu, mais plus cela nécessite aussi un échantillonnage correctement fait.

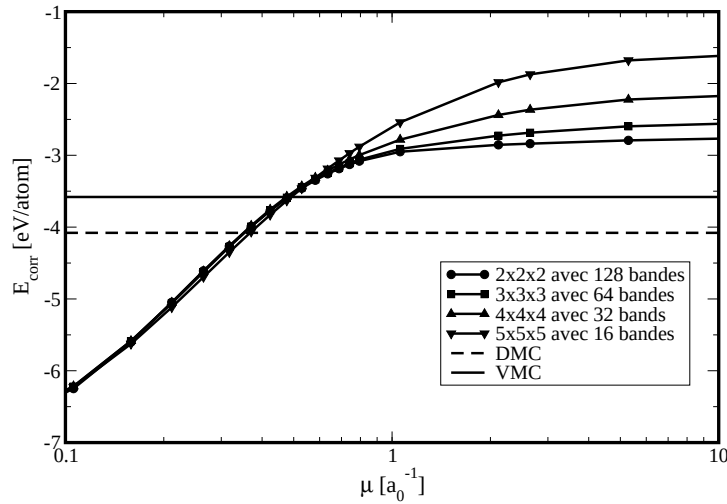


FIG. 5.4 – Energie de corrélation par atome dans le solide Si en fonction de la grille d'échantillonnage de l'espace réciproque.

Il est néanmoins important de remarquer que s'il n'est pas absolument nécessaire d'avoir un échantillonnage très dense pour le calcul du terme correctif, l'évaluation du terme d'échange HF dans le calcul RSH requiert quant à elle une grille plus dense. De manière générale pour un système massif semi-conducteur une grille en $4 \times 4 \times 4$ est la limite inférieure pour l'obtention de résultats convergés, et cette valeur a été retenue pour les tests effectués sur les solides de gaz rares présentés dans la suite, car elle reste le meilleur compromis entre l'obtention d'une énergie de premier ordre convergée, et laisse la possibilité d'effectuer le calcul de la correction de second ordre dans un temps raisonnable en incluant un nombre

restreint d'orbitales. C'est précisément ce nombre qui est étudié dans le paragraphe suivant.

5.2.3 Evolution en fonction du nombre de virtuelles

Le nombre d'orbitales virtuelles incluses dans le calcul influence évidemment la qualité du résultat obtenu pour le calcul de cette correction de second ordre. Nous pouvons alors émettre l'idée d'une règle empirique comme nous le verrons un peu plus loin pour la détermination d'un nombre minimal d'orbitales virtuelles à inclure. L'étude en fonction de la grille d'échantillonnage a montré, qu'un bon compromis du point de vue computationnel est obtenu pour une grille en $4 \times 4 \times 4$, celle-ci sera donc utilisée dans toute la suite de ce chapitre.

Si nous reprenons l'exemple du solide de Si échantillonné sur une grille en $4 \times 4 \times 4$, avec l'inclusion de 32 bandes au maximum, ce qui revient à utiliser 28 virtuelles dans le calcul de la correction de second ordre, pour une valeur du paramètre de séparation telle que $\mu = 0.5a_0^{-1}$, et que nous suivons l'évolution de la valeur obtenue à l'ajout de chaque virtuelle, et ce pour différent volume de la maille élémentaire, en variant son côté a , on obtient la figure 5.5. Dans la partie gauche de la figure, est représentée l'énergie de corrélation de longue portée, en fonction du nombre d'orbitales utilisés, et montre clairement, après le passage par un régime transitoire pour les petites valeurs de N_{bandes} , l'obtention d'une zone quasi-stationnaire pour les différents volumes testés. Ce comportement est aussi visible dans la partie droite de la même figure, qui donne $E^{\mu,(2)}$ en fonction de l'inverse du nombre de bandes sur la zone dans laquelle la saturation se produit. Celle-ci est dépendante du volume de la maille comme nous le constatons, lorsque le volume augmente, cette saturation est atteinte avec un plus grand nombre d'orbitales. C'est encore une fois, le caractère délocalisé des orbitales virtuelles qui est à l'origine de ce comportement, plus le volume de la cellule est grand, plus les virtuelles de haute énergie sont étendues.

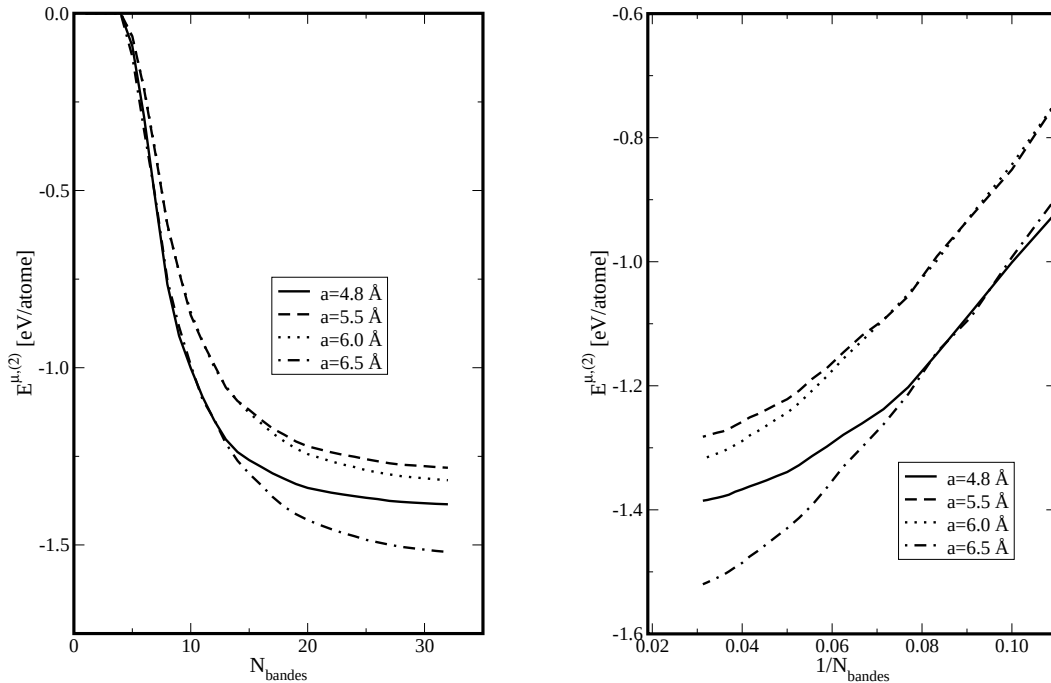


FIG. 5.5 – Evolution de la contribution $E^{\mu,(2)}$ en eV/atome pour le système Si cristallin, en fonction du nombre de bandes incluses à différents volumes.

Cependant, il est clair que ce type de solide semi-conducteur n'est pas vraiment représentatif du comportement de solides dont la cohésion est assurée par des forces de dispersion. Toutefois, ce comportement

5.2. CONVERGENCE DES ÉNERGIES

de l'énergie de corrélation de longue portée en fonction du nombre d'orbitales est aussi observable dans des systèmes tels que les solides de gaz rares, au regard des courbes présentées dans la figure 5.6 qui présente un calcul du solide de krypton en phase cubique à faces centrées, dans les mêmes conditions de calcul que pour le solide de silicium avec un doublement du nombre de bandes maximum utilisé.

Le fait d'inclure plus de bandes rend évidemment le comportement plus visible encore, et indique clairement qu'il doit être possible de dégager un comportement asymptotique de $E^{\mu,(2)}$ en fonction de $1/N_{\text{bandes}}$. La forme retenue et présentée dans la figure 5.6 est en $1/N_{\text{bandes}}^2$. Nous avons alors accès à une énergie de corrélation extrapolée pour une base infinie avec une détermination empirique de la loi de puissance régissant ce comportement. Cette loi d'échelle semble *a priori* assez mauvaise du point de vue computationnel, en particulier si nous pensons qu'il faut restreindre l'interpolation à des valeurs assez grandes du nombre d'orbitales. En reprenant l'exemple précédent, l'interpolation menant à cette formule n'est valable pour les différents volumes que si nous restreignons la zone d'interpolation à partir de 0.05 soit pour des nombres de virtuelles supérieurs à 20 états. Ce qui implique une limitation assez grande pour des systèmes de taille plus importante, puisque le fait d'au moins tripler le nombre de virtuelles par rapport au nombre d'occupées peut vite devenir problématique.

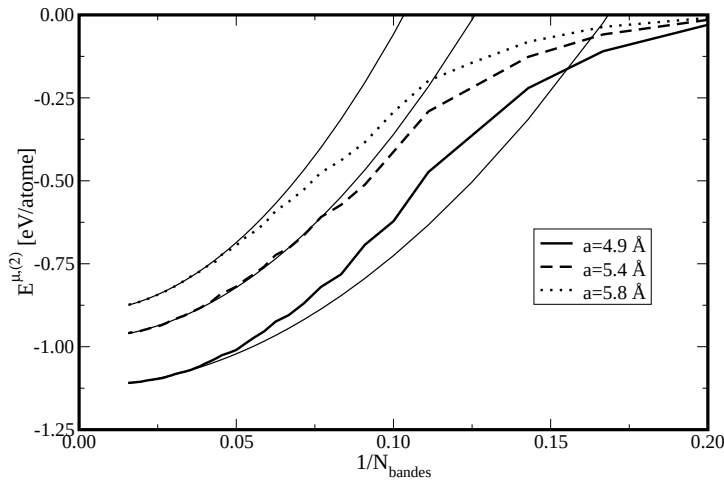


FIG. 5.6 – Evolution de la contribution $E^{\mu,(2)}$ en eV/atome pour le système Kr cristallin, en fonction du nombre de bandes incluses à différents volumes.

Pour l'heure, aucune justification théorique précise n'a pu être menée à son terme quant à la relation existante entre le nombre d'orbitales virtuelles utilisées et la convergence de l'énergie de corrélation. Toutes nos tentatives se sont montrées jusqu'à présent infructueuses, en partant directement de l'expression de la correction de second ordre exprimée dans la base des ondes planes [34]. Une possibilité qui reste à exploiter, passe par l'utilisation d'une base annexe, en ré-exprimant l'expression de l'énergie non plus en ondes planes, mais en passant par le formalisme des ondes partielles. En effet, nous avons la possibilité de décomposer toute onde-plane sur la base des fonctions de Bessel sphériques [35], obtenant ainsi une décomposition possédant différents ordres pour le moment cinétique. Comme il est possible de relier, dans une base localisée, l'évolution de la convergence de l'énergie cinétique en fonction du moment cinétique de la base [36, 37] pour obtenir une relation en $E^{(2)} \sim l^{-4}$ pour $l \rightarrow \infty$, ce passage par la décomposition des orbitales en ondes partielles devrait apporter une justification de ce comportement. Néanmoins, la possibilité d'obtenir des énergies de corrélation extrapolées reste un avantage indéniable, puisqu'il n'est alors plus nécessaire de porter la discussion sur le choix de la base, et offre l'opportunité de développer une procédure simple pour l'obtention de courbes donnant l'énergie de cohésion de solides en fonction du volume de la maille.

La construction des courbes d'énergie de cohésion présentées dans le paragraphe suivant, est menée de la

manière suivante : après une vérification de la convergence des calculs en RSH notamment concernant la grille d'échantillonnage, ainsi que pour les autres paramètres dont les valeurs obtenues dans l'étude présentée dans le second chapitre ont été aussi appliquées (cut-offs, grille de la transformée de Fourier...), le comportement purement répulsif de la courbe RSH a , à son tour, été vérifié. Ensuite pour chaque volume une extrapolation de l'énergie de corrélation de longue portée est réalisée sur un nombre restreint d'orbitales, en général $N_{\text{bandes}} > 30$. L'obtention d'une énergie de cohésion requiert la définition d'une énergie de référence que nous avons déterminé ainsi : du fait de problèmes liés à la convergence de calcul, il est quasiment impossible de définir une énergie RSH+MP2 aux atomes seuls. En effet, l'utilisation dans une approche en supercellule du schéma RSH+MP2 reste problématique, la taille critique de la cellule permettant l'obtention d'énergie de corrélation significative, implique nécessairement des contributions provenant des atomes-images voisins. Il est donc plus facile d'effectuer un calcul du solide-test pour un grand volume, le calcul RSH fournissant la valeur de référence E^{RSH} convergée. La valeur limite de l'énergie de corrélation est obtenue par une interpolation sur les grands volumes de cette même énergie avec une expression de la forme $A + C/V^2$ (dont l'origine évidente est le terme en $1/R^6$ du développement multipolaire) donnant accès à la limite d'un volume infini. Ces deux énergies combinées donnent alors accès à une courbe dont le comportement asymptotique amène cette énergie à être nulle pour un volume infini.

5.3 Applications aux solides de gaz rares

Les exemples typiques, et les plus simples du point de vue structural, de solides dont la cohésion est assurée essentiellement par les forces de van der Waals, sont bien évidemment les solides de gaz rares. Notons également que le rôle important, voire décisif, des effets de dispersion a été démontré dans d'autre type de solides. Nous pouvons citer les systèmes lamellaires tel que le graphite [38], MoS_2 [39], mais aussi dans le sélénium [40, 41, 42] et le cas du chlorure de césium [43, 44]. L'application du schéma RSH+MP2 dans ce cadre constitue donc un bon test quant à la validité de cette approche dans des systèmes périodiques. Après avoir récapitulé les détails techniques de ces calculs, les paramètres structuraux ainsi que le module de compression obtenus pour un solide covalent tel que le silicium sont présentés afin de démontrer que dans une certaine mesure, le schéma RSH+MP2 donne aussi une description acceptable de ce type de solide. Enfin, les solides Ne, Ar et Kr sont étudiés, et les résultats obtenus démontrent la validité de l'approche développée en conditions périodiques.

5.3.1 Détails techniques

Ce paragraphe redonne, à la lumière des tests effectués sur les problèmes de convergence liés aux paramètres contrôlant le calcul de la contribution longue portée de l'énergie de corrélation, les valeurs déterminantes pour l'obtention des courbes $E_{\text{coh}}(V)$ des solides de gaz rares présentées dans la suite. Pour ce qui concerne les paramètres standards du calcul qui ne jouent finalement qu'un rôle limité dans le calcul de l'énergie de second ordre, par exemple le cut-off en énergie qui contrôle la qualité de la base, les valeurs présentées à la fin du chapitre 2 ont été employées. Il en est de même pour la grille FFT qui joue un rôle important dans l'évaluation du terme d'échange HF [21], avec une valeur en $16 \times 16 \times 16$ points pour assurer la bonne convergence du calcul au niveau RSH. L'espace réciproque est échantillonné par une grille de $4 \times 4 \times 4$ points, cette valeur faisant suite aux recommandations formulées dans le paragraphe précédent. Pour tous les calculs suivants, un total de 64 bandes est incorporé dans le calcul des corrélations de longue portée afin d'assurer la possibilité d'obtenir des extrapolations de base infinie pour chacun des volumes de cellule choisis, et ce, pour des temps de calculs raisonnables : un calcul de la seule correction à l'énergie de corrélation s'effectue sur 16 processeurs Xeon à 3.0 Ghz en un peu plus de trois heures après l'évaluation de 268 435 456 intégrales qui requiert 4.3 Gb de mémoire allouée. Le comportement de la fonctionnelle RSH+MP2 peut maintenant être testé d'abord sur un système semi-conducteur

standard tel que le silicium cristallin, puis ensuite pour des systèmes van der Waals à proprement parler.

5.3.2 Solide Si

Il est bien connu que sur ce genre de systèmes semi-conducteurs, les fonctionnelles standards (LDA et GGA) se comportent relativement bien [45, 46]. Les écarts aux valeurs expérimentales sont très faibles, indiquant clairement le bien-fondé de ces approches dans le but d'obtenir une description correcte des paramètres structuraux ainsi que des énergies de cohésion et du module de compression B de tels systèmes.

Dans le tableau 5.2 sont présentés les résultats obtenus après une interpolation des courbes E_{coh} pour trois différentes fonctionnelles d'échange-corrélation, en comparaison de résultats expérimentaux. Nous pouvons ainsi vérifier l'excellent accord obtenu sur les paramètres d'équilibre de la maille pour la fonctionnelle LDA et RSH avec moins de 1% d'erreur. L'ajout de corrélation de longue portée détruit légèrement les bons résultats obtenus par la fonctionnelle RSH seule, mais reste tout à fait acceptable puisque l'erreur se situe aux alentours de 2%. Donc d'un point de vue purement structural, le passage par un calcul de l'échange longue portée de type HF, ne semble pas modifier considérablement les résultats obtenus par l'approximation locale. Nous observons néanmoins une amélioration significative de la valeur du module de compression en passant de l'approximation LDA qui sous-estime d'environ 18% la valeur exacte, à RSH qui produit une valeur surestimée de plus de 4%. La description de l'échange par un terme HF profite donc largement au module de compression, dont la description plus que correcte est assez remarquable. La sensibilité de cette valeur aux corrélations de longue portée est aussi démontrée par l'ajout dans le calcul RSH+MP2 de celle-ci menant à une valeur surestimée de quelques 3%. Il est à noter que les paramètres utilisés dans ces calculs restent à la limite de l'acceptable, notamment pour l'échantillonnage de l'espace réciproque pour lequel la grille utilisée de manière routinière est bien plus dense car rarement en dessous de $8 \times 8 \times 8$ pour ce type de système. En conséquence, ces résultats doivent être interprétés avec précaution, bien que les valeurs publiées pour LDA par exemple [46, 47, 48] restent proches au pour-cent près aux valeurs du paramètre de maille d'équilibre dans ces conditions.

Fonctionnelle	Paramètre de maille [Å]	Module de compression B [GPa]
LDA	5.454	81.2
RSH	5.388	103.6
RSH+MP2	5.317	102.7
Exp.	5.430 ^a	99.2 ^b

^aRéf. [49]

^bRéf. [50]

TAB. 5.2 – Paramètre de maille d'équilibre et module de compression du solide Si pour différentes constructions de fonctionnelles d'échange-corrélation.

Par comparaison des résultats obtenus dans le contexte de l'échange exact [47, 51] pour ce système, c'est-à-dire suite à un calcul utilisant un potentiel d'échange localisé à partir d'une expression explicite de l'échange en terme d'orbitales, les résultats RSH sont très proches. En effet les calculs utilisant la fonctionnelle hybride à portée séparée produit un bon paramètre de maille d'équilibre mais surestime le module de compression. Cette tendance est, dans les calculs EXX ("Exact Exchange"), plus exarcerbée encore avec une valeur de 115 GPa donnée dans la référence [47] par exemple. Ce phénomène est aussi visible au niveau HF [52] et l'ajout de corrélation est alors en mesure de réduire significativement cette surestimation. C'est en partie ce que montre déjà le calcul en RSH, avec la prise en compte au niveau LDA des corrélations de courte portée, pour lequel on obtient déjà un calcul à 4% correct. De plus en passant au niveau RSH+MP2, nous sommes en mesure d'estimer l'effet des forces de dispersion dans un solide semi-conducteur caractéristique, et nous voyons qu'une légère réduction de la surestimation du

calcul du module de compression est ainsi obtenue. Ainsi même si les forces de dispersion ne sont pas directement responsables de la cohésion d'un tel système, on voit que l'ajout de corrélation de longue portée améliore nettement la description de système de ce type, et ouvre de nombreuses perspectives intéressantes. Pour conclure, il semble important de noter qu'aucune comparaison directe avec l'implémentation LMP2 en conditions périodiques de Pisani et collaborateurs [5] n'est possible, car seuls des calculs pour un seul volume ont pour l'heure été publiés.

5.3.3 Solide Ne

Le solide de néon dans sa phase cubique à faces centrées constitue le premier test effectué avec la nouvelle approche RSH+MP2. La courbe de cohésion interpolée à partir des volumes effectivement calculés, est donnée dans la figure 5.7. Seule la courbe interpolée est présentée car pour des raisons de convergence, nous constatons que les points calculés à différents volumes ne fournissent pas une courbe suffisamment nette. De manière surprenante, et sans qu'il soit vraiment possible de donner une explication définitive à ces problèmes, il a été très difficile d'obtenir, ne serait-ce qu'une énergie RSH du premier ordre sans problème de convergence. En effet dans ce cas, du fait de la combinaison de plusieurs effets provenant du mauvais échantillonnage de l'espace réciproque, des différents paramètres influant de manière directe sur la convergence, et dans une moindre mesure de la partie PAW de l'atome de néon, la courbe RSH, du premier ordre n'est pas purement répulsive. Des minima fortuits, apparaissent à des volumes de maille bien supérieurs à la valeur expérimentale, avec des puits de potentiel relativement faibles, par exemple une douzaine de meV en $4 \times 4 \times 4$, et 4 meV en $6 \times 6 \times 6$. Des essais concernant l'influence de la grille FFT ont aussi été menés, qui écartent définitivement cette hypothèse de la liste des responsables possibles. Le problème de la convergence du calcul du terme d'échange Hartree-Fock reste donc très obscur dans ce cas particulier, toutefois il est à noter qu'il disparaît pour les solides Ar et Kr.

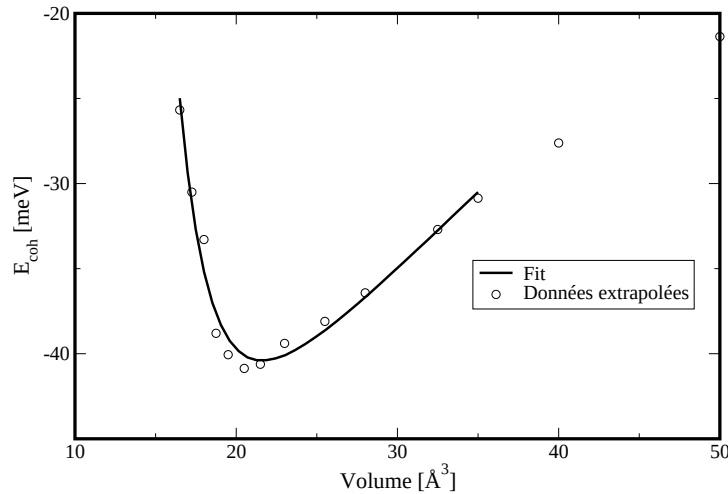


FIG. 5.7 – *Energie de cohésion du solide de néon en phase cubique à faces centrées calculée au niveau RSH+MP2.*

En conséquence, la courbe présentée dans la figure 5.7, est obtenue à partir de la valeur de l'énergie RSH de premier ordre prise à un très grand volume ($100 \text{ \AA}^3$) servant alors de référence. Autrement dit, le minimum provenant artificiellement du calcul de l'échange de longue portée, est retiré de manière arbitraire en remplaçant les valeurs de l'énergie du premier ordre par sa limite à grands volumes pour des volumes supérieurs à $30 \text{ \AA}^3$. L'ajout du terme de corrélation de longue portée produit alors une courbe présentant un minimum dont l'origine ne peut qu'être attribuée au terme de second ordre. Concernant la contribution de corrélation de longue portée, l'extrapolation pour une base infinie a été utilisée suivant la procédure développée dans le paragraphe précédent. Une discussion en détail des paramètres d'équilibre

obtenus par ce calcul sera donnée un peu plus loin, mais en se référant aux résultats du tableau 5.3 répétant les résultats produits par les fonctionnelles usuelles, il est clair que l'amélioration est significative, avec un minimum très proche de la valeur de 40 meV pour un volume d'équilibre de 22 Å³, aussi bien au niveau du paramètre de maille, qu'énergétiquement parlant. Les résultats obtenus sur les dimères de gaz rares plus lourds, laissent à penser que les solides d'argon et de krypton devraient être décrits assez convenablement par le schéma RSH+MP2, ce qui est vérifié dans la suite, en se basant uniquement sur la description précise, déjà obtenue à ce niveau de théorie, d'une paire d'atomes.

5.3.4 Solide Ar et Kr

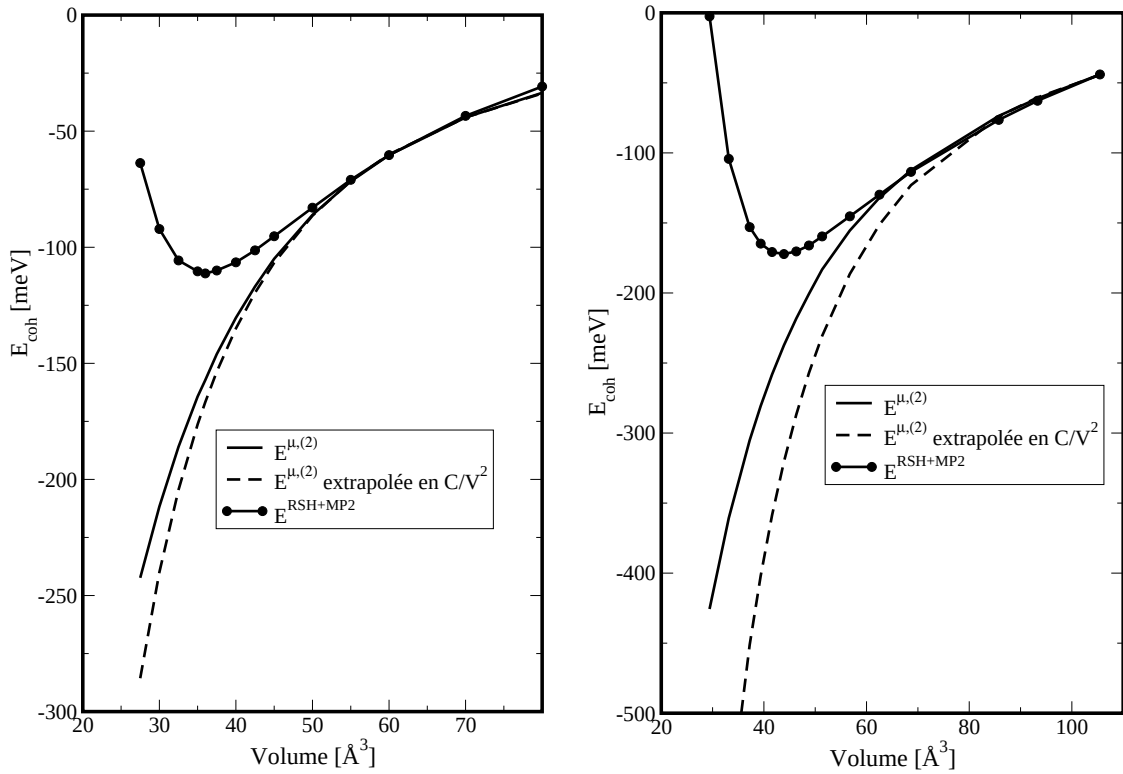


FIG. 5.8 – *Energie de cohésion du solide d'argon (à gauche) et du solide de krypton (à droite) en phase cubique à faces centrées calculée au niveau RSH+MP2.*

En passant à un atome plus lourd, les problèmes de convergence de l'énergie RSH disparaissent totalement, ainsi une courbe purement répulsive est obtenue, sans qu'aucun minimum fasse son apparition sur l'intervalle des volumes testés dans la figure 5.8 et même au-delà. La courbe calculée, après l'extrapolation pour une base infinie de l'énergie de corrélation de longue portée, présente donc un minimum aux alentours de 35 Å³, pour une énergie de cohésion de plus de 105 meV par atome. En comparaison des résultats KS usuels cette estimation est un réel progrès. Le comportement à grands volumes est, pour sa part, significativement amélioré avec une interpolation en C/V^2 avec un comportement garantissant ainsi qu'en première approximation c'est bien la composante dipolaire de la sommation sur les paires d'atomes qui constitue la principale contribution à l'énergie de cohésion de solides de gaz rares.

Le même type de courbe est obtenu pour le solide de krypton, démontrant ainsi l'unité caractérisant le comportement de la fonctionnelle RSH+MP2, à l'opposé de ce que les fonctionnelles usuelles sont capables de produire. Le minimum de cette courbe de l'énergie de cohésion se situe approximativement au point (42 Å³, 170 meV), se plaçant en bien meilleur accord avec la valeur expérimentale, en comparaison des calculs LDA et PBE par exemple, voir le tableau 2.10, repris ci-dessous par le tableau 5.3. Le

comportement à grand volume est évidemment correct, avec une décroissance algébrique à l’opposé du comportement exponentiel observé lorsque la fonctionnelle d’échange est basée sur une approximation locale ou semi-locale à grande distance. Clairement, le schéma RSH+MP2 est capable de rendre des effets de cohésion dans les solides assurés par les forces de dispersion, et comme on va le voir, il le fait de manière plus qu’acceptable.

5.3.5 Conclusion

Trois paramètres essentiels caractérisent les courbes d’énergie de cohésion en fonction du volume de la maille : évidemment, le point minimum est fondamental car il donne accès à l’énergie de cohésion, au paramètre de maille à l’équilibre, mais le module de compression déterminé à partir d’une équation d’état de type Murnaghan est tout aussi important. Ces trois paramètres sont rapportés dans le tableau 5.3, pour les trois systèmes Ne, Ar et Kr en phase cubique à faces centrées, pour les fonctionnelles LDA et PBE, et dans le formalisme RSH+MP2 en comparaison des données expérimentales habituellement citées.

	Ne			Ar			Kr		
	E_{coh}	a	B	E_{coh}	a	B	E_{coh}	a	B
LDA	86	3.86	72.0	135	4.95	61.6	159	5.35	52.4
PBE	19	4.61	10.0	21	5.98	6.0	22	6.43	4.8
RSH+MP2	41	4.42	13.6	109	5.19	22.6	167	5.58	29.8
Exp.	27 ^a	4.35 ^b	10.9 ^c	89 ^d	5.23 ^e	23.8 ^f	123 ^g	5.61 ^h	36.1 ⁱ

^aRéf. [53]

^bRéf. [54]

^cRéf. [55]

^dRéf. [56]

^eRéf. [57]

^fRéf. [58]

^gRéf. [56]

^hRéf. [59]

ⁱRéf. [60]

TAB. 5.3 – *Energie de cohésion E_{coh} par atome en meV, paramètre de maille d’équilibre a en Å, et module de compressions B en kbar, pour les 3 solides de gaz rares à partir de calculs LDA, PBE et RSH+MP2, en comparaison de données expérimentales corrigées de l’énergie de point-zéro.*

La première remarque à formuler, concerne évidemment le bon accord global des paramètres de maille à l’équilibre pour les trois systèmes différents dans l’approche RSH+MP2 : avec une déviation moyenne estimée à 1%, la détermination de ce paramètre géométrique est assez impressionnante. Ce niveau de précision surclasse largement celui obtenu au niveau LDA, qui rend la distance entre premiers voisins trop courte de plus de 11% dans le cas le plus défavorable (Ne) et aux alentours de 5 à 6% pour le solide de krypton et d’argon respectivement. Il améliore aussi celui donné par PBE qui surestime le paramètre de maille par au moins 6% pour Ne, avec une pointe à plus de 15% pour le solide Kr. Le fait d’utiliser l’approche RSH+MP2 fait donc gagner quasiment un ordre de grandeur dans l’évaluation de l’erreur relative, ce qui amène la précision obtenue à un niveau encore rarement atteint pour ce genre de système.

Dans un second temps, l’évaluation des modules de compression se révèle être aussi un très indicateur de la validité des approximations réalisées. Même si les interpolations sous la forme d’équations de Murnaghan sont extrêmement sensibles à de nombreux facteurs [46], il n’en reste pas moins que les valeurs déterminées dans ce tableau prouvent que l’essentiel de la physique du problème est bien inclus dans notre description en RSH+MP2. Par exemple la surestimation catastrophique obtenue en LDA pour les trois systèmes, aussi bien que la sous-estimation dramatique en PBE, sont autant de preuves que le traitement explicite des interactions électroniques de longue portée est nécessaire pour espérer décrire un

système faiblement lié de manière précise. C'est le cas des calculs RSH+MP2, qui surestiment légèrement le module de compression pour Ne et Ar avant de le sous-estimer de quelques pour-cent dans le solide de krypton.

Le troisième paramètre étudié est l'énergie de cohésion donnée en meV par atome dans le tableau 5.3. L'évaluation effective de ce paramètre a déjà fait l'objet d'une discussion concernant le comportement à très grands volumes de l'énergie de corrélation de longue portée. Sa détermination pour les calculs DFT standards ne présente pas de réelles difficultés. Les énergies des atomes pouvant être retranchées sans aucun problème pour ces calculs. Les valeurs produites par LDA sont bien sûr assez largement surestimées, avec une tendance à annuler cet effet, lorsque le système devient plus lourd. Cette surestimation de l'énergie de cohésion provient uniquement d'une surestimation non-physique de la contribution d'échange. La correction de gradient compense cet effet, mais au final un peu trop, amenant des énergies de cohésion dramatiquement faibles en particulier pour les systèmes les plus lourds. Les calculs en RSH+MP2 produisent quant à eux des énergies trop grandes, passant d'une erreur de 51% pour Ne, à 22% pour Ar et remontant à 36% pour Kr. Une explication possible de cette surestimation des énergies de liaison provient encore une fois du calcul de la corrélation de longue portée de type MP2. Le fait d'utiliser des polarisabilités approchées par un système corrélé uniquement dans sa composante de courte portée reste évidemment le principal défaut de la méthode. Ainsi, le calcul en conditions périodiques exacerbe ce comportement car une sommation sur un grand nombre de paires d'atomes est alors effectuée avec une surestimation évidente des coefficients C_6 . De plus, le fait d'extrapoler les énergies de corrélation de second ordre accentue cet effet, la limitation de la base minimisant significativement cette tendance fâcheuse à la surestimation.

Pour clore ce chapitre, il semble important de revenir sur les principaux enseignements de l'implémentation directe du schéma RSH+MP2 en condition périodique. Les tests préliminaires présentés lors de ce travail laissent évidemment quelques questions en suspens, mais la réalisation pratique et la mise en place efficace d'un tel schéma dans un programme basé sur le formalisme des ondes-planes ont été très demandeurs en temps. Cependant, l'application, à quelques solides caractéristiques, de ce schéma de calcul, qui combine les bienfaits de la DFT aux avantages d'un traitement perturbatif du second ordre capable de rendre compte des effets de corrélation électronique de longue portée, se révèle suffisamment instructive pour faire l'objet d'un chapitre à part entière de ce travail de thèse. D'un point de vue structural, il semble que ce schéma soit capable de fournir une réponse très précise pour la détermination des volumes d'équilibre. Cependant, le caractère même de la correction du second-ordre indique visiblement que du point de vue énergétique, une surestimation systématique est à attendre, et que des tests devraient être menés pour quantifier de manière plus rigoureuse ces effets. Il n'en reste pas moins, que les perspectives offertes tant du point de vue technique, avec notamment un passage vers le formalisme des fonctions de Wannier et l'utilisation des orbitales oscillantes, si nous voulons nous attaquer à des problèmes de tailles plus conséquentes, que du point de vue applicatif restent potentiellement très nombreuses. Une des applications possibles est le calcul de diagramme de phases de cristaux moléculaires simples. Nous pouvons ainsi penser à l'utilisation du schéma RSH+MP2 dans le cadre de calculs sur des solides d'azote qui présente un diagramme de phase d'une très grande complexité, voir les références [61, 62] ainsi que celles citées à l'intérieur, avec l'existence de phases dites moléculaires car uniquement basées sur des empilements de molécules N_2 . Le regain d'intérêt pour ce système, en particulier, trouve son origine dans la récente détermination expérimentale [63] d'une forme polymérique à très haute pression prédite théoriquement en 1985 [64], et les possibles applications technologiques qui en découlent. Cependant d'un point de vue théorique la description de ces phases moléculaires restent évidemment un vrai challenge, que le schéma RSH+MP2 devrait être en mesure de relever.

Bibliographie

- [1] V. F. Lotrich and K. Szalewicz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1301 (1997).
- [2] K. Rościszewski, B. Paulus, P. Fulde, and H. Stoll, *Phys. Rev. B* **60**, 7905 (1999).
- [3] K. Rościszewski, B. Paulus, P. Fulde, and H. Stoll, *Phys. Rev. B* **62**, 5482 (2000).
- [4] C. Pisani, *J. Mol. Struc. (Theochem)* **621**, 147 (2003).
- [5] C. Pisani et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 094113 (2005).
- [6] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 151 (1983).
- [7] P. Pulay and S. Saebø, *Theor. Chim. Acta* **69**, 357 (1986).
- [8] S. Saebø and P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **86**, 914 (1987).
- [9] M. Schütz, G. Hetzer, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **111**, 5691 (1999).
- [10] P. E. Maslen and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 102 (1998).
- [11] P. E. Maslen and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **109**, 7093 (1998).
- [12] Y. Nakao and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **120**, 6375 (2004).
- [13] S. Saebø, J. Baker, K. Wolinski, and P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **120**, 11423 (2004).
- [14] G. Hetzer, M. Schütz, H. Stoll, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **113**, 9443 (2000).
- [15] S. Hirata and S. Iwata, *J. Chem. Phys.* **109**, 4147 (1998).
- [16] P. Ayala and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 3660 (1999).
- [17] P. Ayala and K. N. K. G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **115**, 9698 (2001).
- [18] P. Knowles, M. Schütz, and H.-J. Werner, Ab initio methods for electron correlation in molecules, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, edited by J. Grotendorst, page 69, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, Berlin Heidelberg, 2000, Proceedings, Second Edition.
- [19] I. Sirbu and H. F. King, *J. Chem. Phys.* **117**, 6411 (2002).
- [20] D. Prendergast, M. Nolan, C. Filippi, S. Fahy, and J. C. Greer, *J. Chem. Phys.* **115**, 1626 (2001).
- [21] J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, and G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **122**, 234102 (2005).
- [22] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [23] S. L. Marshall, *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 3175 (2002).
- [24] P. M. W. Gill, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 193 (1997).
- [25] J. G. Ángyán, I. C. Gerber, and M. Marsman, Legendre expansion of short-range coulomb interaction kernel, in preparation, 2005.
- [26] S. Suhai, *Phys. Rev. B* **27**, 3506 (1983).
- [27] P. Süle, O. V. Gritsenko, A. Nagy, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **103**, 10085 (1995).
- [28] A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **70**, 407 (1986).
- [29] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960).
- [30] J. M. Foster and S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960).
- [31] F. D. Sala and A. Görling, *J. Chem. Phys.* **116**, 5374 (2002).
- [32] Q. Wu, P. W. Ayers, and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **119**, 2978 (2003).
- [33] R. Q. Hood, M. Y. Chou, A. J. Williamson, G. Rajagopal, and R. J. Needs, *Phys. Rev. B* **57**, 8972 (1998).
- [34] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1971.

- [35] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, NY, 1965, Second edition.
- [36] C. Schwartz, Phys. Rev. **126**, 1015 (1962).
- [37] M. R. Nyden and G. A. Petersson, J. Chem. Phys. **75**, 1843 (1981).
- [38] H. Rydberg et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 126402 (2003).
- [39] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, and T. Frauenheim, Phys. Rev. Lett. **85**, 146 (2000).
- [40] F. Kirchhoff, G. Kresse, and M. J. Gillan, Phys. Rev. B **57**, 10482 (1998).
- [41] D. Caprion and H. R. Schober, Phys. Rev. B **62**, 3709 (2000).
- [42] J. C. Mauro and A. K. Varshneya, Phys. Rev. B **71**, 214105 (2005).
- [43] J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. Lett. **58**, 714 (1987).
- [44] N. C. Pyper, J. Chem. Phys. **118**, 2308 (2003).
- [45] R. O. Jones and O. Gunnarson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [46] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **69**, 075102 (2004).
- [47] M. Städele, M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl, and A. Görling, Phys. Rev. B **59**, 10031 (1999).
- [48] L. E. Ramos et al., Phys. Rev. B **63**, 165210 (2001).
- [49] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and P. D. Desai, Thermal expansion-metallic elements and alloys, in *Thermo-physical Properties of Matter*, volume 13, Plenum, New York, 1977.
- [50] *Landolt-Börnstein, New Series, Group III*, volume 17a, Springer, Berlin, 1966.
- [51] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, and M. Levy, Phys. Rev. B **53**, 3764 (1996).
- [52] S. Kalvoda, B. Paulus, P. Fulde, and H. Stoll, Phys. Rev. B **55**, 4027 (1997).
- [53] G. J. McConville, J. Chem. Phys. **60**, 4093 (1974).
- [54] D. N. Batchelder, D. L. Losee, and R. O. Simmons, Phys. Rev. **162**, 767 (1967).
- [55] Y. Endoh, G. Shirane, and J. Skalyo, Jr., Phys. Rev. B **11**, 1681 (1975).
- [56] L. A. Schwalbe, R. K. Crawford, H. H. Chen, R. A. Aziz, and M. J. Slaman, J. Chem. Phys. **66**, 4493 (1977).
- [57] O. G. Peterson, D. N. Batchelder, and R. O. Simmons, Phys. Rev. **150**, 703 (1966).
- [58] S. Gewurtz and P. Stoicheff, Phys. Rev. B **10**, 3487 (1974).
- [59] D. L. Losee and R. O. Simmons, Phys. Rev. **172**, 944 (1968).
- [60] J. Skalyo, Jr., Y. Endoh, and G. Shirane, Phys. Rev. B **9**, 1797 (1974).
- [61] R. M. Martin and R. J. Needs, Phys. Rev. B **34**, 5082 (1986).
- [62] C. Mailhot, L. H. Yang, and A. K. McMahan, Phys. Rev. B **46**, 14419 (1992).
- [63] M. I. Eremets, A. G. Gavriluk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, and R. Boehler, Nat. Mat. **3**, 558 (2004).
- [64] A. K. McMahan and R. LeSar, Phys. Rev. Lett. **54**, 1929 (1985).

Conclusion

Ce travail de thèse constitue une contribution à l'élargissement du domaine d'applicabilité de la méthode Kohn-Sham, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, aux systèmes dont le comportement est majoritairement gouverné par les effets des forces intermoléculaires du type van der Waals. Un moyen efficace d'inclure les effets de corrélations électroniques de longue portée, responsables de la cohésion des systèmes faiblement liés, consiste à reprendre les idées de séparation de portée. La construction d'une extension multidéterminantale de la méthode Kohn-Sham, au départ développée dans le but d'une amélioration de la description des effets de quasi-dégénérescence présents dans certains systèmes atomiques et moléculaires, s'avère être également une bonne approche dans le but d'obtenir une description quantitative des effets de corrélations non-locales dynamiques. La vision d'une combinaison d'approches provenant d'une part du monde de la physique de solide en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et d'autre part, par le raffinement de la description obtenu par l'ajout d'une approche en fonction d'onde plus conforme aux habitudes des chimistes quanticiens, résume bien le formalisme développé, implémenté et testé durant ce travail de thèse.

Il est alors possible de rassembler les contributions de ce travail sous trois aspects distincts : au niveau du formalisme, avec l'application de l'extension multidéterminantale de la méthode Kohn-Sham combinée à un traitement perturbatif capable de rendre compte des effets de corrélations de longue portée, ensuite par l'utilisation de la séparation de portée dans le contexte de la recherche de fonctionnelle d'échange asymptotiquement correcte pour s'affranchir des problèmes de self-interaction, et pour finir l'obtention d'une méthode capable de prédire, avec une bonne précision et pour un coût computationnel raisonnable, tant au niveau moléculaire que pour des systèmes étendus, la cohésion de systèmes faiblement liés.

A la suite de l'étude menée aussi bien sur les dimères de gaz rares que sur les solides du même type, une liste constituée d'un certain nombre de conditions qu'une extension de la méthode Kohn-Sham habituelle devrait remplir pour améliorer la description des forces de dispersion, a été dressée. Pour l'heure seul le schéma RSH+MP2 est en mesure de répondre favorablement à l'ensemble de ces requêtes. Le formalisme ainsi développé, reprend les idées générales de la séparation de portée déjà appliquées dans les approches multidéterminantales qui peuvent être vues comme des généralisations de la méthode Kohn-Sham usuelle. L'idée fondamentale à la base de notre schéma de calcul part du constat évident qu'aucune approximation actuelle, locale ou semi-locale, de la fonctionnelle de corrélation n'est pour l'heure en mesure de rendre compte des effets purement non-locaux de corrélations dynamiques. L'idée d'ajouter "à la main" cette contribution s'impose alors d'elle-même, mais afin d'éviter tous les problèmes relatifs au double comptage, il a semblé évident qu'une décomposition de l'interaction électronique en deux composantes de courte et longue portée devrait constituer une solution acceptable. La combinaison d'un traitement explicite en terme d'orbitales de la composante d'échange de longue portée, avec une fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée, contrôlée par un seul paramètre, assure d'une part que les seules responsables de la cohésion des systèmes faiblement liés sont effectivement les corrélations de longue portée, et autorise un développement perturbatif capable de rendre compte des forces de dispersion. Un avantage indéniable de ce formalisme réside aussi dans la possibilité de son implémentation aussi bien dans une approche en base localisée de type gaussienne, que dans un programme de simulation en conditions périodiques.

En marge du premier objectif du développement de la méthode RSH+MP2, la construction d'une fonctionnelle hybride d'un nouveau type, à portée séparée, s'est révélée être particulièrement intéressante. En effet la fonctionnelle RSHX LDA basée sur une séparation effective de l'interaction électron-électron uniquement au niveau du terme d'échange, a permis d'une part l'étude détaillée d'un grand nombre de propriétés moléculaires en fonction du paramètre contrôlant la portée de l'interaction, mais d'autre part, se place assez idéalement dans le contexte de la recherche d'une fonctionnelle possédant un potentiel asymptotiquement correct, qui constitue un autre sujet actuellement de pointe dans la recherche d'amélioration de la théorie de la fonctionnelle de densité. Au regard de la description obtenue des courbes de dissociation de complexes A_2^+ par exemple, de nombreux autres calculs devraient être menés : des barrières de réactions, des phénomènes de transfert de charge pour ne citer qu'eux. Son application aux solides devrait aussi être effectuée dans un avenir proche pour tenter de remédier aux défauts des structures de bandes produites par les fonctionnelles d'échange-corrélation habituelles. Un passage au formalisme "*Optimized Effective Potential*", dans le but d'obtenir un potentiel local et non une simple fonctionnelle hybride semble aussi une solution à envisager pour mieux décrire encore les états électroniques dans le formalisme Kohn-Sham.

Pour en revenir au problème de l'inclusion des forces de dispersion dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en comparaison des solutions actuellement proposées, la proposition développée durant ce travail de thèse offre un certain nombre d'avantages indéniables. En effet, à la vue des résultats produits par le schéma RSH+MP2 concernant les dimères de gaz rares et les alcalino-terreux, il est définitivement envisageable de s'attaquer à la description de systèmes de type van der Waals plus complexes. Les résultats RSH+MP2 au niveau moléculaire, qui égalent ou surpassent même souvent les calculs au niveau MP2, laissent à penser que ce schéma, à la différence des fonctionnelles d'échange-corrélation habituelles, est en mesure de décrire tous les types de systèmes faiblement liés, de manière précise et fiable. L'avantage certain de la réduction de l'erreur de superposition de base est un autre argument fort en faveur de l'utilisation du calcul RSH+MP2 dans des cas pour lesquels les méthodes post-Hartree-Fock se révèlent trop coûteuses du fait de la répétition des calculs dans la base du complexe prise dans sa totalité. Nous pouvons alors facilement espérer étendre l'ensemble des applications possibles du schéma RSH+MP2 aux systèmes possédant aussi des liaisons hydrogènes, des travaux devraient rapidement commencer dans ce sens sur la détermination des potentiels d'interaction entre des molécules d'eau.

De plus, en conditions périodiques, nous pouvons voir cette implémentation du schéma RSH+MP2 comme la première implémentation d'un calcul de type MP2 en ondes-planes. Cela constitue déjà en soi une belle avancée, néanmoins des développements nécessaires seront à apporter, afin de rendre plus efficace et moins coûteuse l'implémentation directe actuelle. En passant notamment au formalisme des fonctions de Wannier et de la description des états virtuels par des fonctions oscillantes, il est possible d'imaginer d'étendre encore un peu plus le domaine d'applicabilité de ce schéma de calcul en conditions périodiques. Les résultats préliminaires obtenus à la fin de ce travail de thèse offrent déjà, de nombreuses perspectives intéressantes, passant, par exemple, par l'étude de certains cristaux moléculaires simples.

Le fait que la méthode RSH+MP2 soit maintenant pleinement utilisable d'une part dans un programme de chimie quantique mais également dans un outil de simulation de matériaux tridimensionnels, laisse présager de nombreuses études concernant la description de phénomènes liés aux interactions du type van der Waals par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Annexe A

Théorie perturbative

Il est évident que de nombreux ouvrages de grande qualité, citons par exemple [1, 2], traitent de ce passage obligé de l'apprentissage de la mécanique quantique, mais il me semble important de proposer ce rappel car il introduit un grand nombre de notations très utiles dans toute la suite de l'exposé de ce travail de thèse.

A.1 Approche Rayleigh-Schrödinger

La théorie des perturbations stationnaires (indépendantes du temps) est très largement utilisée en mécanique quantique, car elle correspond bien à la démarche habituelle des physiciens et chimistes quanticiens : dans l'étude d'un phénomène ou d'un système physique donné, on commence par dégager les effets principaux qui donnent à ce phénomène ou ce système sa physionomie générale. Lorsque celle-ci est comprise, on essaie de détailler un peu plus la description en tenant compte d'effets que l'on avait négligés en première approximation : c'est dans le traitement de ces effets secondaires que la théorie des perturbations est couramment utilisée.

A.1.1 Idée de base

Considérons l'hamiltonien indépendant du temps suivant :

$$\hat{H}|\psi\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{A.1})$$

Trouver des solutions à cette équation est le plus souvent difficile, mais si nous connaissons les solutions à l'ordre zéro :

$$\hat{H}_0|\varphi_0\rangle = \epsilon_0|\varphi_0\rangle, \quad (\text{A.2})$$

en écrivant la correction à l'énergie $\Delta E = E - E_0$, il vient :

$$(\hat{H}_0 - \epsilon_0)|\psi\rangle = (\Delta E - \hat{V})|\psi\rangle. \quad (\text{A.3})$$

De plus, le problème de la détermination de la phase de $|\psi\rangle$ peut être résolue en imposant une contrainte de normalisation sur la solution perturbée :

$$\langle\varphi_0|\psi\rangle = 1. \quad (\text{A.4})$$

En introduisant l'opérateur résolvant réduit $\hat{R}_0$ comme :

$$\hat{R}_0 = (1 - |\varphi_0\rangle\langle\varphi_0|)(\hat{H}_0 - \epsilon_0)^{-1}, \quad (\text{A.5})$$

qui n'est finalement que l'opérateur inverse de $(\hat{H}_0 - E_0)$ dans l'espace des fonctions orthogonales à $|\varphi_0\rangle$, il est possible, en appliquant $\hat{R}_0$ aussi bien à gauche qu'à droite du signe d'égalité de l'équation (A.3), d'écrire :

$$\hat{R}_0(\hat{H}_0 - \epsilon_0)|\psi\rangle = \hat{R}_0(\Delta E - \hat{V})|\psi\rangle. \quad (\text{A.6})$$

Grâce à la définition du résolvant (equation (A.5)), et à la condition de normalisation intermédiaire (equation (A.4)), il vient pour la fonction d'onde :

$$|\psi\rangle = |\varphi_0\rangle + \hat{R}_0(\Delta E - \hat{V})|\psi\rangle \quad (\text{A.7})$$

et par suite, en multipliant l'équation (A.3) par $|\varphi_0\rangle$, la correction à l'énergie est :

$$\Delta E = \langle \varphi_0 | \hat{V} | \psi \rangle. \quad (\text{A.8})$$

En modifiant à peine l'équation de départ, c'est à dire en introduisant un paramètre qui contrôle linéairement la perturbation, il est possible d'obtenir des relations itératives.

A.1.2 Processus récursif

Le développement en série de l'équation suivante :

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})|\psi\rangle = \Delta E |\psi\rangle, \quad (\text{A.9})$$

avec

$$\Delta E = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Delta E^{(n)} \quad \text{et} \quad |\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\psi^{(n)}\rangle, \quad (\text{A.10})$$

mène à partir des équations (A.7) et (A.8) aux deux équations intermédiaires suivantes :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Delta E^{(n)} = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^{m+1} \langle \varphi_0 | \hat{V} | \psi^{(m)} \rangle \quad (\text{A.11})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n |\psi^{(n)}\rangle = |\varphi_0\rangle + \hat{R}_0 \left(\sum_{m=1}^{\infty} \lambda^m \Delta E^{(m)} - \lambda \hat{V} \right) \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k |\psi^{(k)}\rangle. \quad (\text{A.12})$$

La collecte des termes qui possèdent la même puissance donne les formules récursives générales :

$$\Delta E^{(n)} = \langle \varphi_0 | \hat{V} | \psi^{(n-1)} \rangle \quad (\text{A.13})$$

$$|\psi^{(n)}\rangle = -\hat{R}_0 \hat{V} |\psi^{(n-1)}\rangle + \sum_{k=1}^{n-1} \Delta E^{(k)} \hat{R}_0 |\psi^{(n-k)}\rangle. \quad (\text{A.14})$$

A.1.3 Expressions des corrections aux premiers ordres

Dans le cas d'un système non-dégénéré, le résolvant peut s'écrire avec les énergies ϵ_k des états propres φ_k de $\hat{H}_0$, comme :

$$\hat{R}_0 = \sum_{k \neq 0} \frac{|\varphi_k\rangle \langle \varphi_k|}{\epsilon_k - \epsilon_0}. \quad (\text{A.15})$$

à l'ordre 1

- Correction de l'énergie

$$\Delta E^{(1)} = \langle \varphi_0 | \hat{V} | \varphi_0 \rangle \quad (\text{A.16})$$

- Correction de la fonction d'onde

$$|\psi^{(1)}\rangle = -\hat{R}_0 \hat{V} |\varphi_0\rangle = -\sum_{k \neq 0} \frac{\langle \varphi_k | \hat{V} | \varphi_0 \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_0} |\varphi_k\rangle \quad (\text{A.17})$$

à l'ordre 2

- Correction de l'énergie

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle \varphi_0 | \hat{V} | \psi^{(1)} \rangle = -\langle \varphi_0 | \hat{V} \hat{R}_0 \hat{V} | \varphi_0 \rangle \\ &= -\sum_{k \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \hat{V} | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \hat{V} | \varphi_0 \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_0} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

- Correction de la fonction d'onde

$$\begin{aligned} |\psi^{(2)}\rangle &= \hat{R}_0 \hat{V} \hat{R}_0 \hat{V} |\psi^{(1)}\rangle + \hat{R}_0 E^{(1)} \hat{R}_0 \hat{V} |\psi^{(0)}\rangle \\ &= \hat{R}_0 \hat{V} \hat{R}_0 \hat{V} |\varphi_0\rangle - \hat{R}_0 \langle \varphi_0 | \hat{V} | \varphi_0 \rangle \hat{R}_0 \hat{V} |\varphi_0\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Enfin, il est bon de signaler qu'un théorème existe, qui prouve qu'à partir de la connaissance de la correction de la fonction d'onde à un ordre n , on peut écrire la correction de l'énergie à l'ordre $(2n + 1)$; c'est le théorème de Dalgarno [3]. Dans la suite, nous allons pourtant nous limiter au développement au second ordre car les effets de dispersion y apparaissent naturellement.

A.2 Application aux forces intermoléculaires : approximation de polarisation

A partir du cadre défini précédemment, il est possible de dériver une expression simple des énergies d'interaction. Soit deux sous-systèmes sans interaction, définissant l'hamiltonien non-perturbé, nous allons traiter par perturbation le terme d'interaction entre les deux monomères.

A.2.1 Hamiltonien non-perturbé

Dans le cas d'un système sans interaction, la solution de l'équation de Schrödinger :

$$(\hat{H}^A + \hat{H}^B) |\varphi_0\rangle = E_0 |\varphi_0\rangle, \quad (\text{A.20})$$

avec :

$$\hat{H}^A |\psi_0^A\rangle = \epsilon_0^A |\psi_0^A\rangle \quad \hat{H}^B |\psi_0^B\rangle = \epsilon_0^B |\psi_0^B\rangle, \quad (\text{A.21})$$

où l'hamiltonien est :

$$\hat{H}^X = \sum_{i \in X} \left(\hat{T}_i - \sum_{\alpha \in X} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right) + \sum_{\substack{i,j \in X \\ i < j}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \in X \\ \alpha < \alpha'}} \frac{Z_\alpha Z_{\alpha'}}{R_{\alpha\alpha'}}, \quad (\text{A.22})$$

est donnée par le produit direct des fonctions d'onde des monomères :

$$|\varphi_0\rangle = |\psi_0^A \psi_0^B\rangle. \quad (\text{A.23})$$

L'énergie du complexe s'écrit comme la somme des deux énergies des sous-systèmes :

$$E_0 = \epsilon_0^A + \epsilon_0^B. \quad (\text{A.24})$$

Cette approximation du produit direct des fonctions d'onde est évidemment son principal défaut, car elle ne rend pas compte du principe d'exclusion de Pauli.

A.2.2 Terme de perturbation

Une partition de l'hamiltonien est possible dans la mesure où les monomères restent distincts, en assignant à chacun d'eux un nombre de noyaux (M_X) et d'électrons (N_X). La soustraction des hamiltoniens correspondant à chaque monomère à l'hamiltonien exact du complexe :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_A+N_B} \left(\hat{T}_i - \sum_{\alpha=1}^{M_A+M_B} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_A+N_B} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha,\beta=1}^{M_A+M_B} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (\text{A.25})$$

donne la définition de l'opérateur d'interaction intermoléculaire, qui va servir de perturbation :

$$\hat{V} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{i \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\beta}{r_{i\beta}} - \sum_{\alpha \in A} \sum_{j \in B} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha j}} + \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (\text{A.26})$$

L'introduction de l'opérateur de Longuet-Higgins [4], permet la réécriture d'une manière plus compacte de l'expression de l'opérateur d'interaction. Il est défini par :

$$\hat{Q}^X(\vec{r}) = \sum_{\alpha \in X} Z_\alpha \delta(\vec{r} - \vec{R}_\alpha) - \sum_{i \in X} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (\text{A.27})$$

il inclut aussi bien la contribution électronique que nucléaire. En ces termes, la densité de charge s'écrit :

$$\varrho_{aa}(\vec{r}) = \sum_{\alpha \in X} Z_\alpha \delta(\vec{r} - \vec{R}_\alpha) - P(aa|\vec{r}, \vec{r}) \quad (\text{A.28})$$

où $P(aa|\vec{r}, \vec{r})$ est un élément de la matrice densité du premier ordre, donnée par :

$$P(ab|\vec{r}, \vec{s}) = \langle \psi_a | \hat{n}_1(\vec{r}, \vec{s}) | \psi_b \rangle \quad (\text{A.29})$$

Ce qui nous amène à la forme réduite suivante pour le potentiel d'interaction après quelques lignes :

$$\hat{V} = \int d\vec{r} \int d\vec{s} \hat{Q}^A(\vec{r}) T(\vec{r}, \vec{s}) \hat{Q}^B(\vec{s}). \quad (\text{A.30})$$

A.2.3 Approximation de polarisation

L'application directe des formules de Rayleigh-Schrödinger, dans le cas présenté ci-dessus, avec l'hamiltonien d'ordre zéro (équation (A.20)), donne les résultats de l'approximation de polarisation à un ordre

quelconque :

$$E_{\text{pol}}^{(n)} = \langle \varphi_0 | \hat{V} | \varphi_{\text{pol}}^{(n-1)} \rangle \quad (\text{A.31})$$

$$|\varphi_{\text{pol}}^{(n)}\rangle = -\hat{R}_0 \hat{V} |\varphi_{\text{pol}}^{(n-1)}\rangle - \sum_{k=1}^{n-1} \Delta E^{(k)} \hat{R}_0 |\varphi_{\text{pol}}^{(n-k)}\rangle. \quad (\text{A.32})$$

Correction à l'ordre 1

Au premier ordre c'est évidemment la correction de type électrostatique qui va apparaître immédiatement, autrement dit c'est l'interaction "classique" entre la densité de charge d'un monomère avec le potentiel créé par son partenaire. En effet, il vient :

$$E_{\text{pol}}^{(1)} = \langle \psi_0^A \psi_0^B | \hat{V} | \psi_0^A \psi_0^B \rangle \quad (\text{A.33})$$

qui après le passage par l'opérateur de Longuet-Higgins donne :

$$E_{\text{pol}}^{(1)} = \int d\vec{r} \int d\vec{s} \langle \psi_0^A | \hat{\rho}^A(\vec{r}) | \psi_0^A \rangle T(\vec{r}, \vec{s}) \langle \psi_0^B | \hat{\rho}^B(\vec{s}) | \psi_0^B \rangle. \quad (\text{A.34})$$

Le potentiel électrostatique d'un monomère n'étant ni plus ni moins que :

$$V^X(\vec{r}) = \int d\vec{s} T(\vec{r}, \vec{s}) \varrho_{00}^X(\vec{s}), \quad (\text{A.35})$$

il est facile de voir l'origine de ce terme.

Correction à l'ordre 2

C'est à ce niveau de perturbation qu'apparaissent les premiers phénomènes de dispersion. D'après l'équation (A.30), avec un peu de travail, nous obtenons :

$$E_{\text{pol}}^{(2)} = - \sum_{ij \neq 00} \frac{|\langle \psi_0^A \psi_0^B | \hat{V} | \psi_i^A \psi_j^B \rangle|^2}{\Delta \epsilon_{0i}^A + \Delta \epsilon_{0j}^B}, \quad (\text{A.36})$$

où $\Delta \epsilon_{0i}^A = \epsilon_i^A - \epsilon_0^A$. Il est aisé de définir trois composantes :

$$E_{\text{pol}}^{(2)} = - \sum_{j \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^A \psi_0^B | \hat{V} | \psi_0^A \psi_j^B \rangle|^2}{\Delta \epsilon_{0j}^B} \quad \text{induction } A \rightarrow B \quad (\text{A.37})$$

$$- \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^A \psi_0^B | \hat{V} | \psi_i^A \psi_0^B \rangle|^2}{\Delta \epsilon_{0i}^A} \quad \text{induction } A \leftarrow B \quad (\text{A.38})$$

$$- \sum_{\substack{i \neq 0 \\ j \neq 0}} \frac{|\langle \psi_0^A \psi_0^B | \hat{V} | \psi_i^A \psi_j^B \rangle|^2}{\Delta \epsilon_{0i}^A + \Delta \epsilon_{0j}^B} \quad \text{dispersion,} \quad (\text{A.39})$$

quelques précisions peuvent être apportées sur l'origine physique de chaque terme et leur importance.

Terme d'induction

Le terme d'induction $A \leftarrow B$ par exemple peut être écrit :

$$\begin{aligned}\Delta E_{pol}^{(2)}(\text{ind}, A \leftarrow B) &= -\langle \psi_0^A \psi_0^B | \hat{V} \hat{R}_0^A | \psi_0^B \rangle \langle \psi_0^B | \hat{V} | \psi_0^A \psi_0^B \rangle \\ &= -V^B(\vec{r}) \langle \varrho^A(\vec{r}) \hat{R}_0 \varrho^A(\vec{s}) \rangle V^B(\vec{r}) \\ &= -\frac{1}{2} V^B(\vec{r}) K(\varrho^A(\vec{r}), \varrho^A(\vec{s})) V^B(\vec{r}),\end{aligned}\tag{A.40}$$

où $K(\varrho^A(\vec{r}), \varrho^A(\vec{s})) = \alpha^A(\vec{r}, \vec{s}; \omega = 0)$ est la fonction de réponse linéaire de la densité de charge, c'est à dire la susceptibilité, qui donne la modification de la densité de charge induite par l'action d'un champ statique extérieur. Elle a pour définition en terme de somme sur les états à une fréquence ω , où $\hbar\omega_{0i}^A = \epsilon_{0i}^A$:

$$\alpha^A(\vec{r}, \vec{s}; \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{i \neq 0} \frac{[\langle \psi_0^A | \hat{\varrho}(\vec{r}) | \psi_i^A \rangle \langle \psi_0^A | \hat{\varrho}(\vec{s}) | \psi_i^A \rangle + \langle \psi_0^A | \hat{\varrho}(\vec{s}) | \psi_i^A \rangle \langle \psi_0^A | \hat{\varrho}(\vec{r}) | \psi_i^A \rangle] \omega_{0i}^A}{(\omega_{0i}^A)^2 - \omega^2}.\tag{A.41}$$

Terme de dispersion

Le terme de dispersion (équation (A.38)) quant à lui s'écrit :

$$\Delta E_{pol}^{(2)}(\text{disp}) = \iiint T(\vec{r}, \vec{s}) T(\vec{r}', \vec{s}') \frac{1}{\hbar} \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{\varrho_{0i}^A(\vec{r}) \varrho_{0i}^A(\vec{r}') \varrho_{0j}^B(\vec{s}) \varrho_{0j}^B(\vec{s}')}{\omega_{0i}^A + \omega_{0j}^B}.\tag{A.42}$$

La double sommation peut être séparée grâce à :

$$\frac{1}{x+y} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{x}{x^2 + \omega^2} \frac{y}{y^2 + \omega^2} d\omega\tag{A.43}$$

et il vient :

$$\begin{aligned}\Delta E_{pol}^{(2)}(\text{disp}) &= \iiint T(\vec{r}_1, \vec{s}_1) T(\vec{r}_2, \vec{s}_2) \times \\ &\quad \frac{2}{\pi} \int d\omega \frac{1}{\hbar} \sum_{i \neq 0} \frac{\omega_{0i}^A \varrho_{0i}^A(\vec{r}_1) \varrho_{0i}^A(\vec{r}_2)}{\omega_{0i}^A{}^2 + \omega^2} \sum_{j \neq 0} \frac{\omega_{0j}^B \varrho_{0j}^B(\vec{s}_1) \varrho_{0j}^B(\vec{s}_2)}{\omega_{0j}^B{}^2 + \omega^2}.\end{aligned}\tag{A.44}$$

Finalement dans chaque sommation apparaît la susceptibilité dynamique de la densité de charge aux fréquences imaginaires $i\omega$,

$$\alpha(\vec{r}, \vec{s}; i\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{i \neq 0} \frac{[\langle \psi_0 | \hat{\varrho}(\vec{r}) | \psi_i \rangle \langle \psi_0 | \hat{\varrho}(\vec{s}) | \psi_i \rangle + \langle \psi_0 | \hat{\varrho}(\vec{s}) | \psi_i \rangle \langle \psi_0 | \hat{\varrho}(\vec{r}) | \psi_i \rangle] \omega_{0i}}{\omega_{0i}^2 + \omega^2}.\tag{A.45}$$

$\alpha(\vec{r}, \vec{s}; \omega)$ avec ω réel décrit la variation linéaire de la densité électronique en $\vec{r}$, sous l'influence d'une perturbation mono-électronique localisée en $\vec{s}$, et oscillant à la fréquence ω . Ce qui donne une généralisation de la formulation de Casimir-Polder [5] :

$$\begin{aligned}\Delta E_{pol}^{(2)}(\text{disp}) &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \iiint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{s}_1 d\vec{s}_2 \\ &\quad \times \alpha^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2; i\omega) T(\vec{r}_2, \vec{s}_2) \alpha^B(\vec{s}_1, \vec{s}_2; i\omega) T(\vec{r}_1, \vec{s}_1)\end{aligned}\tag{A.46}$$

qui peut être interprétée comme une corrélation électronique entre deux densités de charge fluctuantes, faisant ainsi le lien avec les approches basées sur le théorème de fluctuation-dissipation. Il est à noter que plusieurs travaux [4, 6, 7] donnent cette dérivation, et que la formule de Casimir-Polder n'est qu'une approximation multipolaire de l'équation (A.45). En d'autres termes, cette dernière équation rend compte de tous les effets des moments multipolaires instantanés ainsi que des contributions de courte-portée résultantes du recouvrement des distributions de charge.

Bibliographie

- [1] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*, Mc Graw-Hill Inc, 1989, First edition rev.
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, volume I et II, Hermann, 1973.
- [3] A. Dalgarno and A. L. Stewart, Proc. R. Soc. London Ser. **A 238**, 269 (1956).
- [4] H. C. Longuet-Higgins, Discuss Faraday Soc. **40**, 7 (1965).
- [5] H. B. G. Casimir and D. Polder, Phys. Rev. **73**, 360 (1948).
- [6] R. McWeeny, Croat. Chem. Acta **57**, 865 (1984).
- [7] Y. Dmitriev and G. Peinel, Int. J. Quantum Chem. **19**, 763 (1981).

Annexe B

Fonctionnelle HSE03

Il est apparu nécessaire d'implémenter la fonctionnelle développée durant le travail de thèse de Heyd [1], dans le but d'obtenir une solution alternative à la fonctionnelle d'échange de courte portée locale, en passant à une fonctionnelle d'échange de courte portée avec correction de gradient. Cette annexe présente de manière succincte la construction de la fonctionnelle ainsi que l'aspect pratique de son implémentation dans VASP.

B.1 Rappel

Basée sur une modification du noyau d'interaction dans la fonctionnelle d'échange PBE [2], la fonctionnelle de Heyd, Scuseria et Ernzerhof (HSE03) est construite à partir du trou d'échange de la fonctionnelle PBE [3] modifiée par un noyau d'interaction $\text{erfc}(\mu r)/r$. En substance, on écrit le trou d'échange grâce à :

$$J^{\text{HSE},sr}(n, s, y) = J^{\text{PBE}}(s, y) \times \text{erfc}\left(\frac{\mu y}{k_F}\right), \quad (\text{B.1})$$

avec pour définition des paramètres, les expressions suivantes : le gradient réduit usuel défini par $s = |\nabla n|/(2nk_F)$ avec $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ et où y correspond aux différentes distances, sur lesquelles l'intégration doit être effectuée. Il vient alors l'expression du facteur d'amélioration de la nouvelle fonctionnelle par intégration :

$$f_x^{\text{HSE},sr}(n, s) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty dy y J^{\text{HSE},sr}(n, s, y). \quad (\text{B.2})$$

Malheureusement l'intégration analytique de cette expression n'est pas possible car l'expression de $J^{\text{HSE},sr}(n, s, y)$ contient un terme non intégrable, qui a été d'abord remplacé par une somme de gaussienne [4] puis dans une version révisée de la fonctionnelle [5] où la fonction erfc est remplacée par une expression autorisant l'intégration. Il en résulte une expression analytique assez complexe de l'énergie d'échange, qui ne peut donner que très difficilement accès au potentiel d'échange.

B.2 Solutions pratiques adoptées

La difficulté de l'implémentation de cette fonctionnelle réside dans le fait que la dérivée fonctionnelle de l'expression de l'énergie ne peut s'écrire de manière simple d'un point de vue de l'implémentation. Nous avons donc préféré, comme Heyd l'a suggéré [1], utiliser, pour une valeur du paramètre de séparation, une grille de valeurs à 2 entrées, l'une correspondant à la densité, l'autre au gradient réduit, et effectuer des interpolations à l'aide de fonctions spline [6] afin d'obtenir les énergies et les dérivées nécessaires pour la construction du potentiel. L'avantage de cette méthode est le coût computationnel, car une fois la grille de valeurs générée, le coût de la détermination des valeurs interpolées est bien plus faible que

la répétition de la somme de toutes les opérations nécessaires pour une valeur de l'énergie. Pour donner une idée de la complexité du calcul d'une valeur du facteur d'amélioration, la routine implémentée dans VASP est donnée un peu plus loin.

B.3 Vérifications

Comme exemple de la bonne tenue de l'implémentation de HSE03 dans VASP, on peut donner la reproduction du calcul des déviations moyennes des enthalpies de formations sur un ensemble de 55 molécules présentée dans la figure B.1. Les paramètres de ces calculs coûteux ont été repris du travail de J. Paier [7] sur la fonctionnelle PBE0, qui a montré la concordance quasi-parfaite des résultats utilisant ces paramètres (cut-off, données PAW, grille de la transformée de Fourier) avec des calculs Gaussian utilisant la base aug-cc-pVQZ.

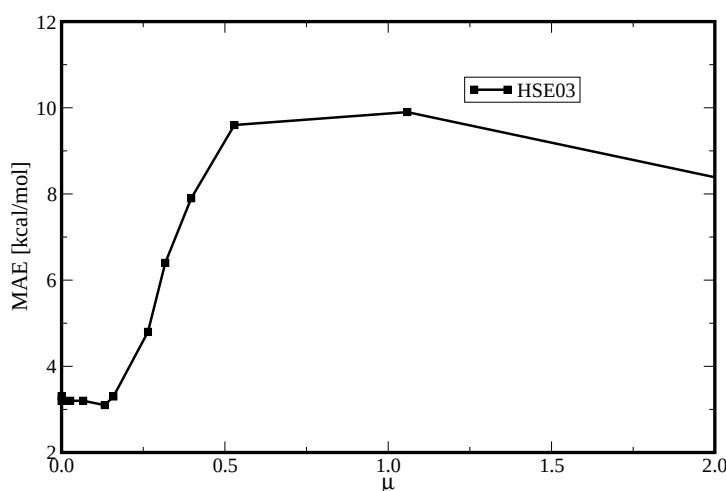


FIG. B.1 – *Moyenne des erreurs absolues (MAE) des enthalpies de formation de petites molécules de l'ensemble G2-1 pour la fonctionnelle HSE03 en fonction du paramètre μ .*

L'accord entre ces résultats et les calculs de Heyd est plus qu'acceptable, des petites différences arrivant dans certains cas, qui peuvent être imputées aux variations de base. Il est possible, par exemple, de comparer les énergies d'atomisation données par l'implémentation de Heyd et celles produites par VASP, comme présentées dans le tableau B.1.

Molécule	Exp. ^a	$\sum D_e^{\text{Heyd}}$	$\sum D_e^{\text{VASP}}$
LiH	56.0	54.0	53.4
BeH	46.9	57.0	56.8
CH	79.9	83.2	83.4
CH2 (trip.)	179.6	193.7	194.2
CH2 (sing.)	170.6	176.5	176.5
CH3	289.2	308.4	308.8
CH4	392.5	417.4	417.8
NH	79.0	85.6	86.0
NH2	170.0	183.4	183.5
NH3	276.7	294.9	294.9
H2O	219.3	227.1	226.2
FH	135.2	137.1	136.4
Li2	24.0	19.6	19.0
LiF	137.6	134.7	132.6
C2H2	388.9	403.4	404.5
C2H4	531.9	563.2	564.1
C2H6	666.3	711.3	712.3
CN	176.6	178.0	179.3
HCN	301.8	309.9	311.1
CO	256.2	254.6	255.1
CHO	270.3	280.3	280.1
CH2O	357.2	372.3	372.2
CH3OH	480.8	509.9	509.2
N2	225.1	222.2	225.3
N2H4	405.4	437.7	438.0
NO	150.1	153.3	153.4
O2	118.0	120.8	122.9
HOOH	252.3	262.2	260.8
F2	36.9	32.8	33.3
CO2	381.9	391.1	389.9

^aréf. [8]

TAB. B.1 – Comparaison des énergies d'atomisation, en kcal/mol, entre les résultats de Heyd et l'implémentation dans VASP pour un certain nombre de molécules du set G2-1.

```

!=====
!Functional wPBE long-range for calculation in separated interactions LR-SR
!with modified kernel Short-Range erf(\mu*r)/r
! ref1: "Hybrid Functionals based on a screened Coulomb potential" PRB 2003, vol
118 p 8207
! ref2: "Generalized gradient approximation to the angle- and system-averaged ex
change hole"
! JCP 1998, vol 109 p 3313
! ref 3 jcp 2004 vol 120 7274
!Author: Iann Gerber
!Date : 05-04
!=====
SUBROUTINE EXCHWPBE_R(OMEGA, RHO, SW, FXWPBE_SR)
!-----
! INPUT rho : DENSITY
! INPUT OMEGA : SPLITTING RANGE
! INPUT rhothr : DENSITY^(1/3)
! INPUT S: (GRAD rho)/(2*kF*rho), where kf=(3 pi^2 rho)^(1/3)
! OUTPUT: EXCHANGE ENERGY PER ELECTRON (EX)
!-----
! Formulas:
! e_x[unif]=ax*rho^(4/3) [LDA]
! ax = -0.75*(3/pi)^(1/3)
! e_x[PBE]=e_x[unif]*FxwPBE(s,w,rho)
!-----
USE prec
USE constant
! USE xclib
IMPLICIT NONE
REAL(q) OMEGA, RHO
REAL(q) FXWPBE_SR
REAL(q) F13, F43, F12, F14, F32, F34, F94, F98, F1516
REAL(q) AX, UM, UK, UL, P0, FXPBE
REAL(q) A, B, C, D, E
REAL(q) HA1, HA2, HA3, HA4, HA5
REAL(q) FC1, FC2, EA1, EA2, EA3, EA4, EA5, EA6, EA7, EA8, EB1, WCUT
REAL(q) EGSCUT, EGA1, EGA2, EGA3
REAL(q) EXPCUT, EXEI1, EXEI2, EXEI3, EXEI4
REAL(q) PI2, SRPI, F89M, SREAL, STRA1S
REAL(q) A2, A3, A4, A12, A32, A52, W, W2, W3, W4, W5, W6, W7, W8, XKF
REAL(q) SW, S2, S3, S4, S5, S6
REAL(q) HNUM, HDEN, H, HNU1S, HDE1S, H1S, F
REAL(q) HSBW, HSBW2, HSBW3, HSBW4, HSBW6, HSBW12, HSBW32, HSBW52, HSBW72
REAL(q) DHSB, DHSB2, DHSB3, DHSB4, DHSB5, DHSB12, DHSB32, DHSB52, DHSB72
REAL(q) DHSB92, HA94, HA942, HA943, HA945, HA9412
REAL(q) DHS, DHS2, DHS3, DHS4, DHS72, DHS92, DHSW, DHSW2, DHSW52, DHSW72
REAL(q) GA, GB, EG, TM1, TM2, TM3, TM4, TM5, T10
REAL(q) EXER, EXHA94, EIIHA94, EXEI, T1, PN1, PN2
REAL(q) F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9, T2T9
! external functions
REAL(q), EXTERNAL :: ERRF, ERRFC
! Numerical factors
PARAMETER(F13=1._q/3._q, F43=4._q/3._q, F12=0.5_q, F14=0.25_q)
PARAMETER(F32=1.5_q, F34=0.75_q, F94=2.25_q, F98=1.125_q, F1516=0.9375_q)
! values for PBE enhancement factor calculation
PARAMETER(UM=0.2195149727645171_q, UK=0.8040_q, UL=UM/UK)
! Constants from the PBE hole
PARAMETER(A=1.0161144_q, B=-0.37170836_q)
PARAMETER(C=-0.077215461_q, D=0.57786348_q)
PARAMETER(E=-0.051955731_q)
! Values for H(s)
PARAMETER(HA1=0.00979681_q, HA2=0.0410834_q, HA3=0.187440_q)
PARAMETER(HA4=0.00120824_q, HA5=0.0347188_q)

```

```

! Values for F(s)
PARAMETER(FC1=6.4753871_q, FC2=0.47965830_q)
! Coefficients of the erfc(x) expansion (eb1 set later depending on wcut)
PARAMETER(EA1=-1.128223946706117_q, EA2=1.452736265762971_q)
PARAMETER(EA3=-1.243162299390327_q, EA4=0.971824836115601_q)
PARAMETER(EA5=-0.568861079687373_q, EA6=0.246880514820192_q)
PARAMETER(EA7=-0.065032363850763_q, EA8=0.008401793031216_q)
PARAMETER(WCUT=14.0_q)
! Constants for polynomial expansion of EG for small s
PARAMETER(EGSCUT=0.08_q, EGA1=-0.02628417880_q, EGA2=-0.07117647788_q)
PARAMETER(EGA3=0.08534541323_q)
! Constants for large x in exp(x)*E1(x)
PARAMETER(EXPCUT=700_q, EXEI1=4.03640_q, EXEI2=1.15198_q)
PARAMETER(EXEI3=5.03627_q, EXEI4=4.19160_q)

! General constants
PI2=PI*PI
SRPI=SQRT(PI)
F89M=-8._q/9._q

!-----
! construct modified-PBE enhancement factor
!-----
INTERMEDIATE VARIABLES

! Calculate prelim variables
XKF=(3._q*PI2*RHO)**F13
A2=A*A ; A3=A2*A ; A4=A3*A ; A12=SQRT(A) ; A32=A12*A ; A52=A32*A
W=OMEGA/XKF ; W2= W*W ; W3=W2*W ; W4=W2*W2 ; W5=W2*W3 ; W6=W3*W3
W7=W6*W ; W8=W7*W

S2=SW*SW
S3=S2*SW
S4=S2*S2
S5=S4*SW
S6=S4*S2

! Calculate H(s) and F(s) for the PBE hole
HNUM=HA1*S2+HA2*S4
HDEN=1.0_q+HA3*S4+HA4*S5+HA5*S6
H=(HNUM)/(HDEN)
HNU1S=2._q*HA1*SW+4._q*HA2*S3
HDE1S=4.0_q*HA3*S3+5.0_q*HA4*S4+6.0_q*HA5*S5
H1S=(HDEN*HNU1S-HNUM*HDE1S)/(HDEN*HDEN)
F=FC1*H+FC2

! Set exponent of the Gaussian in the approximation of the erfc function
IF (W<WCUT) THEN
EB1= 1.455915450052607_q
ELSE
EB1=2.0_q
ENDIF

! Calculate intermediate variables
HSBW=S2*H+EB1*W2 ; HSBW2=HSBW*HSBW ; HSBW3=HSBW2*HSBW ;
HSBW4=HSBW2*HSBW2 ; HSBW6=HSBW3*HSBW3
HSBW12=SQRT(HSBW) ; HSBW32=HSBW12*HSBW ; HSBW52=HSBW32*HSBW
HSBW72=HSBW52*HSBW

DHSB=D+S2*H+EB1*W2 ; DHSB2=DHSB*DHSB ; DHSB3=DHSB2*DHSB
DHSB4=DHSB2*DHSB2 ; DHSB5=DHSB4*DHSB
DHSB12=SQRT(DHSB) ; DHSB32=DHSB12*DHSB ; DHSB52=DHSB32*DHSB
DHSB72=DHSB52*DHSB ; DHSB92=DHSB72*DHSB

HA94=F94*HSBW/A ; HA942=HA94*HA94 ; HA943=HA942*HA94
HA945=HA943*HA942 ; HA9412=SQRT(HA94)

```

```

DHS=D+S2*H ; DHS2=DHS*DHS ; DHS3=DHS2*DHS ; DHS4=DHS2*DHS2
DHS72=DHS3*SQRT(DHS) ; DHS92=DHS72*DHS

DHSW=DHS +W2 ; DHSW2=DHSW*DHSW ; DHSW52=SQRT(DHSW)*DHSW2
DHSW72=DHSW52*DHSW

! Calculate G(s) using expansion for small s if necessary
IF (SW>EGSCUT) THEN
  GA=SRPI*(15._q*E+6.0_q*C*(1.0_q+F*S2)*DHS + 4.0_q*B*(DHS2)&
    & +8.0_q*A*(DHS3)) * (1.0_q/(16._q*DHS72)) &
    & -F34*PI*SQRT(A)*EXP(F94*H*S2/A)* (1._q-ERRF(F32*SW*SQRT(H/A)))

  GB=F1516*SRPI*S2/DHS72
  EG=-(F34*PI+GA)/GB
ELSE
  EG=EGA1+EGA2*S2+EGA3*S4
ENDIF
! calculate the terms needed in any case

TM2=(DHS2*B + DHS*C + 2._q*E +DHS*S2*C*F +2._q*S2*EG )/2._q/DHS3
TM3=-W*(4._q*DHSW2*B +6._q*DHSW*C + 15._q*E + 6.0_q*DHSW*S2*C*F + &
  & 15._q*S2*EG)/8._q/DHS/DHSW52
TM4=-W3*(DHSW*C + 5._q*E + DHSW*S2*C*F + 5.0_q*S2*EG)/2._q/DHS2/DHSW52
TM5=-W5*(E+S2*EG)/DHS3/DHSW52

! Calculate t10 unless that would generate a division by zero

IF ((SW>0.0_q).OR.(W>0.0_q)) THEN
  T10=F12*A*LOG(HSBW/DHSB)
ENDIF
! Calculate exp(x)*f(x) depending on the size of x

IF (HA94<EXPCUT) THEN
  EXER=PI*EXP(HA94)*(ERRFC(HA9412))
  EXHA94=EXP(HA94)
  EIIHA94=-EXPINT(1,HA94)
  EXEI=EXHA94*EIIHA94
ELSE
  EXER=PI*(1._q/(SRPI*HA9412)-1._q/(2._q*SQRT(PI*HA943))+ &
    & 3._q/(4._q*SQRT(PI*HA945)))
  EXEI=-((1._q/HA94)*(HA942+EXEI1*HA94+EXEI2)/
    & (HA942+EXEI3*HA94+EXEI4))
ENDIF
IF (W==0.0_q) THEN
!Fall back to the PBE hole expression
  T1=-F12*A*EXEI
  IF (SW>0.0_q) THEN
    TM1=T1+T10
    FXWPBE_SR=F89M*(TM1+TM2)
  ELSE
    FXWPBE_SR=1._q
  ENDIF
ELSE IF (W>WCUT) THEN
! Use simple gaussian approximation for large w
  TM1=-F12*A*(EXEI+LOG(DHSB)-LOG(HSBW))
  FXWPBE_SR=F89M*(TM1+TM2+TM3+TM4+TM5)
ELSE
! For everything else use the full blown expression
!
! First calculate the polynomials for the first term
  PN1=-F32*EA1*A12*W + 27._q*EA3*W3/(8._q*A12)-243._q*EA5*W5/ &
    & (32._q*A32) + 2187._q*EA7*W7/(128._q*A52)
  PN2=-A + F94*EA2*W2 - 81._q*EA4*W4/(16.0_q*A) + &
    & 729._q*EA6*W6/(64._q*A2) - 6561._q*EA8*W8/(256._q*A3)

! The first term is
  T1=F12*(PN1*EXER+PN2*EXEI)

```

```

! The factors for the main polynomials in w
F2= F12*EA1*SRPI*A/DHSB12
F3= F12*EA2*A/DHSB
F4= EA3*SRPI*(-F98/HSBW12+F14*A/DHSB32)
F5= EA4*(1._q/128._q)*(-144._q*(1._q/HSBW)+64._q*(1._q/DHSB2)*A)
F6= EA5*(3._q*SRPI*(3._q*DHSB52*(9.0_q*HSBW-2._q*A)+4.0_q &
  & *HSBW32*A2))/(32._q*DHSB52*HSBW32*A)
F7= EA6*((32._q*A)/DHSB3 + (-36._q+(81._q*S2*H)/A)/HSBW2))&
  & /32._q
F8= EA7*(-3._q*SRPI*(-40._q*HSBW52*A3+9.0_q*DHSB72*(27._q &
  & *HSBW2-6.0_q*HSBW*A+4._q*A2)))/(128._q*DHSB72*HSBW52*A2)
F9= (324._q*EA6*EB1*DHSB4*HSBW*A + EA8*(384._q*HSBW3*A3 &
  & +DHSB4*(-729._q*HSBW2+324._q*HSBW*A-288._q*A2))) &
  & /(128._q*DHSB4*HSBW3*A2)

T2T9= F2*W+F3*W2+F4*W3+F5*W4+F6*W5+F7*W6+F8*W7+f9*W8

! The final value of the first term for 0<omega<wcut is
TM1= T1+ T2T9 +T10
FXWPBE_SR=F89M*(TM1+TM2+TM3+TM4+TM5)
ENDIF
! write (*,*) RHO,S,FXWPBE_SR
RETURN
END SUBROUTINE

```


Bibliographie

- [1] J. Heyd, *Screened Coulomb hybrid density functionals*, Thèse de doctorat, Rice University, 2004.
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [3] M. Ernzerhof and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **109**, 3313 (1998).
- [4] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [5] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120**, 7274 (2004).
- [6] S. A. T. William H. Press, Brian P. Flannery and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, 1988.
- [7] J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, and G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **122**, 234102 (2005).
- [8] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **109**, 2092 (1998).

Annexe C

Théorie perturbative appliquée au calcul RSH

Dans cette annexe, va être redéveloppée, à l'image de l'appendice A de la référence [1], la théorie perturbative (cf. Annexe A) appliquée au cas particulier du partitionnement de l'interaction électron-électron et le traitement des corrélations électroniques de longue portée qui lui est associé. Ce développement s'inspire en partie des résultats obtenus dans le cadre DFT [2], ainsi que du traitement d'une perturbation non-linéaire [3, 4] développée dans un tout autre contexte.

C.1 Formulation générale

L'application d'une théorie perturbative non-linéaire requiert une définition claire des différentes composantes de l'hamiltonien, et dans un premier temps, nous allons garder une formulation générale sans détailler la forme des termes, l'application au cas RSH sera explicitée à la fin de cette annexe. Effectuons d'abord une description de la forme de l'hamiltonien.

C.1.1 Partitionnement de l'hamiltonien

L'expression de l'énergie totale peut s'écrire de la manière suivante :

$$E^\lambda = \min_{\Psi \rightarrow n} \left\{ \langle \Psi | \hat{H}_0 + \lambda \hat{W} | \Psi \rangle + F[n_\Psi] \right\}, \quad (\text{C.1})$$

dans laquelle la minimisation contrainte est réalisée pour toutes les fonctions d'onde normalisées à N -électrons, avec la condition $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, où $n_\Psi = \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle$. L'équation (C.1) implique un hamiltonien non perturbé $\hat{H}_0$, une perturbation $\hat{W}$ et une fonctionnelle de la densité $F[n]$. Nous sommes alors en mesure d'écrire une équation de Euler-Lagrange qui détermine la fonction d'onde $|\Psi^\lambda\rangle$ minimisant cette expression :

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W} + \hat{\Omega}^\lambda \right) |\Psi^\mu\rangle = \mathcal{E}^\lambda |\Psi^\mu\rangle, \quad (\text{C.2})$$

où la valeur propre $\mathcal{E}^\lambda$ est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de normalisation, et $\hat{\Omega}^\lambda$ représente l'opérateur potentiel provenant de la variation de $F[n]$. Son évolution non-linéaire en fonction de λ , est donnée par :

$$\hat{\Omega}^\lambda = \int d\vec{r} \frac{\delta F[n_\Psi]}{\delta n(\vec{r})} \hat{n}(\vec{r}), \quad (\text{C.3})$$

avec pour définition de la densité n_{Ψ^λ} , la formule $n_{\Psi^\lambda}(\vec{r}) = \langle \Psi^\lambda | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi^\lambda \rangle$. La dépendance non-linéaire de $\hat{\Omega}^{(\lambda)}$ en fonction de λ nous amène à considérer un opérateur de perturbation qui prend la forme :

$$\hat{W}(\lambda) = \lambda \hat{W} + \hat{\Omega}^{(\lambda)}, \quad (\text{C.4})$$

rendant la tâche plus ardue pour la dérivation des expressions des énergies à un ordre quelconque.

C.1.2 Développement à l'ordre k

Comme dans la théorie Rayleigh-Schrödinger usuelle, il est nécessaire d'imposer des conditions de normalisation intermédiaire sur la fonction d'onde $|\Psi^\lambda\rangle$ qui devient $|\tilde{\Psi}^\lambda\rangle$:

$$|\tilde{\Psi}^\lambda\rangle = \frac{|\Psi^\lambda\rangle}{\langle \Psi^{\lambda=0} | \Psi^\lambda \rangle}. \quad (\text{C.5})$$

Il est possible de développer $|\tilde{\Psi}^\lambda\rangle$, n^λ , $\hat{\Omega}^\lambda$, et $\mathcal{E}^\lambda$ en puissance de λ pour donner :

$$|\tilde{\Psi}^\lambda\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\tilde{\Psi}^{(k)}\rangle \quad (\text{C.6})$$

$$n^\lambda = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k n^{(k)} \quad (\text{C.7})$$

$$\hat{\Omega}^\lambda = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \hat{\Omega}^{(k)} \quad (\text{C.8})$$

$$\mathcal{E}^\lambda = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \mathcal{E}^{(k)}. \quad (\text{C.9})$$

les coefficients $n^{(k)}$ sont déterminés à partir de l'utilisation de l'opérateur de densité appliqué à la fonction d'onde appropriée :

$$n^{(\lambda)}(\vec{r}) = \frac{\langle \tilde{\Psi}^\lambda | \hat{n}(\vec{r}) | \tilde{\Psi}^\lambda \rangle}{\langle \tilde{\Psi}^\lambda | \tilde{\Psi}^\lambda \rangle}. \quad (\text{C.10})$$

Quant aux coefficients $\Omega^{(k)}$, ils sont obtenus à partir du développement autour de $n^{(0)}$ du terme $\hat{\Omega}^\lambda$ associé à l'expression (C.10) :

$$\hat{\Omega}^\lambda = \int d\vec{r} \frac{\delta F[n^{(0)}]}{\delta n(\vec{r})} \hat{n}(\vec{r}) + \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\delta^2 F[n^{(0)}]}{\delta n(\vec{r}_1) \delta n(\vec{r}_2)} \Delta n^\lambda(\vec{r}_2) \hat{n}(\vec{r}_1) + \dots, \quad (\text{C.11})$$

en écrivant $\Delta n^\lambda(\vec{r}) = n^\lambda - n^{(0)}$.

A l'ordre zéro, il est facile de voir que l'équation (C.2) devient simplement :

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \hat{\Omega}^{(0)} \right) |\tilde{\Psi}^{(0)}\rangle = \mathcal{E}^{(0)} |\tilde{\Psi}^{(0)}\rangle, \quad (\text{C.12})$$

avec évidemment $|\tilde{\Psi}^{(0)}\rangle = |\Psi^{\lambda=0}\rangle$. Et pour un ordre k quelconque, à partir de $k \geq 1$, cela devient :

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \hat{\Omega}^{(0)} - \mathcal{E}^{(0)} \right) |\tilde{\Psi}^{(k)}\rangle + \hat{W} |\tilde{\Psi}^{(k-1)}\rangle + \sum_{i=1}^k \hat{\Omega}^{(i)} |\tilde{\Psi}^{(k-i)}\rangle = \sum_{i=0}^k \mathcal{E}^{(i)} |\tilde{\Psi}^{(k-i)}\rangle. \quad (\text{C.13})$$

Dans le même temps la valeur propre associée au même ordre est :

$$\mathcal{E}^{(k)} = \langle \tilde{\Psi}^{(0)} | \hat{W} | \tilde{\Psi}^{(k-1)} \rangle + \sum_{i=1}^k \langle \tilde{\Psi}^{(0)} | \hat{\Omega}^{(i)} | \tilde{\Psi}^{(k-i)} \rangle, \quad (\text{C.14})$$

où la différence avec le développement standard (cf. équation (A.13)) réside dans l'ajout du terme contenant les effets non-linéaires. L'introduction du résolvant réduit $\hat{R}_0$ défini par :

$$\hat{R}_0 = \sum_I \frac{|\tilde{\Psi}_I^{(0)}\rangle \langle \tilde{\Psi}_I^{(0)}|}{\mathcal{E}_I^{(0)} - \mathcal{E}^{(0)}}, \quad (\text{C.15})$$

où $|\tilde{\Psi}_I^{(0)}\rangle$ et $\mathcal{E}_I^{(0)}$ sont des états excités et les valeurs propres associées à l'hamiltonien non perturbé, conduit à une nouvelle expression de la fonction d'onde à l'ordre k :

$$|\tilde{\Psi}^{(k)}\rangle = -\hat{R}_0 \hat{W} |\tilde{\Psi}^{(k-1)}\rangle - \hat{R}_0 \hat{\Omega}^{(k)} |\tilde{\Psi}^{(0)}\rangle - \hat{R}_0 \sum_{i=1}^{k-1} \left(\hat{\Omega}^{(i)} - \mathcal{E}^{(i)} \right) |\tilde{\Psi}^{(k-i)}\rangle. \quad (\text{C.16})$$

Nous sommes alors en mesure de réécrire l'énergie totale en terme des valeurs propres $\mathcal{E}^\lambda$, et des contributions associées au double comptage de la fonctionnelle D^λ :

$$E^\lambda = \mathcal{E}^\lambda + D^\lambda, \quad (\text{C.17})$$

où :

$$D^\lambda = F[n^\lambda] - \int d\vec{r} \frac{\delta F[n^\lambda]}{\delta n(\vec{r})} n^\lambda(\vec{r}). \quad (\text{C.18})$$

En développant les termes E^λ et D^λ en puissance de λ comme :

$$E^\lambda = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E^{(k)} \quad (\text{C.19})$$

$$D^\lambda = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k D^{(k)}, \quad (\text{C.20})$$

et en écrivant les coefficients $D^{(k)}$ par un développement de Taylor de D^λ autour de $n^{(0)}$ après avoir développé n^λ , il vient :

$$\begin{aligned} D^\lambda = F[n^{(0)}] &+ \int d\vec{r} \frac{\delta F[n^{(0)}]}{\delta n(\vec{r})} \Delta n^\lambda(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\delta^2 F[n^{(0)}]}{\delta n(\vec{r}_1) \delta n(\vec{r}_2)} \Delta n^\lambda(\vec{r}_2) \Delta n^\lambda(\vec{r}_1) + \dots \\ &- \int d\vec{r} \frac{\delta F[n^{(0)}]}{\delta n(\vec{r})} n^\lambda(\vec{r}) - \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\delta^2 F[n^{(0)}]}{\delta n(\vec{r}_1) \delta n(\vec{r}_2)} \Delta n^\lambda(\vec{r}_2) n^\lambda(\vec{r}_1) - \dots \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

La correction énergétique à un ordre $k \geq 1$ s'écrit alors :

$$E^{(k)} = \langle \tilde{\Psi}^{(0)} | \hat{W} | \tilde{\Psi}^{(k-1)} \rangle + \Delta^{(k)}, \quad (\text{C.22})$$

avec pour $\Delta^{(k)}$ l'expression :

$$\Delta^{(k)} = \sum_{i=1}^k \langle \tilde{\Psi}^{(0)} | \hat{\Omega}^{(i)} | \tilde{\Psi}^{(k-i)} \rangle + D^{(k)}. \quad (\text{C.23})$$

C.1.3 Expression pour $k \leq 2$

Appliquons les résultats généraux obtenus dans le paragraphe précédent, pour les 2 premiers ordres de perturbation. A l'ordre zéro, l'énergie totale s'écrit :

$$E^{(0)} = \mathcal{E}^{(0)} + F[n^{(0)}] - \int d\vec{r} \frac{\delta F[n^{(0)}]}{\delta n(\vec{r})} n^{(0)}(\vec{r}). \quad (\text{C.24})$$

Au premier ordre, le terme non-linéaire dans le calcul de $\mathcal{E}^{(1)}$ compense exactement le terme de la correction de double comptage, car $\hat{\Omega}^{(1)}$ s'écrit :

$$\hat{\Omega}^{(1)} = 2 \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\delta^2 F[n^{(0)}]}{\delta n(\vec{r}_1) \delta n(\vec{r}_2)} \langle \tilde{\Psi}^{(0)} | \hat{n}(\vec{r}_2) | \tilde{\Psi}^{(1)} \rangle \hat{n}(\vec{r}_1), \quad (\text{C.25})$$

nous obtenons ainsi $\Delta^{(1)}=0$, ainsi le terme énergétique de premier ordre devenant :

$$E^{(1)} = \langle \tilde{\Psi}^{(0)} | \hat{W} | \tilde{\Psi}^{(0)} \rangle. \quad (\text{C.26})$$

Au second ordre, la fonction d'onde du premier ordre est nécessaire, elle est donnée par :

$$|\tilde{\Psi}^{(1)}\rangle = -\hat{R}_0 \hat{W} |\tilde{\Psi}^{(0)}\rangle - \hat{R}_0 \hat{\Omega}^{(1)} |\tilde{\Psi}^{(0)}\rangle. \quad (\text{C.27})$$

Elle peut être réécrite en incluant l'équation (C.25), puis en définissant l'opérateur $\hat{G}_0$ par :

$$\hat{G}_0 = 2 \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \hat{n}(\vec{r}_1) |\tilde{\Psi}^{(0)}\rangle \frac{\delta^2 F[n^{(0)}]}{\delta n(\vec{r}_1) \delta n(\vec{r}_2)} \langle \tilde{\Psi}^{(0)} | \hat{n}(\vec{r}_2), \quad (\text{C.28})$$

ce qui mène à :

$$|\tilde{\Psi}^{(1)}\rangle = -\hat{R}_0 \hat{W} |\tilde{\Psi}^{(0)}\rangle - \hat{R}_0 \hat{G}_0 |\tilde{\Psi}^{(1)}\rangle. \quad (\text{C.29})$$

Nous avons alors accès à l'énergie de second ordre, qui ne contient pas de terme non-linéaire pour les mêmes raisons qu'à l'ordre $k = 1$, ces effets étant contenus dans le calcul self-consistant de la correction de premier ordre de la fonction d'onde. L'énergie du second ordre peut alors s'exprimer sous la forme :

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle \tilde{\Psi}^{(0)} | \hat{W} | \tilde{\Psi}^{(1)} \rangle \\ &= \langle \tilde{\Psi}^{(0)} | \hat{W} \left(1 + \hat{R}_0 \hat{G}_0 \right)^{-1} \hat{R}_0 \hat{W} | \tilde{\Psi}^{(0)} \rangle \\ &= -\langle \tilde{\Psi}^{(0)} | \hat{W} \hat{R}_0 \hat{W} | \tilde{\Psi}^{(0)} \rangle + \langle \tilde{\Psi}^{(0)} | \hat{W} \hat{R}_0 \hat{G}_0 \hat{W} | \tilde{\Psi}^{(0)} \rangle - \dots \end{aligned} \quad (\text{C.30})$$

Il est évidemment possible de développer aux ordres supérieurs, mais les complications créées par le terme non-linéaire rendent ce travail difficile et fastidieux. Pour notre application, le second ordre est suffisant, et les équations appliquées au schéma RSH+MP2 sont dérivées explicitement dans le paragraphe suivant.

C.2 Application au schéma RSH

Les expressions des énergies étant connues pour une forme de perturbation quelconque, il est maintenant facile de dériver les expressions dans le formalisme RSH+MP2, après une identification des termes de l'hamiltonien RSH.

C.2.1 Partitionnement de l'hamiltonien

En écrivant, l'hamiltonien effectif $\hat{H}^\mu$, comme :

$$\hat{H}^\mu = \hat{H}_0^\mu + \lambda \hat{W}^{lr,\mu} + \hat{\Omega}^{sr,\mu,\lambda}, \quad (C.31)$$

avec les définitions suivantes :

$$\hat{W}^{lr,\mu} = \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} - \hat{V}_{Hx}^{lr,\mu,\text{HF}}[\Phi^\mu] \quad (C.32)$$

$$\hat{\Omega}^{sr,\mu,\lambda} = \hat{V}_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Psi^\mu,\lambda}] - \hat{V}_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Phi^\mu}], . \quad (C.33)$$

nous nous retrouvons exactement dans la situation décrite par l'équation (C.2).

C.2.2 Expression des énergies

L'application directe des expressions obtenues précédemment, amène à considérer successivement en plus de l'ordre zéro, les 2 premiers ordres. Il vient évidemment, à l'ordre zéro l'expression :

$$E^{\mu,(0)} = \mathcal{E}^{\mu,(0)} + E_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Phi^\mu}] - \int d\vec{r} v_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Phi^\mu}] n_{\Phi^\mu}. \quad (C.34)$$

Pour $k = 1$, l'énergie devient :

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Phi^\mu | \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Phi^\mu \rangle - \langle \Phi^\mu | \hat{V}_{Hx}^{lr,\mu,\text{HF}}[\Phi^\mu] | \Phi^\mu \rangle \\ &= E_{Hx}^{lr,\mu,\text{HF}}[\Phi^\mu] - \langle \Phi^\mu | \hat{V}_{Hx}^{lr,\mu,\text{HF}}[\Phi^\mu] | \Phi^\mu \rangle. \end{aligned} \quad (C.35)$$

où l'énergie E^{RSH} est retrouvée en recombinaison des équations (C.34) et (C.35).

Pour le second ordre, l'équation suivante est obtenue :

$$E^{\mu,(2)} = \sum_{i,a} \frac{|\langle \Phi^\mu | \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Phi_{i \rightarrow a}^\mu \rangle|^2}{\mathcal{E}_0^\mu - \mathcal{E}_{i \rightarrow a}^\mu} + \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \frac{|\langle \Phi^\mu | \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Phi_{ij \rightarrow ab}^\mu \rangle|^2}{\mathcal{E}_0^\mu - \mathcal{E}_{ij \rightarrow ab}^\mu}. \quad (C.36)$$

La vérification du théorème de Brillouin pour le déterminant RSH est évidente en utilisant la définition du potentiel associé à l'opérateur HF, et en écrivant, l'élément de matrice suivant :

$$\langle \Phi^\mu | \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Phi_{i \rightarrow a}^\mu \rangle = \langle \Phi^\mu | \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Phi_{i \rightarrow a}^\mu \rangle = \sum_j^{\text{occ}} \langle ij || aj \rangle_{lr} - \langle i | \hat{V}_{Hx}^{lr,\mu,\text{HF}} | a \rangle = 0 \quad (C.37)$$

Les déterminants contenant de simples excitations ne contribuent donc pas à l'énergie du second ordre ce qui amène à écrire :

$$E^{\mu,(2)} = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \frac{|\langle \Phi^\mu | \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Phi_{ij \rightarrow ab}^\mu \rangle|^2}{\mathcal{E}_0^\mu - \mathcal{E}_{ij \rightarrow ab}^\mu}. \quad (C.38)$$

Bibliographie

- [1] J. G. Ángyán, I. C. Gerber, A. Savin, and J. Toulouse, Phys. Rev. A **72**, 012510 (2005).
- [2] X. Gonze, Phys. Rev. A **52**, 1096 (1995).

- [3] J. G. Ángyán and P. R. Surján, Phys. Rev. A **44**, 2188 (1991).
- [4] J. G. Ángyán, Int. J. Quantum Chem. **47**, 469 (1993).

Annexe D

Compléments sur les effets de base dans le schéma RSH+MP2

En complément des résultats présentés dans le chapitre 4 concernant les effets de base dans les calculs RSH+MP2, il est aussi important de donner le tableau complet de l'étude des effets de base dans la série aug-cc-pVXZ ($X=D, T, 4, 5, 6$) [1, 2, 3, 4] ainsi que ceux réalisés parallèlement dans les bases suivantes : d-aug-cc-pVXZ avec ($X=D, T, 4, 5$) pour les dimères les plus légers, et la série cc-pVXZ ($X=D, T, 4, 5, 6$) pour le dimère He_2 . Certaines données manquantes peuvent être attribuées à des calculs trop demandeurs en ressource machine, qui n'ont pas été effectués, en particulier pour les bases de grande taille. Les conclusions dressées à partir des résultats présentés dans le chapitre 4 restent évidemment valables, et quelques points peuvent être ajoutés. Les calculs dans la série cc-pVXZ pour le dimère d'hélium prouvent qu'il est absolument nécessaire d'utiliser des bases augmentées (ajout de fonctions diffuses) afin de rendre compte des effets de corrélation de longue portée. Le passage aux bases doublement augmentées est moins nécessaire, l'amélioration restant assez faible (seulement quelques pour-cent pour les trois méthodes), le coût en temps de calcul occasionné n'est pas vraiment justifié.

Désigner le meilleur choix de base pour la fonctionnelle RSH+MP2 est assez facile, en considérant les bons résultats obtenus dans la base aug-cc-pVQZ, en particulier pour les dimères Ar_2 et Kr_2 . C'est évidemment le meilleur compromis entre précision et qualité de base pour un coût moindre que la version quintuple zeta. C'est pourquoi les résultats pour les hétéro-dimères présentés dans le chapitre 4 ont été obtenus dans cette base.

Il est aussi possible de présenter des résultats concernant la convergence des variables caractéristiques définissant le puits de potentiel en fonction de l'ordre de la base. Les figures D.1, D.2, D.3, donnent l'évolution des paramètres ξ_m , σ et ϵ_m respectivement, en fonction de l'ordre X dans la série aug-cc-pVXZ pour les différents systèmes étudiés. Nous obtenons ainsi une image assez nette de la meilleure convergence des calculs RSH+MP2 en fonction de la qualité de la base, les courbes RSH+MP2 étant de manière systématique plus plates que les courbes MP2. C'est d'autant plus vrai pour les distances caractéristiques qui définissent les puits de potentiels, x_e , σ^* , pour lesquels la convergence est presque obtenue pour $X=3$, et effectivement obtenue pour $X=4$, ce qui n'est pas le cas des courbes MP2 qui présentent encore au niveau $X=4$ des pentes assez importantes. En considérant la figure D.3, il apparaît clairement que la convergence de l'énergie n'est pas obtenue au niveau $X=5$ pour aucun des systèmes, même si les variations entre l'ordre $X=4$ vers $X=5$ pour les calculs RSH+MP2 restent assez faibles, cet effet s'atténuant d'autant plus que les systèmes sont lourds. Au contraire, les calculs en MP2 souffrent encore plus des problèmes de convergence de base, démontrant ainsi la nécessité d'utiliser des bases de très grandes tailles pour espérer obtenir l'énergie à saturation de base. Le traitement uniquement en longue portée de la corrélation électronique semble être moins sensible à ce phénomène.

Méthode	MP2				CCSD(T)				RSH+MP2			
Système	ξ_m	ϵ_m	ω	σ	ξ_m	ϵ_m	ω	σ	ξ_m	ϵ_m	ω	σ
He ₂	-	-	-	0.894	-	-	-	0.894	-	-	-	0.894
VDZ	1.244	-0.035	1.099	1.141	1.244	-0.036	1.113	1.141	1.248	-0.038	1.101	1.146
VTZ	1.189	-0.106	1.100	1.066	1.178	-0.124	1.105	1.057	1.219	-0.105	1.134	1.087
VQZ	1.121	-0.221	1.070	1.005	1.103	-0.285	1.068	0.987	1.138	-0.230	1.136	1.017
V5Z	1.090	-0.315	1.047	0.977	1.068	-0.430	1.039	0.954	1.108	-0.339	1.133	0.991
V6Z	1.070	-0.399	1.038	0.957	1.042	-0.570	1.026	0.929	1.096	-0.427	1.135	0.977
AVDZ	1.098	-0.364	1.092	0.980	1.070	-0.533	1.093	0.952	1.117	-0.405	1.119	0.990
AVTZ	1.052	-0.516	1.058	0.941	1.023	-0.777	1.047	0.912	1.080	-0.553	1.141	0.961
AVQZ	1.044	-0.564	1.038	0.932	1.014	-0.850	1.025	0.902	1.079	-0.581	1.135	0.959
AV5Z	1.036	-0.594	1.032	0.926	1.007	-0.896	1.019	0.896	1.078	-0.593	1.135	0.957
AV6Z	1.032	-0.619	1.031	0.922	1.003	-0.933	1.019	0.893	1.076	-0.605	1.135	0.956
d-AVDZ	1.098	-0.366	1.091	0.980	1.070	-0.538	1.093	0.952	1.114	-0.416	1.120	0.987
d-AVTZ	1.050	-0.547	1.057	0.938	1.019	-0.828	1.046	0.907	1.078	-0.586	1.141	0.956
d-AVQZ	1.038	-0.605	1.038	0.927	1.009	-0.913	1.025	0.897	1.077	-0.608	1.135	0.956
d-AV5Z	1.032	-0.629	1.032	0.923	1.003	-0.946	1.020	0.893	1.077	-0.613	1.135	0.955
Ne ₂	-	-	-	0.896	-	-	-	0.896	-	-	-	0.896
AVDZ	1.121	-0.278	1.011	1.008	1.102	-0.343	1.000	0.989	1.097	-0.375	0.927	0.980
AVTZ	1.073	-0.435	1.004	0.960	1.041	-0.609	0.983	0.931	1.040	-0.605	0.965	0.928
AVQZ	1.052	-0.539	0.991	0.943	1.020	-0.789	0.966	0.913	1.034	-0.727	0.972	0.923
AV5Z	1.043	-0.588	0.977	0.936	1.009	-0.877	0.950	0.904	1.036	-0.751	0.965	0.923
d-AVDZ	1.087	-0.426	1.015	0.976	1.061	-0.605	1.003	0.948	1.065	-0.575	0.932	0.948
d-AVTZ	1.049	-0.566	0.998	0.939	1.014	-0.847	0.974	0.908	1.030	-0.753	0.970	0.918
d-AVQZ	1.039	-0.628	0.983	0.932	1.005	-0.950	0.957	0.900	1.033	-0.788	0.968	0.920
d-AV5Z	1.039	-0.630	0.975	0.931	-	-	-	-	1.035	-0.776	0.966	0.921
Ar ₂	-	-	-	0.897	-	-	-	0.897	-	-	-	0.897
AVDZ	1.061	-0.557	1.094	0.949	1.082	-0.436	1.114	0.969	1.032	-0.683	1.030	0.923
AVTZ	1.023	-0.850	1.033	0.913	1.037	-0.715	1.051	0.927	1.012	-0.948	1.013	0.903
AVQZ	1.007	-0.980	1.004	0.897	1.019	-0.833	1.021	0.910	1.009	-0.996	1.003	0.898
AV5Z	0.998	-1.062	0.996	0.891	1.011	-0.910	1.013	0.903	1.007	-1.040	1.003	0.896
Kr ₂	-	-	-	0.896	-	-	-	0.896	-	-	-	0.896
AVDZ	1.067	-0.519	1.117	0.956	1.095	-0.376	1.137	0.982	1.034	-0.641	1.035	0.926
AVTZ	1.029	-0.840	1.049	0.918	1.048	-0.677	1.069	0.936	1.016	-0.919	1.011	0.905
AVQZ	1.008	-1.008	1.031	0.899	1.023	-0.833	1.048	0.914	1.016	-0.998	1.008	0.898
AV5Z	1.002	-1.080	1.021	0.893	1.016	-0.898	1.038	0.908	1.008	-1.023	1.008	0.897

TAB. D.1 – Paramètres réduits pour les calculs MP2, CCSD(T) et RSH+MP2 des courbes d'interaction (corrigées de la BSSE) obtenues dans les bases aug-cc-pVTZ (AVTZ), aug-cc-pV5Z (AV5Z) ainsi que d-aug-cc-pV5Z (d-AV5Z). Les valeurs de référence sont toutes normalisées à 1, seul σ_{ref} est donné dans la première ligne correspondant à chaque dimère.

Il est envisageable de penser à des tentatives d'extrapolation des résultats pour une base infinie [5, 6, 7, 8], mais se pose le problème de la formule d'extrapolation à utiliser, le débat restant encore ouvert [7] pour le terme de corrélation électronique, et plus particulièrement encore pour la partie longue portée qui a l'air de converger plus rapidement encore que le même terme en pleine interaction.

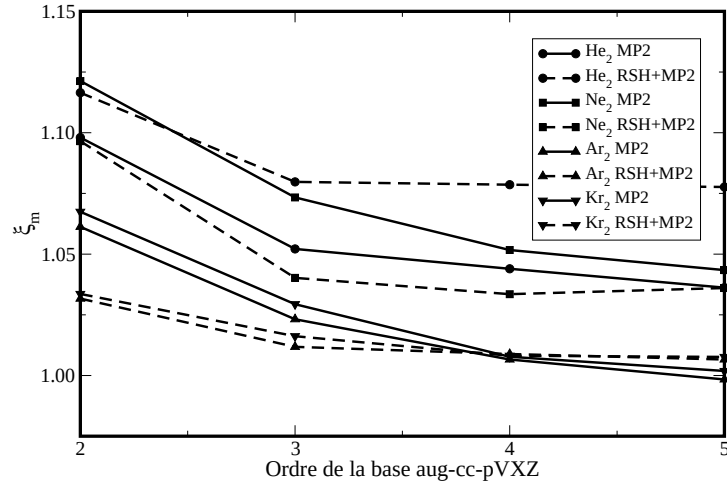


FIG. D.1 – Convergence des distances d'équilibre réduites des homo-dimères en fonction de l'ordre de la base.

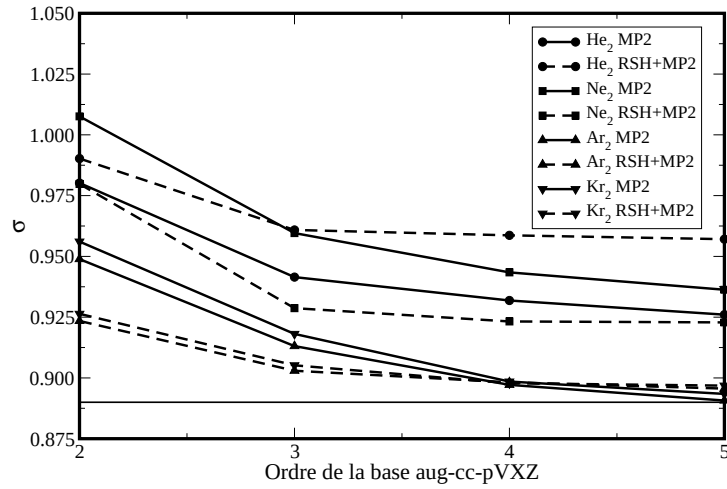


FIG. D.2 – Convergence des rayons de sphère dure réduits des homo-dimères en fonction de l'ordre de la base.

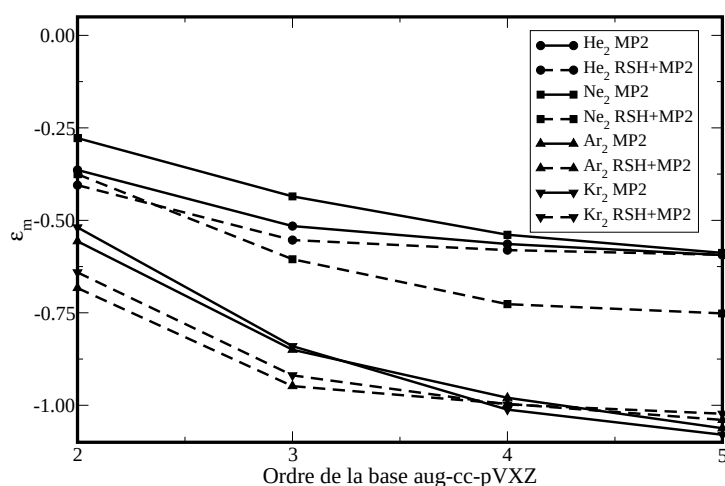


FIG. D.3 – Convergence des profondeurs de puits réduites des homo-dimères en fonction de l'ordre de la base.

Bibliographie

- [1] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [2] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993).
- [3] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **100**, 2975 (1994).
- [4] A. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **110**, 7667 (1999).
- [5] J. S. Lee and S. Y. Park, J. Chem. Phys. **112**, 10746 (2000).
- [6] S. B. Huh and J. S. Lee, J. Chem. Phys. **118**, 3035 (2003).
- [7] N. X. Wang and A. K. Wilson, J. Chem. Phys. **121**, 7632 (2004).
- [8] J. S. Lee, Theor. Chem. Acc. **113**, 87 (2005).

Liste de Publications

- *Van der Waals forces in density functional theory : Perturbational long-range electron interaction corrections*, J. G. Ángyán, I. C. Gerber, A. Savin et J. Toulouse, *Phys. Rev. A*, **72**, 012510 (2005).
- *Hybrid functional with separated range*, I. C. Gerber et J. G. Ángyán, *Chem. Phys. Lett.* **415**, 100 (2005).
- *Potentials curves for alkaline earth dimers by density functional theory with long range correlation correction*, I. C. Gerber et J. G. Ángyán, *Chem. Phys. Lett.*, sous presse (2005).
- *Screened hybrid density functionals applied to solids*, J. Paier, I. C. Gerber, M. Marsman, J. G. Ángyán et G. Kresse, *J. Chem. Phys.*, soumis.
- *DFT description of van der Waals forces with explicit long-range interactions in solids*, I. C. Gerber, M. Marsman, J. G. Ángyán et G. Kresse, en préparation.
- *Legendre expansion of the short-range Coulomb interaction kernel*, J. G. Ángyán, I. C. Gerber and M. Marsman, en préparation.
- *Variations within the Gordon-Kim approach for the description of rare gas dimers*, I. C. Gerber et J. G. Ángyán, en préparation.

Description des forces de van der Waals dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité par un traitement explicite des interactions de longue portée

Résumé :

L'idée qui consiste à traiter séparément les parties courte- et longue portée de l'interaction électronique dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, par une fonctionnelle de la densité d'une part, et par une description par fonction d'onde d'autre part s'est largement développée récemment. Ce schéma conduit naturellement à la construction d'une fonctionnelle hybride d'un nouveau type, avec la combinaison d'une énergie d'échange de longue portée explicite et d'une fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée appropriée. L'ajout, dans une approche perturbative, d'un terme rendant compte des corrélations dynamiques de longue portée, se présente comme une solution alternative au problème fondamental de l'incorporation des forces de dispersion dans la méthode de la fonctionnelle de la densité, applicable aussi bien au niveau moléculaire qu'en conditions périodiques.

Mots-clés :

théorie de la fonctionnelle de la densité ; forces de van der Waals ; séparation de portée ; fonctionnelle hybride ; corrélation électronique de longue portée ; dimères et solides de gaz rares.