



HAL
open science

Extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité par décomposition de l'interaction électronique en contributions de longue portée et de courte portée

Julien Toulouse

► **To cite this version:**

Julien Toulouse. Extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité par décomposition de l'interaction électronique en contributions de longue portée et de courte portée. Chimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : 2005PA066252 . tel-00550772

HAL Id: tel-00550772

<https://theses.hal.science/tel-00550772>

Submitted on 30 Dec 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

Spécialité :

Chimie informatique et théorique

présentée par

M. Julien TOULOUSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

Sujet de la thèse :

Extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité par décomposition de l'interaction électronique en contributions de longue portée et de courte portée.

Soutenue le 8 juillet 2005 devant le jury composé de :

Prof. Alain FUCHS	CNRS - Université Paris 11	Président
Dr. János G. ÁNGYÁN	CNRS - Université Nancy 1	Rapporteur
Prof. Hermann STOLL	Universität Stuttgart	Rapporteur
Prof. Carlo ADAMO	ENSCP - Université Paris 6	Examineur
Dr. Lucia REINING	CNRS - École Polytechnique	Examineur
Dr. Andreas SAVIN	CNRS - Université Paris 6	Directeur de thèse

Extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité par décomposition de l'interaction électronique en contributions de longue portée et de courte portée.

Résumé

Cette thèse constitue une contribution à l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité, basée sur une décomposition longue portée/courte portée de l'interaction électronique et visant à améliorer le calcul des effets de corrélation de (quasi-)dégénérescence des systèmes atomiques et moléculaires. Cette approche met en jeu un calcul de type fonction d'onde pour la contribution de longue portée à l'énergie complété de façon autocohérente par une fonctionnelle de la densité pour la contribution de courte portée.

Nous avons réexaminé la décomposition longue portée/courte portée de l'énergie. Nous avons étudié des propriétés théoriques de la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée et analysé son approximation locale. Enfin, nous avons exploré diverses approximations pour cette fonctionnelle dépassant l'approximation locale et appliqué la méthode à quelques systèmes atomiques et moléculaires présentant des effets de corrélation de (quasi-)dégénérescence importants.

Mots-clés

théorie de la fonctionnelle de la densité; corrélation électronique; quasi-dégénérescence; décomposition longue portée/courte portée; approximation locale; gaz homogène d'électrons; atomes; molécules.

Multideterminantal extension of the Kohn-Sham scheme of density functional theory by decomposition of the electron-electron interaction into long-range and short-range contributions.

Abstract

This thesis constitutes a contribution to the multideterminantal extension of the Kohn-Sham scheme of density functional theory, that is based on a long-range/short-range decomposition of the electron-electron interaction and aims at improving the calculation of (near-)degeneracy correlation effects in atomic and molecular systems. This approach involves a wave function type calculation for the long-range contribution supplemented in a self-consistent manner by a density functional for the short-range contribution.

We have reexamine the long-range/short-range decomposition of the energy. We have studied some theoretical properties of the short-range exchange-correlation functional and analyzed its local density approximation. Finally, we have explored several approximations for this functional which go beyond the local density approximation and applied the method to a few atomic and molecular systems displaying important (near-)degeneracy correlation effects.

Keywords

density functional theory; electronic correlation; near-degeneracy; long-range/short-range decomposition; local density approximation; uniform electron gas; atoms; molecules.

Remerciements

Je remercie Alain Sevin et Bernard Silvi, successivement directeurs du laboratoire de Chimie Théorique de l'université Paris 6, pour m'avoir accueilli dans de bonnes conditions et pour m'avoir offert l'opportunité de participer à divers congrès et écoles d'été : réunion générale du Groupe de Recherche « Fonctionnelle de la densité : de la molécule aux matériaux et systèmes complexes » à La Londe Les Maures, *8th Sostrup Summer School Quantum Chemistry and Molecular Properties* au Danemark, 9ème Rencontre des Chimistes Théoriciens Français à Pau, ...

Je voudrais remercier vivement Andreas Savin, mon directeur de thèse, qui m'a énormément appris durant ces trois années. J'ai apprécié ses grandes compétences scientifiques, sa disponibilité et sa gentillesse.

Je remercie les membres du jury, Carlo Adamo, János Ángyán, Alain Fuchs, Lucia Reining et Hermann Stoll, qui ont accepté de juger ce travail. Un merci particulier à Carlo Adamo qui m'a initié à la chimie théorique et à János Ángyán pour les échanges scientifiques intéressants que nous avons eus.

Je tiens à remercier particulièrement Roland Assaraf, François Colonna, Paola Gori-Giorgi et Peter Reinhardt. Ils m'ont tellement appris et aidé pendant ma thèse.

I am thankful to Hans Jørgen Jensen for a very pleasant and fruitful stay in Odense. Thanks also to Jesper Pedersen.

J'adresse ma gratitude à l'ensemble des membres, anciens et actuels, du laboratoire de Chimie Théorique ; qu'ils m'excusent de ne pas tous les mentionner.

Enfin, je voudrais remercier Véronique et Jérôme qui, parmi d'autres, m'ont aidé à corriger le manuscrit.

Table des matières

Introduction générale	13
1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	19
1.1 Problème quantique à N électrons	19
1.2 Théorème de Hohenberg-Kohn	21
1.3 Méthode de Kohn-Sham	22
1.4 Mélange d'états et transformée de Legendre	23
1.5 Utilisation de l'échange exact	24
1.6 Densité de paires	25
1.7 Connexion adiabatique linéaire	27
2 Décomposition longue portée/courte portée de l'énergie en théorie de la fonctionnelle de la densité	29
2.1 Introduction	29
2.2 Décomposition de l'interaction électronique	30
2.3 Décomposition de la fonctionnelle universelle	32
2.3.1 Décomposition longue portée pure/courte portée complémentaire	32
2.3.2 Décomposition courte portée pure/longue portée complémentaire	33
2.3.3 Comparaison des deux décompositions	34
2.4 Performance de l'approximation locale aux fonctionnelles de longue portée et de courte portée	34
2.4.1 L'approximation locale	35
2.4.2 Comparaison des divers schémas de décomposition	35
2.4.3 Comparaison des décompositions erf et erfgau	40
2.5 Conclusion	43
3 Extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham	47
3.1 Introduction	47
3.2 Principe de la méthode	48
3.3 Connexion adiabatique généralisée	49
3.4 Résolution approchée du système fictif en interaction partielle	50
3.5 Exemples d'applications de la méthode CI+DFT	53
3.5.1 Atome d'hélium	53
3.5.2 Atome de béryllium	55
3.5.3 Limitations	57
3.6 Utilisation de l'échange de courte portée exact	59
3.6.1 Échange de courte portée exact défini à partir de la fonction d'onde monodéterminantale Φ	60
3.6.2 Échange de courte portée exact défini à partir de la fonction d'onde multidéterminantale $\Psi^{lr,\mu}$	61

3.6.3	Échange de courte portée exact défini à partir de la matrice densité à une particule	64
3.7	Conclusion	65
4	Analyse locale des fonctionnelles de courte portée	69
4.1	Introduction	69
4.2	Potentiels d'échange-corrélation de courte portée	70
4.3	Énergies locales d'échange-corrélation de courte portée par particule	71
4.3.1	Énergies locales d'échange-corrélation de courte portée par particule provenant des densités de paires	72
4.3.2	Énergies locales d'échange-corrélation de courte portée par particule provenant des potentiels	73
4.3.3	Résultats	74
4.4	Conclusion	78
5	Étude théorique des fonctionnelles de courte portée	81
5.1	Introduction	81
5.2	Développements des fonctionnelles de courte portée dans la limite $\mu \rightarrow 0$	82
5.2.1	Énergie d'échange de courte portée d'un système fini pour $\mu \rightarrow 0$	82
5.2.2	Énergie de corrélation de courte portée d'un système fini pour $\mu \rightarrow 0$	83
5.2.3	Énergie d'échange de courte portée du gaz homogène d'électrons pour $\mu \rightarrow 0$	83
5.3	Développements des fonctionnelles de courte portée dans la limite $\mu \rightarrow \infty$	84
5.3.1	Énergie d'échange de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$	84
5.3.2	Énergie de corrélation de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$	85
5.3.3	Énergie d'échange de courte portée du gaz homogène d'électrons pour $\mu \rightarrow \infty$	86
5.3.4	Énergie de corrélation de courte portée du gaz homogène d'électrons pour $\mu \rightarrow \infty$	86
5.3.5	Approximation locale pour $\mu \rightarrow \infty$	86
5.4	Relations de transformation d'échelle	88
5.4.1	Relations de transformation d'échelle pour les fonctionnelles de Hartree et d'échange	88
5.4.2	Inégalités de transformation d'échelle pour la fonctionnelle de corrélation de longue portée	90
5.4.3	Relations de transformation d'échelle pour les fonctionnelles de corrélation	90
5.4.4	Transformation d'échelle uniforme dans la limite des hautes densités	91
5.4.5	Relations de transformation d'échelle en LDA	92
5.4.6	Limite $Z \rightarrow \infty$ d'une série isoélectronique atomique	92
5.5	Théorème du viriel	94
5.6	Conclusion	96
6	Au delà de l'approximation locale pour les fonctionnelles de courte portée	99
6.1	Introduction	99
6.2	LDA avec un paramètre d'interaction effectif local	100
6.2.1	Énergie de corrélation de courte portée	100
6.2.2	Énergie d'échange de courte portée	102
6.3	Interpolations sur la connexion adiabatique	103
6.3.1	Énergie d'échange de courte portée	103
6.3.2	Énergie de corrélation de courte portée	105
6.4	Développement en gradient	106
6.4.1	Énergie d'échange de courte portée	106

6.4.2	Énergie de corrélation de courte portée	107
6.5	Corrections de gradient généralisées	109
6.5.1	Énergie d'échange de courte portée	110
6.5.2	Énergie de corrélation courte portée	112
6.6	Approximation non-locale	113
6.7	Conclusion	114
7	Applications de l'extension multidéterminante de la méthode de Kohn-Sham	117
7.1	Introduction	117
7.2	Atomes	118
7.2.1	Série isoélectronique de l'hélium	118
7.2.2	Série isoélectronique du béryllium	120
7.2.3	Néon	120
7.3	Molécules diatomiques	121
7.4	Molécule d'éthylène	125
7.5	Conclusion	129
	Conclusion générale et perspectives	131
	Annexes	134
A	Intégrales biélectroniques modifiées	137
B	Calculs précis le long des connexions adiabatiques	139
C	Connexion adiabatique au voisinage du système de Kohn-Sham	141
C.1	Énergie de Hartree de courte portée pour $\mu \rightarrow 0$	141
C.2	Énergie d'échange de courte portée pour $\mu \rightarrow 0$	142
C.3	Énergie de corrélation de courte portée pour $\mu \rightarrow 0$	142
C.4	Fonction d'onde de l'état fondamental pour $\mu \rightarrow 0$	143
D	Connexion adiabatique au voisinage du système physique	145
D.1	Interaction de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$	145
D.2	Énergie de Hartree de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$	147
D.3	Énergie d'échange de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$	147
D.4	Énergie de corrélation de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$	147
E	Relation du viriel pour les fonctionnelles de Hartree et d'échange avec interaction électronique modifiée	149
E.1	Relation du viriel pour la fonctionnelle de Hartree	149
E.2	Relation du viriel pour la fonctionnelle d'échange	150
F	Énergies d'échange et de corrélation du gaz homogène d'électrons avec interaction électronique modifiée	153
F.1	Description du système	153
F.2	Énergie d'échange	154
F.3	Énergie de corrélation	155
F.3.1	Calcul de l'énergie de corrélation longue portée par la méthode <i>Coupled-Cluster</i>	156
F.3.2	Énergie de corrélation de courte portée	157
F.3.3	Remarque sur l'interaction erfgau aux petites valeurs de μ	159

G Développement en gradient de la fonctionnelle d'échange de courte portée	163
H Distribution des impulsions du gaz homogène d'électrons avec interaction électronique modifiée	167
H.1 Introduction	167
H.2 Distribution des impulsions avec l'interaction coulombienne	168
H.3 Distribution des impulsions avec l'interaction erf	172
H.A Distribution des impulsions dans l'approximation G_0W_0	174
H.A.1 Fonction de Green	174
H.A.2 Le potentiel chimique	176
H.A.3 Fonction de Green en fréquence imaginaire	176
H.A.4 Distribution des impulsions	177
H.B Distribution des impulsions en RPA	178
H.C Énergie cinétique à partir du théorème du viriel	178
H.C.1 Théorème du viriel	178
H.C.2 Expression de δ_2	179
H.D Paramétrisation analytique de δ_4	179
H.D.1 Interaction coulombienne	179
H.D.2 Interaction erf	179
I Noyau d'échange-corrélation statique du gaz homogène d'électrons avec interaction électronique modifiée	181
I.1 Introduction	181
I.2 Noyau d'échange-corrélation statique	182
I.3 Énergie de corrélation déterminée à partir du noyau d'échange-corrélation statique	185
I.A Développement asymptotique du noyau d'échange-corrélation statique	188
I.A.1 Moments en fréquence de la fonction réponse linéaire	188
I.A.2 Fonction réponse linéaire statique	190
I.A.3 Noyau d'échange-corrélation statique	191
I.B Paramétrisations analytiques de A , B et C	192
I.B.1 Interaction coulombienne	192
I.B.2 Interaction erf	192
Listes des publications	195

Introduction générale

Il est communément admis qu'un modèle physique simplifié, l'équation de Schrödinger électronique stationnaire dans l'approximation de Born-Oppenheimer et non-relativiste, décrivant un ensemble d'électrons quantiques en interaction coulombienne entre eux et avec des noyaux supposés classiques, contient toute la physique nécessaire à la compréhension d'un grand nombre de phénomènes chimiques. Une des premières tâches de la chimie quantique est alors la détermination de l'énergie de l'état fondamental de ce modèle physique. Pour résoudre ce problème, de nombreuses méthodes basées sur la construction explicite d'une approximation multidéterminantale pour la fonction d'onde de l'état fondamental ont été développées, en particulier les techniques variationnelles. En principe, ces méthodes sont capables d'approcher la solution exacte du modèle physique avec précision. En pratique, elles sont souvent limitées par la lourdeur du calcul mis en jeu, qui croît exponentiellement en fonction de la taille du système.

En prouvant que la densité électronique de l'état fondamental d'un système électronique détermine l'énergie de cet état et en démontrant un principe variationnel pour atteindre cette énergie en fonction de la densité électronique, Hohenberg et Kohn [1] ont révolutionné le problème quantique à N corps, fondant la théorie de la fonctionnelle de la densité. En principe, il est alors possible de calculer exactement l'énergie de l'état fondamental en minimisant une fonctionnelle de la densité, le remplacement de la variable fonction d'onde par la variable densité constituant une simplification considérable du problème. En pratique, la forme explicite de cette fonctionnelle est inconnue et difficile à approcher, particulièrement sa partie cinétique pour laquelle il est difficile de rendre compte des effets de la statistique fermionique à partir de la seule densité.

Kohn et Sham [2] ont eu l'idée de calculer explicitement une fraction importante de l'énergie cinétique exacte, constituée par l'énergie cinétique d'un système fictif d'électrons sans interaction, de densité imposée par un potentiel effectif externe local, réduisant ainsi le problème à trouver une fonctionnelle de la densité approximative pour la partie restante de l'énergie seulement. Le prix à payer dans cette approche est que la minimisation de l'énergie n'est plus effectuée par rapport à la densité mais par rapport à une fonction d'onde, certes uniquement monodéterminantale, associée au système fictif sans interaction de Kohn-Sham. De nombreuses approximations ont été proposées pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, la partie non triviale de la fonctionnelle de la densité établissant le lien entre le système fictif de Kohn-Sham et le système physique. L'historique approximation locale à l'énergie d'échange-corrélation et les corrections de gradients qui ont suivi, essentiellement construites à partir du modèle du gaz homogène d'électrons, sont apparues étonnamment performantes et ont fait de la méthode de Kohn-Sham un outil extrêmement puissant pour la physique de la matière condensée et la chimie théorique.

Toutefois, les fonctionnelles d'échange-corrélation approchées actuelles sont loin d'être parfaites. Parmi les manques manifestes de ces approximations se trouve le traitement insatisfaisant des effets de corrélation de (quasi-)dégénérescence des systèmes atomiques ou moléculaires. Ces effets se rencontrent dans les cas où une dégénérescence ou une quasi-dégénérescence énergétique, non présente dans le système physique, apparaît pour l'état fondamental du système sans interaction de Kohn-Sham. Le rétablissement de l'interaction électronique lève cette (quasi-)dé-

générescence et se traduit par un abaissement, généralement important, de l'énergie de l'état fondamental. La raison pour laquelle les fonctionnelles approchées actuelles ne décrivent pas de manière uniformément satisfaisante ces effets est que l'hypothèse de la bonne transférabilité locale des effets d'interactions du gaz homogène d'électrons au système étudié, qui justifie habituellement les approximations faites, n'est ici plus vérifiée. Ayant une densité d'états non nulle au niveau de Fermi, le gaz homogène d'électrons est un système dégénéré, mais cette dégénérescence d'états continus est d'une toute autre nature que la (quasi-)dégénérescence des états discrets d'un système atomique ou moléculaire. Les fonctionnelles approchées basées sur le modèle du gaz homogène d'électrons ne peuvent donc pas rendre compte de ces effets, autrement que par une fortuite et incontrôlable compensation d'erreurs. L'inaptitude du gaz homogène d'électrons à reproduire la (quasi-)dégénérescence de systèmes atomiques ou moléculaires pourrait inciter à utiliser un autre système modèle pour construire des approximations. En fait, il est difficile de concevoir un système modèle d'où l'on puisse extraire une approximation suffisamment universelle et capable de rendre compte correctement des effets de (quasi-)dégénérescence, ceux-ci étant très spécifiques au système étudié et donc peu transférables.

Dans les situations où la dégénérescence résulte d'une symétrie du système, ou par extension pour la quasi-dégénérescence d'une « quasi-symétrie », par exemple la dissociation d'une molécule diatomique, une solution consiste à lever la dégénérescence en brisant artificiellement cette symétrie, passant d'un formalisme *Restricted* Kohn-Sham à *Unrestricted* Kohn-Sham. La fonction d'onde de Kohn-Sham obtenue dans cette approche a l'inconvénient de ne plus respecter les symétries spatiale et de spin du système physique, et introduit souvent une densité de spin non physique. De plus, cette méthode ne permet pas de résoudre le problème des quasi-dégénérescences accidentelles, fréquentes lorsque le système a une couche électronique de valence que partiellement remplie. Une solution plus satisfaisante physiquement consiste à étendre la méthode de Kohn-Sham en considérant un mélange d'états au lieu d'un seul état pur, ce qui revient à autoriser des nombres d'occupations fractionnaires pour les plus hautes orbitales occupées de Kohn-Sham dégénérées. Une méthode suffisamment générale basée sur cette approche est encore à développer. Enfin, diverses combinaisons de calculs partiellement corrélés de type fonction d'onde, traitant explicitement les effets de (quasi-)dégénérescence, avec une fonctionnelle de la densité ont été tentés. Le principal risque est alors de perdre le bénéfice d'une théorie en principe exacte en introduisant le risque d'un double comptage de l'énergie de corrélation entre les deux parties du calcul.

Dans cette thèse, nous étudions une solution possible au problème posé par la (quasi-)dégénérescence en théorie de la fonctionnelle de la densité, consistant à étendre l'approche de Kohn-Sham en restant dans le cadre d'une méthode en principe exacte. Comme dans d'autres approches, le point de départ est de renoncer au traitement des effets de (quasi-)dégénérescence par une fonctionnelle de la densité. Pour cela, la (quasi-)dégénérescence est levée à sa source en introduisant dans le système de Kohn-Sham une interaction électronique fictive, définissant ainsi un nouveau système fictif d'électrons en interaction partielle. Cette approche suit la démarche de Kohn et Sham dans le sens où la physique que l'on ne sait pas modéliser par une fonctionnelle de la densité est à la place incorporée dans un système fictif. Il est bien évident que toute l'interaction électronique coulombienne ne doit pas être rétablie dans ce système fictif, ce qui constituerait un simple retour au problème à N corps initial. Cette interaction doit être assez « faible » pour que le système fictif soit soluble sans trop de difficultés, tout en étant assez « forte » pour lever significativement la (quasi-)dégénérescence. Pour rester dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il convient également de réajuster le potentiel effectif externe local du système fictif en interaction partielle de façon à maintenir la densité constante, le théorème de Hohenberg-Kohn s'appliquant pour toute interaction électronique raisonnable.

Pour conserver une méthode en principe exacte, la fonctionnelle de la densité faisant le lien entre le système fictif en interaction partielle et le système physique ne peut pas être identique à

celle de la méthode Kohn-Sham, mais doit être redéfinie de façon à exclure les effets d'interaction déjà incorporés dans le système fictif. Comme dans l'approche de Kohn-Sham, cet objectif est atteint simplement en définissant cette fonctionnelle comme la partie manquante de l'énergie permettant de régénérer exactement l'énergie totale du système physique à partir du nouveau système fictif. Elle rend compte essentiellement des effets d'interaction associés à l'interaction complémentaire de celle incluse dans le système fictif, permettant de recomposer l'interaction coulombienne complète.

La question qui se pose est le choix de l'interaction électronique à inclure dans le système fictif. Partant de l'hypothèse que la forme de cette interaction n'est pas cruciale pour lever la (quasi-)dégénérescence, l'interaction fictive est choisie de façon à ce qu'il soit facile de trouver une approximation pour la fonctionnelle de la densité associée à l'interaction complémentaire. Raisonnant à présent dans l'espace réel à trois dimensions, l'expérience acquise au cours des années en théorie de la fonctionnelle de la densité a montré que les fonctionnelles approchées habituelles, locales ou semilocales, construites à partir du modèle du gaz homogène d'électrons, décrivent généralement avec suffisamment de précision les effets d'interactions aux courtes distances interélectroniques. On conçoit en effet que la physique régissant le comportement de deux électrons suffisamment proches, en comparaison des distances les séparant des autres particules du système, dépende peu de leur environnement et que les effets d'interaction à courte portée soient transférables d'un système électronique à un autre. Partant de cette idée, l'interaction électronique coulombienne est décomposée en une contribution de longue portée, définissant l'interaction incluse dans le système fictif, et une contribution complémentaire de courte portée. Il en résulte une décomposition de l'énergie d'interaction de l'état fondamental du système physique en une partie de longue portée, prise en compte par le système fictif, et une partie de courte portée, modélisée par une fonctionnelle de la densité.

Une portée d'interaction n'a de sens que comparée à la distance moyenne entre particules, inversement reliée à la densité. Il s'en suit que la portée à laquelle est effectuée la décomposition de l'interaction coulombienne devrait en fait être définie localement dans un système inhomogène. Une interaction de portée différente en chaque point de l'espace rendrait néanmoins la résolution du système fictif très difficile. Il est donc décidé de décomposer l'interaction coulombienne suivant une portée commune à tout le système. En pratique, cette portée est contrôlée par un paramètre laissé libre, à choisir en fonction du système ou du phénomène étudié.

L'approche en principe exacte ainsi décrite met en jeu la résolution d'un système fictif en interaction partielle de longue portée complétée de façon autocohérente par une fonctionnelle de la densité de courte portée. La fonction d'onde du système fictif étant multidéterminantale, nous parlerons d'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham. En pratique, on ne peut évidemment résoudre le système fictif qu'approximativement et on ne peut qu'utiliser une fonctionnelle de la densité approchée. Le caractère de courte portée de cette fonctionnelle aide à la construction d'approximations précises et le fait que le système fictif ne mette en jeu qu'une interaction réduite, en comparaison avec l'interaction coulombienne complète, facilite sa résolution en autorisant à se concentrer essentiellement sur les états (quasi-)dégénérés du système de Kohn-Sham, la contribution de ces états à l'énergie totale étant en général d'autant plus grande que l'interaction est faible. Pour ce système fictif, les techniques habituelles de résolution de l'équation de Schrödinger utilisant une fonction d'onde (faiblement) multidéterminantale sont utilisées. Cette approche peut donc être vue comme une combinaison rigoureuse d'un calcul de type fonction d'onde avec une fonctionnelle de la densité. La modulation de l'interaction dans le système fictif permet de contrôler la proportion de l'énergie traitée par la fonction d'onde et celle laissée à la fonctionnelle, introduisant une certaine systématique dans la méthode.

L'idée de cette extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham n'est pas nouvelle. Elle a déjà été essayée [3–8] sur quelques systèmes atomiques et moléculaires, à un stade d'implémentation expérimental, utilisant un calcul d'interaction de configuration limité

à quelques fonctions de configuration pour la fonction d'onde de longue portée et l'approximation locale pour la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée. Ces essais se sont révélés encourageants en montrant que les effets de corrélation de (quasi-)dégénérescence sont effectivement pris en compte dans la méthode. Cependant, l'approximation locale limite grandement l'utilité de la méthode, conduisant notamment à des énergies totales médiocres pour les systèmes comportant plusieurs couches électroniques.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité de ces travaux antérieurs. Ces objectifs principaux sont de contrôler la justification de l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham et d'étendre son domaine d'application. Pour cela, nos efforts se sont concentrés suivant trois lignes directrices. La première ligne consiste à réexaminer un des fondements même de la méthode, c'est-à-dire la décomposition longue portée/courte portée de l'interaction électronique et de l'énergie, de façon à infirmer ou confirmer les choix arbitraires de décomposition effectués. La deuxième concerne l'étude théorique de la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée, dont peu de propriétés étaient connues jusqu'à présent, et l'analyse détaillée des succès et des échecs de l'approximation locale de courte portée. La troisième ligne a attiré au développement et à l'application de fonctionnelles de courte portée approchées dépassant l'approximation locale.

Le manuscrit est divisé en sept chapitres.

Le chapitre 1 rappelle quelques concepts fondamentaux de l'approche par la théorie de la fonctionnelle de la densité du problème quantique à N électrons. Les choix de présentation ont été effectués afin de faciliter la comparaison de la méthode de Kohn-Sham avec son extension multidéterminantale exposée dans les chapitres suivants.

Le chapitre 2 introduit la décomposition longue portée/courte portée de l'interaction électronique coulombienne, puis celle de l'énergie en théorie de la fonctionnelle de la densité. Diverses décompositions de l'interaction électronique et de l'énergie sont étudiées et testées, sur des systèmes atomiques, vis-à-vis de la performance de l'approximation locale, ceci afin de dégager les meilleures alternatives de décompositions.

Le chapitre 3 expose l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham et rappelle les principaux résultats obtenus avec l'approximation locale à la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée. Les limitations de cette approximation sont mises en évidence. Diverses alternatives permettant d'utiliser un terme d'échange de courte portée « exact » sont discutées.

Le chapitre 4 présente, pour quelques systèmes atomiques, les potentiels et des énergies locales par particule d'échange-corrélation associés à la fonctionnelle de courte portée exacte. Ces quantités permettent d'effectuer une étude locale de cette fonctionnelle. L'approximation locale de courte portée est analysée à la lueur de ces résultats.

Le chapitre 5 contient la détermination de relations théoriques satisfaites par les fonctionnelles d'échange et de corrélation de courte portée exactes, incluant l'étude de comportements asymptotiques, des propriétés de transformation d'échelle et le théorème du viriel. Ces relations permettent de poursuivre l'analyse de l'approximation locale de courte portée.

Le chapitre 6 propose un certain nombre d'approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée qui dépassent l'approximation locale. Certaines de ces fonctionnelles approchées sont construites à partir de contraintes théoriques et permettent d'étendre la portée de l'interaction traitée correctement par la fonctionnelle.

Le chapitre 7 applique, sur quelques systèmes atomiques et moléculaires pouvant présenter des effets de corrélation de (quasi-)dégénérescence importants, l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham dans une implémentation efficace et en utilisant une fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée améliorant l'approximation locale.

Après la conclusion générale viennent des annexes contenant des détails techniques d'implémentations et de calculs, certaines démonstrations longues et la détermination détaillée de propriétés du gaz homogène d'électrons avec une interaction électronique modifiée.

Lorsque les unités ne sont pas spécifiées explicitement, ce sont les unités atomiques (a.u.) qui sont tacitement utilisées dans l'ensemble de ce document.

Bibliographie

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [3] A. Savin and H.-J. Flad, *Int. J. Quantum. Chem.* **56**, 327 (1995).
- [4] A. Savin, in *Recent Advances in Density Functional Theory*, edited by D. P. Chong (World Scientific, 1996).
- [5] A. Savin, in *Recent Developments of Modern Density Functional Theory*, edited by J. M. Seminario (Elsevier, Amsterdam, 1996), pp. 327–357.
- [6] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner and A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).
- [7] R. Pollet, *Développement et applications d'une méthode généralisant la théorie de la fonctionnelle de la densité à plusieurs déterminants de Slater*, Thèse de doctorat, Université Paris 6 (2001).
- [8] R. Pollet, A. Savin, T. Leininger and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **116**, 1250 (2002).

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de la densité

Ce chapitre décrit le problème quantique à N électrons étudié dans cette thèse et présente quelques aspects de l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce sujet très vaste n'est évidemment pas traité ici de manière exhaustive. Les thèmes discutés ont été choisis principalement en raison de leur utilité pour le reste du manuscrit ou par intérêt personnel. Ce chapitre permet par ailleurs d'introduire les principales notations utilisées dans cette thèse.

1.1 Problème quantique à N électrons

Le système étudié est un système quantique formé par N électrons (situés en \mathbf{r}_i) et M noyaux (situés en \mathbf{R}_α) en interaction coulombienne (atomes, molécules ou solides). Dans l'approximation de Born-Oppenheimer et non-relativiste, l'hamiltonien électronique s'écrit, en unités atomiques ($\hbar = m = e^2/(4\pi\epsilon_0) = 1$),

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N w_{ee}(r_{ij}) + \sum_i^N v_{ne}(\mathbf{r}_i), \quad (1.1)$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique électronique, $w_{ee}(r_{ij}) = 1/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ est l'interaction électron-électron et $v_{ne}(\mathbf{r}_i) = -\sum_\alpha^M Z_\alpha/|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|$ est l'interaction noyaux-électron (Z_α sont les charges nucléaires). L'opérateur hamiltonien $H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ agit dans l'espace de Hilbert des états \mathcal{E} ¹. On s'intéresse aux états stationnaires donnés par l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2, \dots, \mathbf{r}_Ns_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2, \dots, \mathbf{r}_Ns_N), \quad (1.2)$$

où la fonction d'onde Ψ est antisymétrique dans l'échange des coordonnées d'espace \mathbf{r}_i et de spin s_i de deux électrons. L'équation de Schrödinger (1.2) contient toute la physique nécessaire à la description des propriétés statiques de la plus grande majorité des systèmes électroniques.

L'équation de Schrödinger (1.2) peut également être écrite dans l'espace de Hilbert abstrait de Dirac suivant

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1.3)$$

dans lequel il est commode d'exprimer l'hamiltonien en formalisme de seconde quantification

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne}, \quad (1.4)$$

¹L'espace de Hilbert des états est $\mathcal{E} = L^2(\mathbb{R}^{3N} \times \Sigma^N)$ muni du produit scalaire hermitien usuel et où $\Sigma = \{-1/2, 1/2\}$ est l'espace des coordonnées de spin.

où \hat{T} est l'opérateur d'énergie cinétique

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \nabla^2 \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.5)$$

\hat{W}_{ee} est l'opérateur d'interaction électron-électron

$$\hat{W}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \iint \hat{\psi}_{\sigma_1}^{\dagger}(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_2}^{\dagger}(\mathbf{r}_2) w_{ee}(r_{12}) \hat{\psi}_{\sigma_2}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_1}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.6)$$

et \hat{V}_{ne} est l'opérateur d'interaction noyaux-électron

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{\sigma} \int \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) v_{ne}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.7)$$

utilisant les opérateurs de champs création $\hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})$ et annihilation $\hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r})$ satisfaisant aux règles d'anticommuation fermioniques usuelles.

Il est également pratique de définir l'opérateur densité

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (1.8)$$

l'opérateur matrice densité à une particule

$$\hat{n}_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\sigma} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}'), \quad (1.9)$$

et l'opérateur matrice densité diagonale à deux particules

$$\begin{aligned} \hat{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \hat{\psi}_{\sigma_1}^{\dagger}(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_2}^{\dagger}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_2}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_1}(\mathbf{r}_1) \\ &= \hat{n}(\mathbf{r}_1) \hat{n}(\mathbf{r}_2) - \hat{n}(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (1.10)$$

de sorte que les équations (1.5), (1.6) et (1.7) peuvent se réécrire de manière plus compacte

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \int [\nabla_{\mathbf{r}'}^2 \hat{n}_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (1.11)$$

$$\hat{W}_{ee} = \frac{1}{2} \iint \hat{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_{ee}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.12)$$

$$\hat{V}_{ne} = \int v_{ne}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.13)$$

Pour une base monoélectronique quelconque $\{|i\rangle\}$ (par exemple une base de fonctions gaussiennes ou d'ondes planes), les expressions des opérateurs précédents deviennent

$$\hat{T} = \sum_{ij\sigma} \langle i|\hat{t}|j\rangle \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j\sigma}, \quad (1.14)$$

$$\hat{W}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl\sigma_1\sigma_2} \langle ij|\hat{w}_{ee}|kl\rangle \hat{c}_{i\sigma_1}^{\dagger} \hat{c}_{j\sigma_2}^{\dagger} \hat{c}_{l\sigma_2} \hat{c}_{k\sigma_1}, \quad (1.15)$$

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{ij\sigma} \langle i|\hat{v}_{ne}|j\rangle \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j\sigma}, \quad (1.16)$$

où $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ et $\hat{c}_{i\sigma}$ sont les opérateurs création et annihilation dans cette base, $\langle i|\hat{t}|j\rangle$ et $\langle i|\hat{v}_{ne}|j\rangle$ sont les éléments de matrice des opérateurs monoélectroniques d'énergie cinétique \hat{t} et d'interaction électron-noyau \hat{v}_{ne} (« intégrales monoélectroniques ») et $\langle ij|\hat{w}_{ee}|kl\rangle$ sont les éléments de matrice de l'opérateur biélectronique d'interaction électron-électron \hat{w}_{ee} (« intégrales biélectroniques »). En pratique, une « base incomplète » est utilisée et ces équations désignent alors les projections des opérateurs sur cette « base ».

On étudie le système à température nulle de sorte que parmi tous les états stationnaires du système on ne s'intéresse essentiellement qu'à l'état fondamental Ψ_0 , supposé lié et éventuellement dégénéré, d'énergie E_0 . Calculer l'énergie de l'état fondamental E_0 est en général le premier but dans toute étude d'un système électronique. Un résultat fondamental donné par le théorème variationnel est que l'énergie E_0 peut être obtenue par minimisation

$$E_0 = \min_{\Psi \in \mathcal{E}_A} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (1.17)$$

la recherche étant effectuée dans l'espace \mathcal{E}_A des fonctions d'onde décrivant un état lié, à N électrons, normalisé et antisymétrique ². On vérifie que l'équation d'Euler-Lagrange associée à la minimisation (1.17) prenant en compte la normalisation de la fonction d'onde est équivalente à l'équation de Schrödinger (1.3). On supposera toujours qu'au moins un minimum existe et est atteint pour Ψ_0 . Un avantage important de la formulation variationnelle est qu'une erreur du premier ordre sur la fonction d'onde n'entraîne qu'une erreur du deuxième ordre sur l'énergie.

Les méthodes variationnelles habituelles de la chimie quantique ou de la physique de la matière condensée utilisent directement le théorème variationnel (1.17) dans l'espace des fonctions d'onde. Au contraire, l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*) est basée sur une reformulation du théorème variationnel en terme de la densité électronique.

Nous rappelons à présent quelques aspects essentiels de la DFT. Pour une description plus détaillée, voir par exemple les références [1–9].

1.2 Théorème de Hohenberg-Kohn

Hohenberg et Kohn [10] ont montré que la densité de l'état fondamental détermine (à une constante additive près) le potentiel externe dans l'hamiltonien d'un système électronique. Toutes les observables du système, en particulier l'énergie de l'état fondamental, sont donc des fonctionnelles de la densité de l'état fondamental. Hohenberg et Kohn ont ainsi pu écrire la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle d'interaction électronique sous la forme d'une fonctionnelle universelle de la densité (indépendante du potentiel externe) sur l'ensemble des densités v -représentables avec interaction ³, noté \mathcal{N}_v . Par la suite, cette fonctionnelle a été étendue à l'ensemble des densités N -représentables ⁴, désigné par \mathcal{N} , par Levy [11, 12] et Lieb [13] sous la forme

$$F[n] = \min_{\Psi \in \mathcal{E}_A(n)} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (1.18)$$

où $\mathcal{E}_A(n)$ est l'ensemble des fonctions d'onde de \mathcal{E}_A donnant la densité n ⁵. La fonction d'onde minimisante dans l'équation (1.18) sera notée $\Psi[n]$. On peut également écrire cette fonctionnelle

²Plus précisément, $\mathcal{E}_A = \{\Psi \in \mathcal{E} \mid \sum_{\Sigma^N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\nabla \Psi|^2 < \infty, \langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \Psi \text{ antisymétrique}\}$ qui est un sous-espace de Sobolev d'ordre 1.

³Une densité est v -représentable avec interaction si elle est la densité de l'état fondamental d'un hamiltonien $\hat{T} + \hat{W}_{ee} + \int v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$.

⁴Une densité est N -représentable si elle est la densité d'un état lié à N électrons. L'ensemble des densités N -représentables est $\mathcal{N} = \{n \mid n \geq 0, \sqrt{n} \in \mathcal{H}^1(\mathbb{R}^3), \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N\}$ avec l'espace de Sobolev d'ordre 1, $\mathcal{H}^1(\mathbb{R}^3) = \{f \in L^2 \mid \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla f|^2 < \infty\}$, lui-même sous-espace de l'espace de Banach $L^1 \cap L^3$.

⁵c'est-à-dire $\mathcal{E}_A(n) = \{\Psi \in \mathcal{E}_A \mid \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = n(\mathbf{r})\}$.

avec ses composantes cinétique et potentielle : $F[n] = T[n] + W_{ee}[n]$ avec $T[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} | \Psi[n] \rangle$ et $W_{ee}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle$.

Hohenberg et Kohn ont aussi démontré un théorème variationnel de l'énergie de l'état fondamental par rapport à la densité. La version généralisée de ce théorème pour des densités N -représentables est

$$E_0 = \min_{n \in \mathcal{N}} \left\{ F[n] + \int v_{ne}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\}, \quad (1.19)$$

le minimum étant obtenu pour la densité n_0 de l'état fondamental.

1.3 Méthode de Kohn-Sham

La fonctionnelle $F[n]$ étant difficile à approcher directement et notamment sa partie cinétique, Kohn et Sham (KS) [14] ont introduit la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction pour des densités v -représentables sans interaction ⁶, noté \mathcal{N}_v^0 . La version étendue aux densités N -représentables de Levy et Lieb est

$$T_s[n] = \min_{\Psi \in \mathcal{E}_{\mathcal{A}}(n)} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle, \quad (1.20)$$

La fonction d'onde minimisante dans l'équation (1.20) sera notée $\Phi[n]$. Il s'agit en général d'un déterminant de Slater.

La fonctionnelle universelle peut alors être décomposée sous la forme

$$F[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (1.21)$$

où $E_H[n]$ est la fonctionnelle d'énergie de Hartree

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) w_{ee}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.22)$$

représentant la contribution majeure à l'énergie d'interaction d'origine classique et non-locale et $E_{xc}[n]$ est la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation d'expression inconnue.

L'énergie de l'état fondamental est alors donnée exactement par

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{n \in \mathcal{N}} \left\{ \min_{\Psi \in \mathcal{E}_{\mathcal{A}}(n)} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \int v_{ne}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_H[n] + E_{xc}[n] \right\} \\ &= \min_{\Psi \in \mathcal{E}_{\mathcal{A}}} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \int v_{ne}(\mathbf{r}) n_{\Psi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_H[n_{\Psi}] + E_{xc}[n_{\Psi}] \right\}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

où n_{Ψ} désigne la densité associée à la fonction d'onde Ψ , c'est-à-dire $n_{\Psi}(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle$.

En écrivant l'équation d'Euler-Lagrange correspondant à la minimisation (1.23), nous obtenons

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_{\text{KS}}[n_{\Psi}] \right) | \Psi \rangle = \mathcal{E}_{\text{KS}} | \Psi \rangle \quad (1.24)$$

où \mathcal{E}_{KS} est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de normalisation de la fonction d'onde et $\hat{V}_{\text{KS}}[n]$ est le potentiel externe local de Kohn-Sham $\hat{V}_{\text{KS}}[n] = \int v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ avec $v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = v_{ne}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$, faisant apparaître le potentiel de Hartree

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (1.25)$$

⁶Une densité est v -représentable sans interaction si elle est la densité de l'état fondamental d'un hamiltonien $\hat{T} + \int v(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

et le potentiel d'échange-corrélation

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.26)$$

L'équation de KS (1.24) se résout de manière itérative en supposant que le minimum de l'équation (1.23) est atteint pour l'état fondamental de $\hat{T} + \hat{V}_{\text{KS}}$. À la convergence, la fonction d'onde KS, Φ , est obtenue et donne en principe la densité exacte de l'état fondamental $n_\Phi = n_0$. Si l'état fondamental du système KS n'est pas dégénéré, Φ est un déterminant de Slater. L'équation (1.24) définit le système fictif sans interaction de KS d'hamiltonien $\hat{H}_{\text{KS}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{KS}}$.

Pour écrire l'équation d'Euler-Lagrange (1.24), il a été supposé que $E_{xc}[n]$ est différentiable (au sens de Gâteaux) au moins à la densité n_0 du système physique. En fait, jusqu'à présent, il n'a été possible de démontrer la différentiabilité de $E_{xc}[n]$ que sur l'ensemble $\mathcal{N}_v \cap \mathcal{N}_v^0$ des densités à la fois v -représentables avec interaction et sans interaction [15]. S'il est clair que la densité du système physique est v -représentable avec interaction, elle n'est pas nécessairement v -représentable sans interaction (voir par exemple les références [16, 17]). Il est donc possible que le système de KS de l'équation (1.24) n'existe pas pour certaines densités. Comme nous l'indiquons dans le paragraphe suivant, ce problème de la v -représentabilité peut être surmonté en redéfinissant la fonctionnelle universelle à partir d'un mélange d'états plutôt que d'un état pur.

Notons pour finir que la fonctionnelle d'échange-corrélation est fréquemment décomposée en deux contributions

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n], \quad (1.27)$$

où $E_x[n]$ est la fonctionnelle d'échange

$$E_x[n] = \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle - E_{\text{H}}[n], \quad (1.28)$$

et $E_c[n]$ est la fonctionnelle de corrélation

$$E_c[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle. \quad (1.29)$$

L'énergie de corrélation contient donc la somme d'une contribution d'énergie cinétique et potentielle : $E_c[n] = T_c[n] + U_c[n]$ avec $T_c[n] = T[n] - T_s[n]$ et $U_c[n] = W_{ee}[n] - (E_{\text{H}}[n] + E_x[n])$. En conséquence, le potentiel d'échange-corrélation se décompose aussi en une contribution d'échange

$$v_x(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (1.30)$$

et de corrélation

$$v_c(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_c[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.31)$$

1.4 Mélange d'états et transformée de Legendre

La redéfinition de la fonctionnelle universelle $F[n]$ en utilisant une matrice densité d'un mélange d'états (*ensemble*) au lieu d'un état pur permet la construction d'une méthode de KS mathématiquement plus rigoureuse. Pour une densité N -représentable, Lieb [13] et Valone [18] ont ainsi redéfini la fonctionnelle universelle par

$$F[n] = \min_{\hat{D} \in \mathcal{D}(n)} \text{Tr} \left[\hat{D} \left(\hat{T} + \hat{W}_{ee} \right) \right], \quad (1.32)$$

où la recherche est effectuée sur l'ensemble des matrices densité normalisées d'un mélange d'états à N particules et donnant la densité n , noté $\mathcal{D}(n)$ ⁷. La fonctionnelle correspondante pour l'énergie cinétique sans interaction est

$$T_s[n] = \min_{\hat{D} \in \mathcal{D}(n)} \text{Tr}[\hat{D}\hat{T}]. \quad (1.33)$$

Ainsi définies, ces fonctionnelles ont l'avantage d'être convexes sur \mathcal{N} et il est possible de démontrer que $F[n]$ est différentiable sur l'ensemble des densités v -représentables par un mélange d'états avec interaction, noté \mathcal{N}_{ev} , et que $T_s[n]$ est différentiable sur l'ensemble des densités v -représentables par un mélange d'états sans interaction, désigné par \mathcal{N}_{ev}^0 [9]. La fonctionnelle d'échange-corrélation correspondante $E_{xc}[n] = F[n] - T_s[n] - E_H[n]$ est donc différentiable sur l'ensemble $\mathcal{N}_{ev} \cap \mathcal{N}_{ev}^0$. Il est très probable que ce dernier ensemble soit égal à \mathcal{N}_{ev} , ou soit au moins dense dans \mathcal{N}_{ev} , de sorte que l'on puisse toujours différentier $E_{xc}[n]$ à la densité du système physique (qui est dans $\mathcal{N}_v \subset \mathcal{N}_{ev}$) [9]. Dans le cas où l'état fondamental de le système de KS obtenu est dégénéré, la fonction d'onde Φ de KS doit alors en général être remplacée par un mélange des états fondamentaux. Une formulation équivalente consiste à conserver une vision monodéterminantale mais à introduire des nombres d'occupation fractionnaires pour les plus hautes orbitales occupées dégénérées (voir par exemple la référence [4]).

La fonctionnelle universelle de l'équation (1.32) peut être aussi formulée comme la transformée de Legendre de $E[v] = \min_{\Psi \in \mathcal{E}_A} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \int v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} | \Psi \rangle$ [13, 19]

$$F[n] = \sup_{v \in \mathcal{V}} \left\{ E[v] - \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\}, \quad (1.34)$$

où la recherche est effectuée sur l'ensemble des potentiels « physiquement réalistes » \mathcal{V} ⁸. La borne supérieure dans l'équation (1.34) existe pour des densités N -représentables. Dans cette formulation le problème de v -représentabilité s'exprime clairement : si la densité est v -représentable par un état pur avec interaction alors la borne supérieure est en réalité un maximum qui est atteint pour le potentiel correspondant. Par exemple, pour la densité du système physique, le maximum est atteint pour le potentiel physique noyaux-électron $v_{ne}(\mathbf{r})$. De manière similaire, la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction de l'équation (1.33) est la transformée de Legendre de $E_s[v] = \min_{\Psi \in \mathcal{E}_A} \langle \Psi | \hat{T} + \int v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} | \Psi \rangle$

$$T_s[n] = \sup_{v \in \mathcal{V}} \left\{ E_s[v] - \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\}. \quad (1.35)$$

Si la densité est v -représentable par un état pur sans interaction alors la borne supérieure est un maximum qui est atteint pour le potentiel de KS associé à cette densité.

Cette formulation par transformée de Legendre des fonctionnelles ne constitue pas seulement un apport purement mathématique à la théorie. Elle fournit aussi un moyen pratique de calculer le potentiel effectif de KS associé à une densité donnée en appliquant une procédure de maximisation (voir par exemple les références [20, 21]).

1.5 Utilisation de l'échange exact

Au lieu d'employer une fonctionnelle de la densité explicite pour $E_x[n]$, il est possible d'utiliser l'expression exacte de l'échange construit avec la fonction d'onde $\Phi[n]$:

$$E_x[n] = \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle - E_H[n]. \quad (1.36)$$

⁷ $\mathcal{D}(n) = \left\{ \hat{D} = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \text{ avec } \lambda_i \geq 0, \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i = 1, \{\Psi_i\} \text{ base orthonormée de } \mathcal{E}_A \text{ et } \text{Tr}[\hat{D}\hat{n}(\mathbf{r})] = n(\mathbf{r}) \right\}$

⁸ $\mathcal{V} = L^{3/2} + L^{\infty}$ qui est le dual de $L^1 \cap L^3$ contenant l'ensemble des densités N -représentables.

Cependant, dans la minimisation de l'équation (1.23), la contrainte de localité du potentiel d'échange $v_x(\mathbf{r}) = \delta E_x[n]/\delta n(\mathbf{r})$ doit alors être imposée explicitement. Il est alors plus pratique d'effectuer la minimisation par rapport au potentiel externe local de KS. En effet, la correspondance biunivoque entre densité et potentiel externe local permet d'écrire (voir par exemple les références [8, 22])

$$E_0 = \inf_{v \in \mathcal{V}} \left\{ \langle \Phi[v] | \hat{H} | \Phi[v] \rangle + E_c[n_v] \right\}, \quad (1.37)$$

où $\Phi[v]$ et n_v sont la fonction d'onde et la densité de l'état fondamental du système sans interaction d'hamiltonien $\hat{T} + \int v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. La borne inférieure dans l'équation (1.37) est un minimum qui est atteint pour le potentiel de KS si la densité du système physique est v -représentable sans interaction. Cette procédure, dite d'optimisation du potentiel effectif (OEP pour *Optimized Effective Potential*), permet en outre l'utilisation de fonctionnelle de corrélation E_c ne dépendant pas explicitement de la densité mais des orbitales ou des énergies orbitales de KS par exemple.

Alternativement, il est possible d'éviter la procédure fastidieuse d'optimisation du potentiel en introduisant une énergie d'échange de type Hartree-Fock (HF), fonctionnelle explicite d'une fonction d'onde Ψ . Cette énergie d'échange s'écrit

$$E_{x,\text{HF}}[\Psi] = -\frac{1}{4} \iint |\langle \Psi | \hat{n}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \Psi \rangle|^2 w_{ee}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1.38)$$

Une fonctionnelle universelle de type HF est alors obtenue à partir de $E_{x,\text{HF}}[\Psi]$ par

$$F_{\text{HF}}[n] = \min_{\Psi \in \mathcal{E}_{\mathcal{A}}(n)} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + E_{\text{H}}[n] + E_{x,\text{HF}}[\Psi] \right\}, \quad (1.39)$$

qui peut être utilisée pour écrire la fonctionnelle universelle $F[n]$ suivant

$$F[n] = F_{\text{HF}}[n] + E_{c,\text{HF}}[n]. \quad (1.40)$$

L'équation (1.40) définit la fonctionnelle de corrélation $E_{c,\text{HF}}[n]$ [14, 23]. De manière semblable à l'équation (1.23), l'énergie de l'état fondamental du système électronique est donnée exactement par

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\Psi \in \mathcal{E}_{\mathcal{A}}} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \int v_{ne}(\mathbf{r}) n_{\Psi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{H}}[n_{\Psi}] + E_{x,\text{HF}}[\Psi] + E_{c,\text{HF}}[n_{\Psi}] \right\} \\ &= \langle \Phi_{\text{HFc}} | \hat{T} | \Phi_{\text{HFc}} \rangle + \int v_{ne}(\mathbf{r}) n_{\Phi_{\text{HFc}}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{H}}[n_{\Phi_{\text{HFc}}}] + E_{x,\text{HF}}[\Phi_{\text{HFc}}] + E_{c,\text{HF}}[n_{\Phi_{\text{HFc}}}], \end{aligned} \quad (1.41)$$

le minimum étant atteint pour la fonction d'onde Φ_{HFc} , en général un déterminant de Slater, donnant en principe la densité exacte n_0 . La fonction d'onde Φ_{HFc} n'est ni le déterminant KS, ni le déterminant habituel HF. En conséquence, l'énergie de corrélation $E_{c,\text{HF}}$ n'est ni l'énergie de corrélation de la méthode de KS, ni l'énergie de corrélation post-HF habituelle. En pratique, les différences sont néanmoins minimes. Notamment, ces énergies de corrélation sont toutes identiques pour le gaz homogène d'électrons. Remarquons que cette approche sort du cadre de ce que l'on appelle habituellement la méthode de KS puisque le potentiel d'échange associé à $E_{x,\text{HF}}[\Psi]$ n'est plus local.

1.6 Densité de paires

Pour améliorer notre perception physique de la fonctionnelle d'échange-corrélation, il est utile d'introduire des fonctions de corrélation à deux particules telle que la densité de paires. Pour la fonction d'onde $\Psi[n]$, la densité de paires correspondante s'écrit

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \Psi[n] | \hat{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \Psi[n] \rangle. \quad (1.42)$$

L'interprétation probabiliste de cette quantité est que $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$ est la probabilité [normalisée au nombre total de paires $N(N-1)$] de trouver une paire d'électrons en $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. L'énergie d'interaction électronique s'exprime en fonction de $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ par

$$\langle \Psi[n] | \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle = \frac{1}{2} \iint n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_{ee}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1.43)$$

En suivant la décomposition de l'énergie effectuée dans la méthode de KS, la densité de paires est décomposée sous la forme

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2) + n_{2,xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.44)$$

où $n_{2,xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est la densité de paires d'échange-corrélation. Il est également pratique d'introduire le trou d'échange-corrélation $n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_{2,xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/n(\mathbf{r}_1)$. La positivité de $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ entraîne que $n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \geq n(\mathbf{r}_2)$. De plus, nous avons la règle de somme suivante

$$\int n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1. \quad (1.45)$$

La densité de paires associée à la fonction d'onde KS, $\Phi[n]$, sera notée

$$n_2^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \Phi[n] | \hat{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \Phi[n] \rangle, \quad (1.46)$$

et permet de définir la densité de paires d'échange $n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ par

$$n_2^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2) + n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.47)$$

ainsi que le trou d'échange $n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/n(\mathbf{r}_1)$. Comme pour le trou d'échange-corrélation, nous avons $n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \geq n(\mathbf{r}_2)$ et

$$\int n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1. \quad (1.48)$$

De plus, le trou d'échange est toujours négatif : $n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \leq 0$. L'énergie d'échange s'exprime en fonction de $n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ou $n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ par

$$E_x[n] = \frac{1}{2} \iint n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_{ee}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}_1) n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_{ee}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.49)$$

conduisant à l'interprétation de E_x comme l'énergie d'interaction électrostatique des distributions de charge $n(\mathbf{r}_1)$ et $n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. La densité de paires de corrélation est définie par différence

$$n_{2,c}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_{2,xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.50)$$

et le trou de corrélation $n_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_{2,c}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/n(\mathbf{r}_1)$ satisfait donc à la règle de somme

$$\int n_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0. \quad (1.51)$$

La contribution de corrélation à l'énergie d'interaction s'exprime en fonction de $n_{2,c}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ou $n_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ par

$$U_c[n] = \frac{1}{2} \iint n_{2,c}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_{ee}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}_1) n_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_{ee}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1.52)$$

Nous utiliserons aussi la fonction de corrélation de paires $g_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ définie par

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)g_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.53)$$

que peut être décomposée en une partie d'échange et une partie de corrélation

$$g_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + g_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.54)$$

où la partie d'échange est donnée par

$$n_2^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)g_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (1.55)$$

1.7 Connexion adiabatique linéaire

Le procédé de connexion adiabatique reliant de façon continue le système sans interaction de KS au système physique en maintenant la densité constante est un outil très utile en DFT, permettant notamment d'obtenir une expression pratique pour la fonctionnelle de corrélation. Si une infinité de chemins de connexion adiabatique sont possibles, le chemin le long duquel l'interaction électronique est branché linéairement, $\hat{W}_{ee}^\lambda = \lambda \hat{W}_{ee}$, avec le paramètre d'interaction λ , est le plus simple et le premier qui a été utilisé historiquement (voir par exemple la référence [24]). L'hamiltonien le long de cette connexion adiabatique linéaire s'écrit

$$\hat{H}^\lambda = \hat{T} + \hat{W}_{ee}^\lambda + \hat{V}^\lambda, \quad (1.56)$$

où $\hat{V}^\lambda = \int v^\lambda(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ et $v^\lambda(\mathbf{r})$ est le potentiel externe local (à une constante additive près) imposant que la densité de l'état fondamental le long de la connexion reste égale à la densité de l'état fondamental du système physique. La fonction d'onde de l'état fondamental du système de l'équation (1.56) sera notée Ψ^λ . L'hamiltonien (1.56) se réduit à l'hamiltonien KS pour $\lambda = 0$ et à l'hamiltonien physique pour $\lambda = 1$.

Comme pour le système physique, il est possible de définir une fonctionnelle universelle pour chaque paramètre λ associée au système de l'équation (1.56)

$$F^\lambda[n] = \min_{\Psi \in \mathcal{E}_A(n)} \langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (1.57)$$

la fonction d'onde minimisante étant notée $\Psi^\lambda[n]$. Cette fonctionnelle se décompose suivant

$$F^\lambda[n] = T_s[n] + E_H^\lambda[n] + E_{xc}^\lambda[n], \quad (1.58)$$

où $E_H^\lambda[n]$ est la fonctionnelle de Hartree pour l'interaction $\lambda w_{ee}(r_{12})$

$$E_H^\lambda[n] = \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)\lambda w_{ee}(r_{12})d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 = \lambda E_H[n], \quad (1.59)$$

et $E_{xc}^\lambda[n]$ est la fonctionnelle d'échange-corrélation correspondante. Celle-ci se décompose en une contribution d'échange

$$E_x^\lambda[n] = \langle \Phi[n] | \lambda \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle - E_H^\lambda[n] = \lambda E_x[n], \quad (1.60)$$

et une contribution de corrélation

$$E_c^\lambda[n] = \langle \Psi^\lambda[n] | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle. \quad (1.61)$$

En prenant la dérivée par rapport à λ de l'équation (1.61) et en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman, nous obtenons

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_c^\lambda[n]}{\partial \lambda} &= \langle \Psi^\lambda[n] | \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle \\ &= \frac{1}{2} \iint n_{2,c}^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)w_{ee}(r_{12})d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (1.62)$$

où $n_{2,c}^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est la densité de paires de corrélation associée à la fonction d'onde Ψ^λ . En intégrant sur λ de 0 à 1, nous arrivons à l'expression suivante pour la fonctionnelle de corrélation du système physique

$$E_c[n] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \iint n_{2,c}^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)w_{ee}(r_{12})d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \quad (1.63)$$

Bibliographie

- [1] A. K. Rajagopal, *Adv. Chem. Phys.* **41**, 59 (1980).
- [2] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [3] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [4] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [5] W. Kohn, A. D. Becke and R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **31**, 12974 (1996).
- [6] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [7] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide To Density Functional Theory* (Wiley-VCH, New York, 2001).
- [8] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. A. L. Marques, eds., *A Primer in Density Functional Theory*, Vol. 620 of *Lecture Notes in Physics* (Springer, Berlin, 2003).
- [9] R. van Leeuwen, *Adv. Quantum Chem.* **43**, 24 (2003).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964).
- [11] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **76**, 6062 (1979).
- [12] M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [13] E. H. Lieb, *Int. J. Quantum. Chem.* **24**, 24 (1983).
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [15] I. Lindgren and S. Salomonson, *Adv. Quantum Chem.* **43**, 95 (2003).
- [16] P. Schipper, O.V.Gritsenko and E.J.Baerends, *Theor. Chim. Acc.* **99**, 329 (1998).
- [17] P. Schipper, O. Gritsenko and E. Baerends, *J. Chem. Phys.* **111**, 4056 (1999).
- [18] S. M. Valone, *J. Chem. Phys.* **73**, 4653 (1980).
- [19] R. F. Nalewajski and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **77**, 399 (1982), [Dans l'équation (70) de cet article la minimisation sur le potentiel est en réalité une maximisation.].
- [20] F. Colonna and A. Savin, *J. Chem. Phys.* **110**, 2828 (1999).
- [21] Q. Wu and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **118**, 2498 (2003).
- [22] W. Yang, P. W. Ayers and Q. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 146404 (2003).
- [23] A. Görling and M. Levy, *Phys. Rev. B* **47**, 13105 (1993).
- [24] J. Harris, *Phys. Rev. A* **29**, 1648 (1984).

Chapitre 2

Décomposition longue portée/courte portée de l'énergie en théorie de la fonctionnelle de la densité

Ce chapitre expose, dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'intérêt et le principe de la décomposition de l'énergie électronique en contributions de longue portée et de courte portée en partant d'une décomposition de l'interaction électronique coulombienne. Diverses alternatives pour la décomposition de l'interaction et de l'énergie sont présentées et comparées en détail. L'approximation locale aux fonctionnelles d'échange et de corrélation de longue et de courte portée ainsi introduites dans ces décompositions est testée sur des systèmes simples tels que les atomes d'hélium et de béryllium.

2.1 Introduction

L'intérêt de décomposer l'énergie totale ou une partie de l'énergie totale d'un système en une contribution de longue portée et une contribution de courte portée afin d'en faciliter son calcul est ancienne. Ainsi, la technique de la sommation d'Ewald [1], la méthode des moments multipolaires rapides (FMM) [2], ou encore l'algorithme KWIK [3], qui permettent par exemple un calcul efficace des énergies électrostatiques coulombiennes, constituent autant de méthodes basées sur la décomposition longue portée/courte portée de l'interaction électronique. Un autre exemple en mécanique quantique est donné par les premiers calculs de l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons basés sur un traitement différent des contributions de longue portée et de courte portée (voir par exemple les références [4–6]).

En théorie de la fonctionnelle de la densité, l'analyse en vecteurs d'onde de l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène [7], analogue dans l'espace de Fourier à l'analyse en terme de portée de l'interaction dans l'espace direct, a été très instructive. En effet, elle a conclu que l'approximation locale (LDA pour *Local Density Approximation*) et l'approximation du développement en gradient (GEA pour *Gradient Expansion Approximation*) constituent de bonnes approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation dans le domaine des courtes longueurs d'onde mais sont très imprécises dans le domaine des grandes longueurs d'onde. Une analyse rudimentaire effectuée dans l'espace direct conduit à la même conclusion que l'approximation LDA est précise aux petites distances interélectroniques mais pas aux grandes distances (voir par exemple la référence [8]). Ces observations ont aussitôt poussé à la conception de nouvelles approximations basées sur une décomposition de l'énergie d'échange-corrélation dans l'espace de Fourier [9, 10] ou dans l'espace direct [11]. Cette démarche a aussi joué un rôle important dans la construction des premières corrections généralisées de gradient (GGA pour *Generalized*

Gradient Approximation) [12–17] basées sur l'idée directrice de corriger dans l'approximation LDA la contribution incorrecte de longue portée à l'énergie d'échange-corrélation.

Toujours dans le cadre de la DFT, Savin *et al.* [18–25] ont suggéré de décomposer l'interaction électronique en contributions de longue portée et de courte portée dans le but de construire une extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham. Cette approche consiste à traiter la partie de longue portée de l'énergie par une méthode traditionnelle de la chimie quantique utilisant une fonction d'onde multidéterminantale et de n'utiliser une fonctionnelle de la densité approchée que pour la partie de courte portée. Cette méthode permet d'améliorer la précision et le contrôle des approximations en DFT, en particulier dans les cas de systèmes présentant des phénomènes de quasi-dégénérescence.

Kohn *et al.* ont également proposé une autre décomposition longue portée/courte portée pour une description précise d'énergies de van der Waals en combinant une fonctionnelle de courte portée et un calcul de l'énergie de longue portée basée sur l'utilisation du théorème de fluctuation-dissipation appliqué dans le cadre d'une connexion adiabatique (ACFD pour *Adiabatic Connection Fluctuation Dissipation*) [26].

En vue d'améliorer la méthode de Kohn-Sham avec les fonctionnelles approximatives actuelles, il a aussi été envisagé d'appliquer la décomposition longue portée/courte portée en conservant un formalisme à un seul déterminant de type Hartree-Fock ou Kohn-Sham [27, 28], ce qui revient notamment à négliger la partie de longue portée de l'énergie de corrélation. Une variante proche consiste à n'effectuer la décomposition que sur l'énergie d'échange. Il est alors possible de combiner une fonctionnelle d'échange de courte portée avec une énergie d'échange de longue portée de type Hartree-Fock [29–32], ou au contraire d'utiliser une fonctionnelle d'échange à longue portée avec une fonctionnelle hybridée avec l'échange Hartree-Fock à courte portée [33–35].

Tous ces choix de décomposition de l'énergie en DFT, similaires sur le principe mais différents qualitativement, reposent plus sur une intuition physique ou sur des considérations d'ordre pratique que sur de réels critères objectifs. Dans ce contexte, il est intéressant de réexaminer les choix possibles pour la décomposition de l'interaction électronique et celle de l'énergie, et d'étudier en détail par des expériences numériques leurs influences sur la précision des approximations afin de dégager la ou les décompositions les plus adéquates. C'est ce que nous nous proposons d'entreprendre dans ce chapitre.

2.2 Décomposition de l'interaction électronique

Le point de départ de la décomposition longue portée/courte portée de l'énergie en DFT est la décomposition de l'interaction électronique coulombienne selon

$$\frac{1}{r} = w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r) + w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r), \quad (2.1)$$

où $w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r)$ est une interaction de longue portée, $w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r)$ est l'interaction complémentaire de courte portée et μ est un paramètre dit d'interaction, contrôlant cette séparation.

Le potentiel de Yukawa a souvent été utilisé pour effectuer une telle décomposition [11, 18–20, 26, 36]. Savin *et al.* [21–25] ont également utilisé la fonction erreur pour représenter la partie longue portée de l'interaction

$$w_{ee,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r) = \frac{\text{erf}(\mu r)}{r}. \quad (2.2)$$

Nous utilisons dans cette thèse cette interaction qui sera désignée par « interaction erf ». Cette dernière a aussi été utilisée dans d'autres contextes en DFT (voir par exemple les références [29–34, 37]). Nous nous proposons de tester également une autre interaction de longue portée ayant le potentiel d'effectuer une meilleure séparation longue portée/courte portée de l'interaction

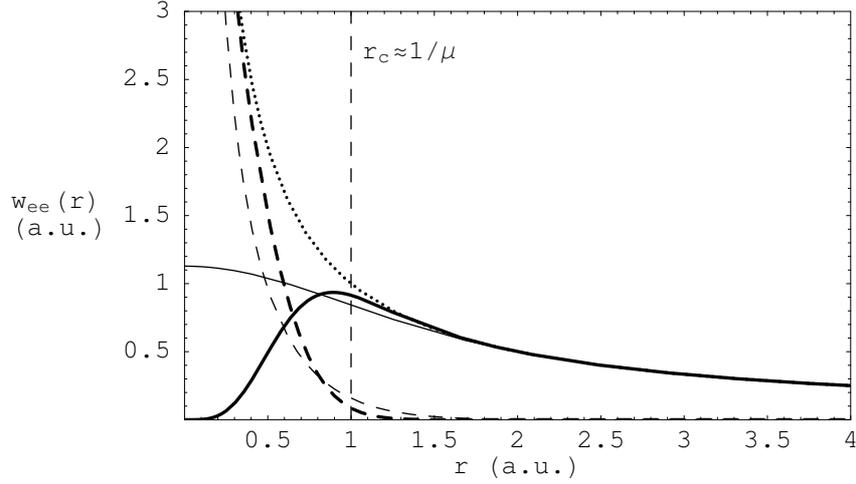


FIG. 2.1: Interaction coulombienne $1/r$ (courbe pointillée), interactions de longue portée $w_{ee}^{lr,\mu}(r)$ (courbes pleines) et de courte portée $w_{ee}^{sr,\mu}(r)$ (courbes tiretées) suivant les décompositions erf [équation (2.2), courbes fines] et erfgau [équation (2.3), courbes épaisses] avec un paramètre d'interaction $\mu = 1$ a.u.. Pour les deux décompositions, l'inverse du paramètre d'interaction permet de définir un « rayon de coupure », $r_c \approx 1/\mu$, au delà duquel les interactions de longue portée se réduisent approximativement à l'interaction coulombienne et les interactions de courte portée sont pratiquement nulles.

coulombienne. Cette interaction, désignée par « interaction erfgau », est obtenue en soustrayant de l'interaction erf une fonction gaussienne

$$w_{ee,\text{erfgau}}^{lr,\mu}(r) = \frac{\text{erf}(c\mu r)}{r} - \frac{2c\mu}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{3}c^2\mu^2 r^2}, \quad (2.3)$$

où le coefficient et l'exposant de la gaussienne ont été choisis de façon à ce que $w_{ee,\text{erfgau}}^{lr,\mu}(r)$ et sa dérivée par rapport à r soient nuls en $r = 0$, ce que l'on attend intuitivement d'une interaction de longue portée. Afin de faciliter la comparaison des deux interactions, la constante c dans l'équation (2.3) est choisie à $c = (1 + 6\sqrt{3})^{1/2} \approx 3.375$, valeur déterminée en imposant que les développements asymptotiques (au sens des distributions) quand $\mu \rightarrow \infty$ des interactions de courte portée complémentaires aux interactions erf et erfgau coïncident à l'ordre le plus bas (voir l'annexe D). Il est à noter que cette forme d'interaction a déjà été mentionnée dans la littérature dans d'autres contextes [38, 39].

Pour $\mu = 0$, les deux interactions de longue portée erf et erfgau sont nulles, $w_{ee}^{lr,\mu=0}(r) = 0$, alors que, dans la limite $\mu \rightarrow \infty$, elles se réduisent à l'interaction coulombienne, $w_{ee}^{lr,\mu \rightarrow \infty}(r) = 1/r$. Symétriquement, pour $\mu = 0$, les interactions de courte portée se réduisent à l'interaction coulombienne, $w_{ee}^{sr,\mu=0}(r) = 1/r$, et s'annulent pour $\mu \rightarrow \infty$, $w_{ee}^{sr,\mu \rightarrow \infty}(r) = 0$. Ces interactions modifiées, ainsi que l'interaction coulombienne, sont tracées dans la figure 2.1 avec $\mu = 1$ a.u.. Pour les décompositions erf et erfgau, l'inverse du paramètre d'interaction peut s'interpréter comme un rayon de coupure, $r_c \approx 1/\mu$, au delà duquel les interactions de longue portée se réduisent approximativement à l'interaction coulombienne et les interactions de courte portée sont pratiquement nulles. En ce sens, l'interaction erfgau réalise une décomposition longue portée/courte portée plus nette.

Nous précisons que les interactions erf et erfgau présentent un avantage pratique important pour des calculs utilisant des bases monoélectroniques de type gaussienne : l'évaluation des intégrales biélectroniques correspondantes est analytique et ne requiert que des modifications simples des algorithmes existants pour le calcul des intégrales coulombiennes (voir l'annexe A).

Enfin, de manière analogue à l'équation (1.12), nous définissons et utilisons par la suite les

opérateurs d'interaction électronique de longue portée et de courte portée

$$\hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} = \frac{1}{2} \iint \hat{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.4)$$

et

$$\hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} = \frac{1}{2} \iint \hat{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.5)$$

2.3 Décomposition de la fonctionnelle universelle

Nous envisageons à présent la décomposition de la fonctionnelle universelle coulombienne [équation (1.18)] en contributions de longue portée et de courte portée. Au premier abord, nous pourrions penser que les différentes décompositions possibles de l'interaction électronique conduisent à exactement autant de décompositions de la fonctionnelle universelle. Nous allons cependant voir que, pour une décomposition de l'interaction électronique donnée, il existe en réalité deux décompositions possibles de la fonctionnelle universelle qui seront appelées « décomposition longue portée pure/courte portée complémentaire » et « décomposition courte portée pure/longue portée complémentaire ».

2.3.1 Décomposition longue portée pure/courte portée complémentaire

Pour une décomposition de l'interaction électronique donnée, il est possible de définir une fonctionnelle universelle de longue portée associée à l'interaction électronique $\hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu}$

$$F^{\text{lr},\mu}[n] = \min_{\Psi \in \mathcal{E}_{\mathcal{A}}(n)} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi \rangle, \quad (2.6)$$

où $\mathcal{E}_{\mathcal{A}}(n)$ est l'ensemble des fonctions d'onde antisymétriques à N électrons donnant la densité n (cf. paragraphe 1.2). La fonction d'onde minimisante sera notée $\Psi^{\text{lr},\mu}[n]$. Nous pouvons alors définir la fonctionnelle universelle de courte portée $\bar{F}^{\text{sr},\mu}[n]$ comme la contribution manquante pour obtenir $F[n]$

$$F[n] = F^{\text{lr},\mu}[n] + \bar{F}^{\text{sr},\mu}[n]. \quad (2.7)$$

Par analogie au cas coulombien, nous pouvons décomposer $F^{\text{lr},\mu}[n]$ suivant

$$F^{\text{lr},\mu}[n] = T_s[n] + E_{\text{H}}^{\text{lr},\mu}[n] + E_{xc}^{\text{lr},\mu}[n], \quad (2.8)$$

où $T_s[n]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique KS, $E_{\text{H}}^{\text{lr},\mu}[n]$ est la fonctionnelle de Hartree de longue portée

$$E_{\text{H}}^{\text{lr},\mu}[n] = \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.9)$$

et $E_{xc}^{\text{lr},\mu}[n]$ est une fonctionnelle d'échange-corrélation de longue portée d'expression inconnue. Toujours par analogie au cas coulombien, nous pouvons définir des contributions d'échange et de corrélation de longue portée par

$$E_x^{\text{lr},\mu}[n] = \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Phi[n] \rangle - E_{\text{H}}^{\text{lr},\mu}[n], \quad (2.10)$$

et

$$\begin{aligned} E_c^{\text{lr},\mu}[n] &= F^{\text{lr},\mu}[n] - \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Phi[n] \rangle \\ &= \langle \Psi^{\text{lr},\mu}[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi^{\text{lr},\mu}[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Phi[n] \rangle, \end{aligned} \quad (2.11)$$

où $\Phi[n]$ est le déterminant KS.

À son tour, la fonctionnelle de courte portée $\bar{F}^{\text{sr},\mu}[n]$ peut se décomposer suivant

$$\bar{F}^{\text{sr},\mu}[n] = E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n] + \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n], \quad (2.12)$$

où $E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n]$ est la fonctionnelle de Hartree de courte portée

$$\begin{aligned} E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n] &= E_{\text{H}}[n] - E_{\text{H}}^{\text{lr},\mu}[n] \\ &= \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12})d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (2.13)$$

et $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n]$ est une fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée d'expression inconnue. Les contributions d'échange et de corrélation de courte portée s'écrivent alors

$$\begin{aligned} E_x^{\text{sr},\mu}[n] &= E_x[n] - E_x^{\text{lr},\mu}[n] \\ &= \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} | \Phi[n] \rangle - E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n], \end{aligned} \quad (2.14)$$

et

$$\begin{aligned} \bar{E}_c^{\text{sr},\mu}[n] &= E_c[n] - E_c^{\text{lr},\mu}[n] \\ &= \bar{F}^{\text{sr},\mu}[n] - \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} | \Phi[n] \rangle. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Notons que, pour $\mu = 0$, les fonctionnelles de longue portée $E_{\text{H}}^{\text{lr},\mu}[n]$, $E_x^{\text{lr},\mu}[n]$, et $E_c^{\text{lr},\mu}[n]$ s'annulent alors que les fonctionnelles de courte portée $E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n]$, $E_x^{\text{sr},\mu}[n]$, et $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}[n]$ se réduisent aux fonctionnelles coulombiennes de la méthode de KS. Symétriquement, dans la limite $\mu \rightarrow \infty$, les fonctionnelles de courte portée s'annulent et les fonctionnelles de longue portée se réduisent aux fonctionnelles coulombiennes.

2.3.2 Décomposition courte portée pure/longue portée complémentaire

Pour la même décomposition de l'interaction électronique, il existe une deuxième façon de décomposer la fonctionnelle universelle coulombienne. Pour cela, nous commençons par définir une fonctionnelle universelle de courte portée associée à l'interaction électronique $\hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu}$ par

$$F^{\text{sr},\mu}[n] = \min_{\Psi \in \mathcal{E}_{\mathcal{A}}(n)} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} | \Psi \rangle. \quad (2.16)$$

La fonction d'onde minimisante sera notée $\Psi^{\text{sr},\mu}[n]$. Nous définissons alors une fonctionnelle universelle de longue portée $\bar{F}^{\text{lr},\mu}[n]$ comme la contribution manquante pour obtenir $F[n]$

$$F[n] = F^{\text{sr},\mu}[n] + \bar{F}^{\text{lr},\mu}[n]. \quad (2.17)$$

À cause de la non-linéarité de la fonctionnelle universelle par rapport à l'interaction électronique, la décomposition ainsi obtenue est différente de celle du paragraphe 2.3.1 : $F^{\text{sr},\mu}[n]$ n'est pas égale à $\bar{F}^{\text{sr},\mu}[n]$ et $F^{\text{lr},\mu}[n]$ n'est pas égale à $\bar{F}^{\text{lr},\mu}[n]$.

La nouvelle fonctionnelle universelle de courte portée $F^{\text{sr},\mu}[n]$ peut être décomposée suivant

$$F^{\text{sr},\mu}[n] = T_s[n] + E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n] + E_{xc}^{\text{sr},\mu}[n], \quad (2.18)$$

où $E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n]$ est toujours la même fonctionnelle de Hartree de courte portée définie par l'équation (2.13) et $E_{xc}^{\text{sr},\mu}[n]$ est une nouvelle fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée. La fonctionnelle $E_{xc}^{\text{sr},\mu}[n]$ se décompose en une contribution d'échange, $E_x^{\text{sr},\mu}[n]$, déjà définie par l'équation (2.14), et une contribution de corrélation $E_c^{\text{sr},\mu}[n]$

$$\begin{aligned} E_c^{\text{sr},\mu}[n] &= F^{\text{sr},\mu}[n] - \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} | \Phi[n] \rangle \\ &= \langle \Psi^{\text{sr},\mu}[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} | \Psi^{\text{sr},\mu}[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} | \Phi[n] \rangle. \end{aligned} \quad (2.19)$$

La fonctionnelle de longue portée $\bar{F}^{\text{lr},\mu}[n]$ peut être décomposée suivant

$$\bar{F}^{\text{lr},\mu}[n] = E_{\text{H}}^{\text{lr},\mu}[n] + \bar{E}_{xc}^{\text{lr},\mu}[n], \quad (2.20)$$

où $E_{\text{H}}^{\text{lr},\mu}[n]$ est la fonctionnelle de Hartree de longue portée définie par l'équation (2.9) et $\bar{E}_{xc}^{\text{lr},\mu}[n]$ est une nouvelle fonctionnelle d'échange-corrélation de longue portée. Enfin, la fonctionnelle $\bar{E}_{xc}^{\text{lr},\mu}[n]$ se décompose en une contribution d'échange, $E_x^{\text{lr},\mu}[n]$, déjà définie par l'équation (2.10), et une contribution de corrélation $\bar{E}_c^{\text{lr},\mu}[n]$

$$\begin{aligned} \bar{E}_c^{\text{lr},\mu}[n] &= E_c[n] - E_c^{\text{sr},\mu}[n] \\ &= \bar{F}^{\text{lr},\mu}[n] - \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Phi[n] \rangle. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Pour toutes ces nouvelles fonctionnelles, les cas limites $\mu = 0$ et $\mu \rightarrow \infty$ sont identiques à ceux du paragraphe précédent.

2.3.3 Comparaison des deux décompositions

Dans la décomposition du paragraphe 2.3.1 la fonctionnelle de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}[n]$, étant définie par différence à une fonctionnelle de longue portée, ne dépend pas uniquement de l'interaction de courte portée $\hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu}$ mais aussi de son complémentaire de longue portée $\hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu}$. Pour cette raison, elle est qualifiée de « complémentaire ». Au contraire, dans la décomposition du paragraphe 2.3.2, la fonctionnelle de corrélation de courte portée $E_c^{\text{sr},\mu}[n]$ résulte directement de l'interaction de courte portée $\hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu}$ et est qualifiée, par opposition, de « pure ». Ces deux fonctionnelles sont reliées suivant

$$\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}[n] = E_c^{\text{sr},\mu}[n] + E_c^{\text{lr-sr},\mu}[n], \quad (2.22)$$

où $E_c^{\text{lr-sr},\mu}[n]$ représente une contribution mixte longue portée/courte portée à l'énergie de corrélation. Les fonctionnelles de corrélation de longue portée sont connectées de manière identique

$$\bar{E}_c^{\text{lr},\mu}[n] = E_c^{\text{lr},\mu}[n] + E_c^{\text{lr-sr},\mu}[n]. \quad (2.23)$$

Les deux décompositions se distinguent donc par l'affectation du terme mixte $E_c^{\text{lr-sr},\mu}[n]$ soit à la partie de courte portée de l'énergie de corrélation (paragraphe 2.3.1) soit à la partie de longue portée de celle-ci (paragraphe 2.3.2).

Dans la décomposition du paragraphe 2.3.1 la fonctionnelle de longue portée $F^{\text{lr},\mu}[n]$ [équation (2.6)] est directement exprimée dans le langage variationnel des méthodes de type fonction d'onde. L'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham exposée dans le chapitre suivant se construit de façon naturelle avec cette décomposition.

La décomposition du paragraphe 2.3.2 a été utilisée par Kohn *et al.* [26] pour le couplage de la DFT avec des approches basées sur le théorème de fluctuation-dissipation pour le traitement des interactions de van der Waals.

2.4 Performance de l'approximation locale aux fonctionnelles de longue portée et de courte portée

Nous avons ainsi scindé l'énergie électronique en diverses contributions de longue portée et de courte portée suivant plusieurs schémas de décomposition. Le choix optimal des contributions à l'énergie pouvant être traitées explicitement par une fonctionnelle de la densité dépend de notre capacité à construire des approximations suffisamment précises pour celles-ci. Dans ce contexte, nous étudions ici la performance de l'approximation locale pour la description des

diverses fonctionnelles d'échange et de corrélation de longue portée et de courte portée introduites précédemment. Le LDA est en effet l'approximation la plus simple, servant de référence et indiquant les tendances pour des approximations plus raffinées.

Après une présentation de l'approximation locale de ces fonctionnelles modifiées, nous comparons les contributions de longue portée et de courte portée dans les deux décompositions des paragraphes 2.3.1 et 2.3.2. Nous étudions aussi l'influence du choix de la décomposition de l'interaction électronique (interactions erf et erfau). Pour cela, nous prenons l'exemple simple des atomes d'hélium et/ou de béryllium. La précision de l'approximation LDA est évaluée par comparaison à des énergies obtenues par des calculs précis (de l'ordre du millihartree) exposés dans l'annexe B.

2.4.1 L'approximation locale

Pour une interaction électronique donnée, l'approximation locale aux diverses fonctionnelles d'échange et de corrélation consiste à transférer localement l'énergie correspondante d'un gaz homogène d'électrons avec la même interaction électronique et de densité égale à la valeur locale de la densité du système inhomogène.

Considérons en premier lieu les fonctionnelles de courte portée. L'approximation locale de la fonctionnelle d'échange de courte portée $E_x^{\text{sr},\mu}[n]$ [équation (2.14)] s'écrit

$$E_{x,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.24)$$

où $\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n)$ est l'énergie d'échange par particule d'un gaz homogène d'électrons avec l'interaction de courte portée $w_{ee}^{\text{sr},\mu}$, qui a été calculée pour les interactions erf et erfau dans l'annexe F. De même manière, la fonctionnelle de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}[n]$ [équation (2.15)] est donnée en LDA par

$$\bar{E}_{c,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n] = \int n(\mathbf{r}) \bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.25)$$

où $\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n) = \varepsilon_{c,\text{unif}}(n) - \varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{lr},\mu}(n)$ est obtenue par différence de l'énergie de corrélation coulombienne, $\varepsilon_{c,\text{unif}}(n)$, et de l'énergie de corrélation de longue portée d'un gaz homogène d'électrons avec l'interaction $w_{ee}^{\text{lr},\mu}$. L'annexe F contient une paramétrisation de $\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n)$ pour les cas des interactions erf et erfau. L'approximation locale de la fonctionnelle de corrélation de courte portée $E_c^{\text{sr},\mu}[n]$ [équation (2.19)] est

$$E_{c,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.26)$$

où $\varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}$ est l'énergie de corrélation par particule d'un gaz homogène d'électrons avec l'interaction de courte portée $w_{ee}^{\text{sr},\mu}$, calculée et paramétrée dans le cas de l'interaction erf par Zecca *et al.* [40].

Les approximations locales aux fonctionnelles de longue portée peuvent être obtenues par simple différence par rapport au cas coulombien : $E_{x,\text{LDA}}^{\text{lr},\mu}[n] = E_{x,\text{LDA}}[n] - E_{x,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n]$, $E_{c,\text{LDA}}^{\text{lr},\mu}[n] = E_{c,\text{LDA}}[n] - \bar{E}_{c,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n]$ et $\bar{E}_{c,\text{LDA}}^{\text{lr},\mu}[n] = E_{c,\text{LDA}}[n] - E_{c,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n]$.

2.4.2 Comparaison des divers schémas de décomposition

La figure 2.2 représente l'énergie d'échange de courte portée $E_x^{\text{sr},\mu}$ en fonction du paramètre d'interaction μ , calculée de manière précise et en LDA, pour l'atome d'hélium avec l'interaction erf. À $\mu = 0$, la fonctionnelle de courte portée se réduit à la fonctionnelle d'échange coulombienne

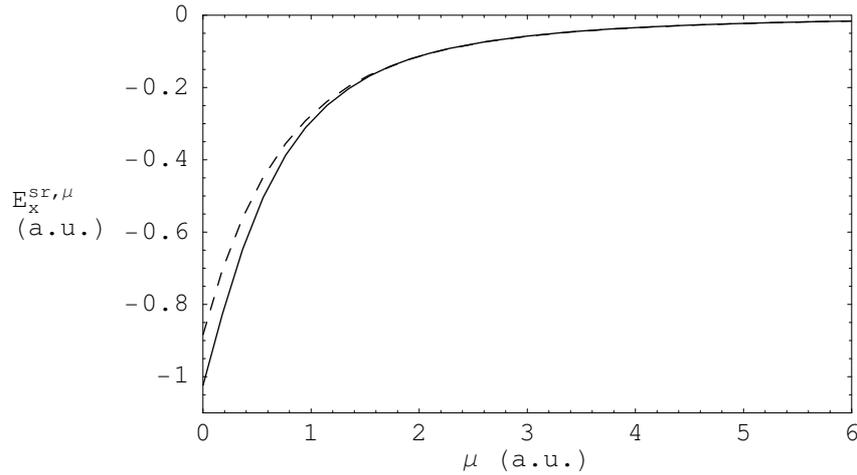


FIG. 2.2: Énergie d'échange de courte portée $E_x^{sr,\mu}$ [équation (2.14)] en fonction de μ pour l'atome He avec l'interaction erf. Un calcul précis (courbe pleine) est comparé à l'approximation LDA (courbe tiretée).

et nous retrouvons la sous-estimation bien connue de l'énergie d'échange en LDA (environ 140 mH). Au fur et à mesure que μ augmente, la partie de longue portée de l'interaction associée à la fonctionnelle est progressivement éteinte, l'énergie d'échange diminue et la précision de l'approximation LDA est continuellement améliorée. Par exemple, pour $\mu \gtrsim 1.7$ a.u., l'erreur LDA sur l'énergie d'échange est inférieure à 1 mH. Dans la limite $\mu \rightarrow \infty$, la fonctionnelle de courte portée s'annule.

L'évolution de l'énergie d'échange de longue portée $E_x^{lr,\mu}$ en fonction de μ est représentée similairement dans la figure 2.3. Le cas coulombien, avec la sous-estimation de l'énergie d'échange en LDA, correspond cette fois à la limite $\mu \rightarrow \infty$. Lorsque μ décroît, la contribution de courte portée à l'interaction associée à la fonctionnelle est graduellement réduite, l'énergie d'échange s'atténue et l'erreur LDA diminue. La fonctionnelle s'annule pour $\mu = 0$.

Afin de comparer de manière adéquate la précision de l'approximation LDA sur les énergies d'échange de courte portée et de longue portée, les erreurs LDA commises sur $E_x^{sr,\mu}$ et $E_x^{lr,\mu}$ sont représentées en fonction de la valeur exacte de ces énergies dans la figure 2.4. Pour toute valeur de l'énergie d'échange, l'erreur LDA sur $E_x^{sr,\mu}$ est significativement plus petite que celle sur $E_x^{lr,\mu}$ (la différence est de l'ordre de 25 mH pour une énergie intermédiaire de -0.5 a.u.). Le traitement en LDA de la contribution de courte portée à l'énergie d'échange, par opposition à la contribution de longue portée, permet ainsi, pour une énergie donnée, de commettre une erreur plus petite sur l'énergie, ou de manière équivalente pour une erreur fixée, de traiter une plus grande proportion de l'énergie d'échange. Notons que la différence entre les erreurs LDA dans les deux cas reste malgré tout modeste.

La figure 2.5 représente les énergies de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ et $E_c^{sr,\mu}$ en fonction de μ pour l'atome d'hélium avec l'interaction erf. À $\mu = 0$, ces deux énergies de corrélation se réduisent à l'énergie de corrélation coulombienne pour laquelle nous retrouvons la forte surestimation de l'approximation LDA (environ 70 mH). Dans les deux cas, lorsque μ augmente, la portée de l'interaction est réduite, l'énergie décroît et la précision de l'approximation LDA est améliorée. Par exemple, l'erreur LDA est inférieure à 1 mH lorsque $\mu \gtrsim 2.1$ a.u. pour $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ et dès que $\mu \gtrsim 1.4$ a.u. pour $E_c^{sr,\mu}$. Les deux fonctionnelles finissent par s'annuler dans la limite $\mu \rightarrow \infty$. L'énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ est toujours plus grande en valeur absolue que $E_c^{sr,\mu}$, témoignant du signe négatif du terme mixte $E_c^{lr-sr,\mu}$ pour ce système. En particulier, $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ a une décroissance avec μ plus lente que $E_c^{sr,\mu}$ mais qui est bien décrite par l'approximation LDA.

Les énergies de corrélation de longue portée $E_c^{lr,\mu}$ et $\bar{E}_c^{lr,\mu}$ sont indiquées dans la figure 2.6.

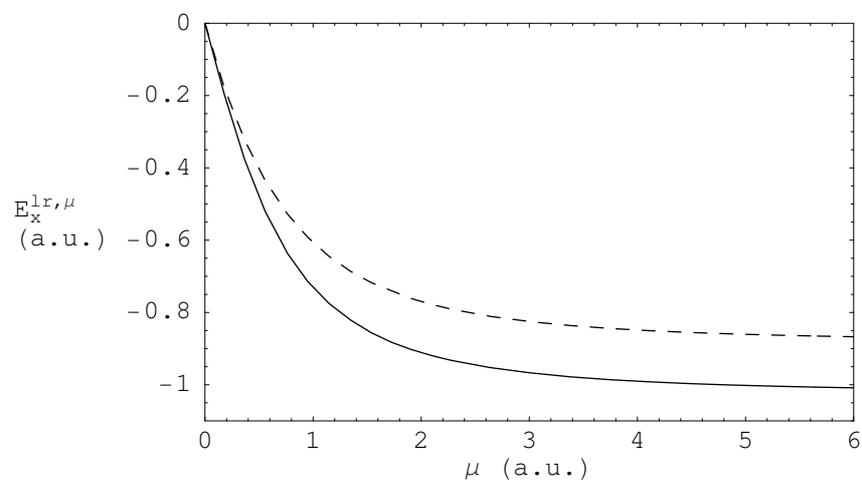


FIG. 2.3: Énergie d'échange de longue portée $E_x^{\text{lr}, \mu}$ [équation (2.10)] en fonction de μ pour l'atome He avec l'interaction erf. Un calcul précis (courbe pleine) est comparé à l'approximation LDA (courbe tiretée).

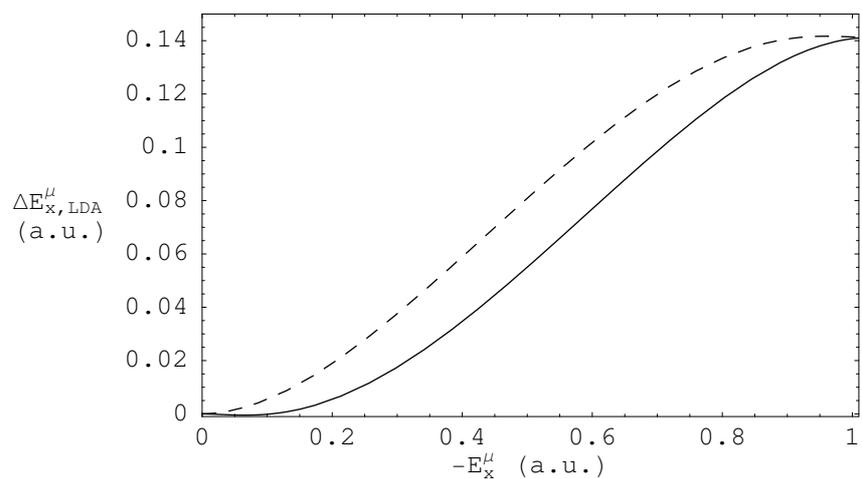


FIG. 2.4: Erreurs LDA sur $E_x^{\text{sr}, \mu}$ (courbe pleine) et $E_x^{\text{lr}, \mu}$ (courbe tiretée) en fonction de $-E_x^{\text{sr}, \mu}$ et $-E_x^{\text{lr}, \mu}$ respectivement, pour l'atome He avec l'interaction erf.

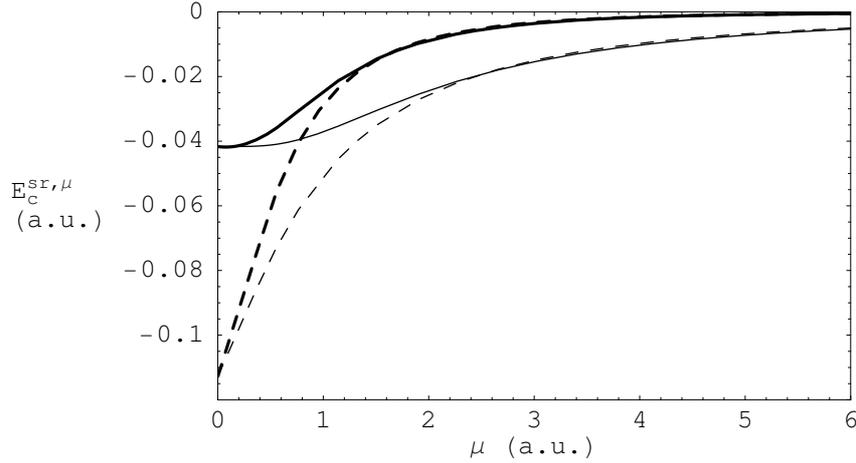


FIG. 2.5: Énergies de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ [équation (2.15), courbes fines] et $E_c^{sr,\mu}$ [équation (2.19), courbes épaisses] en fonction de μ pour l'atome He avec l'interaction erf. Un calcul précis (courbes pleines) est comparé à l'approximation LDA (courbes tiretées).

La limite $\mu \rightarrow \infty$ correspond ici au cas coulombien. Dans les deux cas, lorsque la contribution de courte portée à l'interaction est progressivement éteinte en diminuant μ , l'énergie décroît et de ce fait l'erreur LDA est légèrement réduite. Parallèlement au cas de la courte portée, pour ce système, l'énergie de corrélation de longue portée $\bar{E}_c^{lr,\mu}$, incluant le terme mixte $E_c^{lr-sr,\mu}$, est toujours plus grande en valeur absolue que $E_c^{lr,\mu}$.

L'énergie de corrélation mixte longue portée/courte portée $E_c^{lr-sr,\mu}$ est représentée dans la figure 2.7. Le terme $E_c^{lr-sr,\mu}$ constitue une contribution à l'énergie de corrélation coulombienne loin d'être négligeable, pouvant atteindre environ 37% de cette énergie autour de $\mu \approx 1.5$ a.u.. Il apparaît que l'approximation LDA est capable de décrire relativement correctement ce terme, la précision étant très bonne pour $\mu \gtrsim 2$ a.u.. Ce résultat n'était *a priori* pas attendu.

La figure 2.8 permet une comparaison de la précision de l'approximation LDA sur les différentes contributions à l'énergie de corrélation en fonction de la valeur de cette énergie. Il apparaît que l'erreur LDA commise sur $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ est toujours plus petite en valeur absolue que celle commise sur $E_c^{sr,\mu}$, ce qui est en accord avec l'observation précédente concernant la bonne description de $E_c^{lr-sr,\mu}$ en LDA. En comparaison avec les erreurs LDA commises sur les contributions de courte portée, celles obtenues sur les contributions de longue portée sont toujours beaucoup plus grandes, l'erreur sur $\bar{E}_c^{lr,\mu}$ étant légèrement inférieure à celle sur $E_c^{lr,\mu}$. D'avantage que pour le cas de l'échange, il est donc essentiel pour atteindre une bonne précision relative d'appliquer l'approximation LDA sur la partie de courte portée de l'énergie de corrélation et non pas celle de longue portée. Le choix de l'énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ est par ailleurs optimal.

Les compensations d'erreur entre les fonctionnelles d'échange et de corrélation étant fréquentes en DFT, en particulier au niveau LDA, il est intéressant de regarder les erreurs LDA commises sur les diverses énergies d'échange-corrélation de longue et de courte portée comme indiquées dans la figure 2.9. De manière naturelle d'après ce qui précède l'erreur LDA est minimale pour $\bar{E}_{xc}^{sr,\mu}$ et maximale pour $E_{xc}^{lr,\mu}$, les deux composantes de l'énergie d'échange-corrélation intervenant dans la décomposition du paragraphe 2.3.1. Les deux autres énergies d'échange-corrélation $E_{xc}^{sr,\mu}$ et $\bar{E}_{xc}^{lr,\mu}$ relatives à la décomposition du paragraphe 2.3.2 conduisent à une précision intermédiaire de l'approximation LDA. De manière peu intuitive, le jeu des compensations d'erreur mène à des erreurs LDA quasiment identiques pour ces deux énergies.

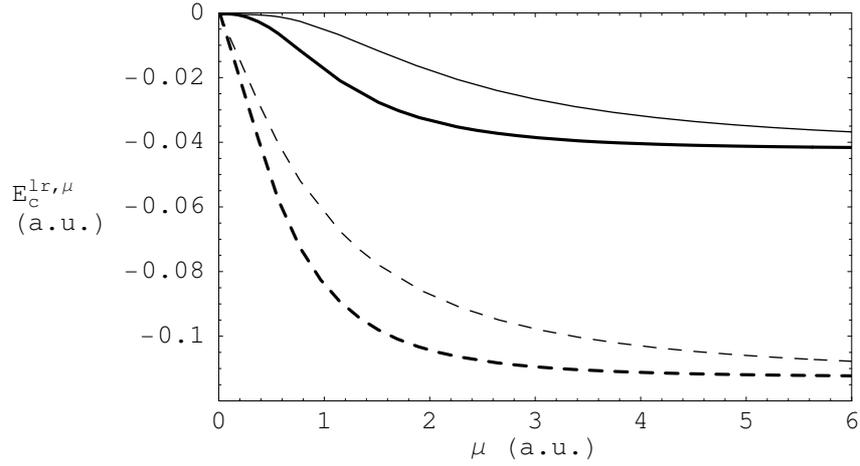


FIG. 2.6: Énergies de corrélation de longue portée $E_c^{lr, \mu}$ [équation (2.11), courbes fines] et $\bar{E}_c^{lr, \mu}$ [équation (2.21), courbes épaisses] en fonction de μ pour l'atome He avec l'interaction erf. Un calcul précis (courbes pleines) est comparé à l'approximation LDA (courbes tiretées).

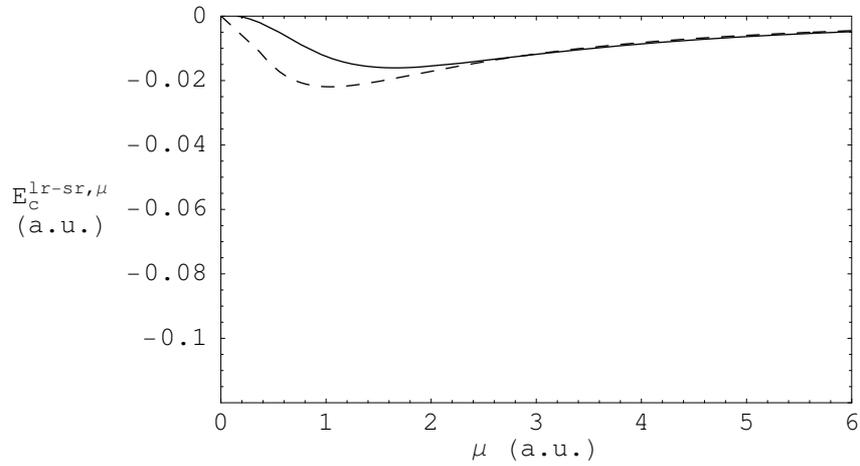


FIG. 2.7: Énergie de corrélation mixte longue portée/courte portée $E_c^{lr-sr, \mu}$ en fonction de μ pour l'atome He avec l'interaction erf. Un calcul précis (courbe pleine) est comparé à l'approximation LDA (courbe tiretée).

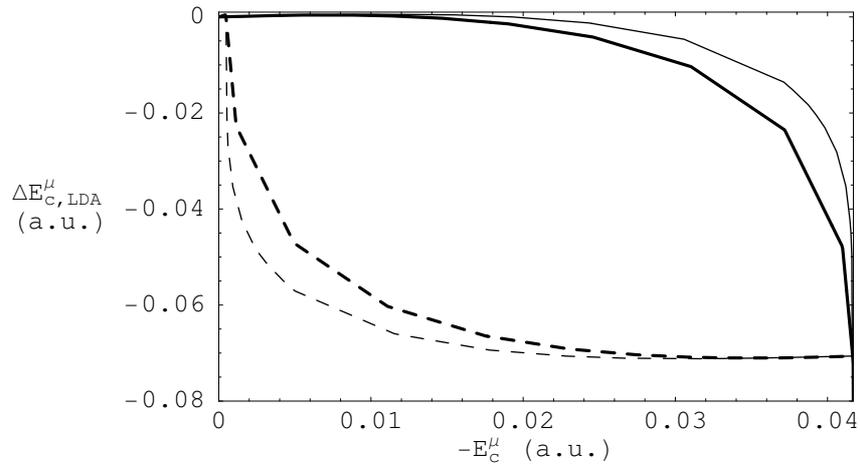


FIG. 2.8: Erreurs LDA sur $\bar{E}_c^{sr, \mu}$ (courbe fine pleine), $E_c^{sr, \mu}$ (courbe épaisse pleine), $E_c^{lr, \mu}$ (courbe fine tiretée) et $\bar{E}_c^{lr, \mu}$ (courbe épaisse tiretée) en fonction de $-E_c^{sr, \mu}$, $-E_c^{sr, \mu}$, $-E_c^{lr, \mu}$ et $-\bar{E}_c^{lr, \mu}$ respectivement, pour l'atome He avec l'interaction erf.

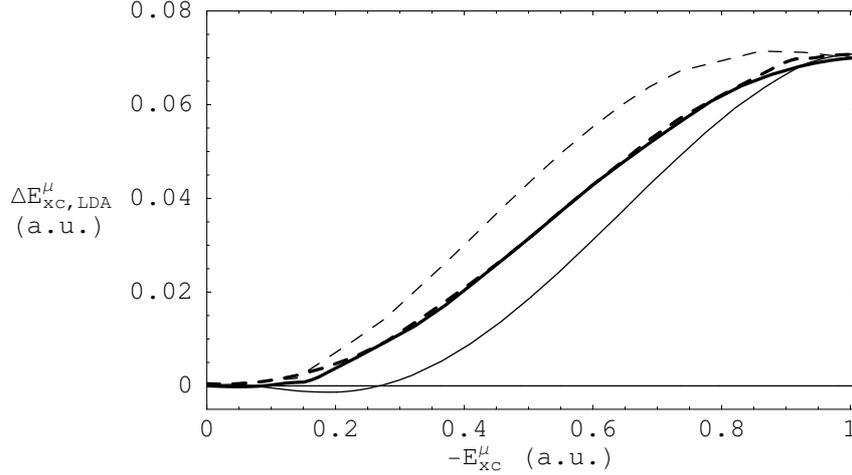


FIG. 2.9: Erreurs LDA sur $\bar{E}_{xc}^{sr,\mu}$ (courbe fine pleine), $E_{xc}^{sr,\mu}$ (courbe épaisse pleine), $E_{xc}^{lr,\mu}$ (courbe fine tiretée) et $\bar{E}_{xc}^{lr,\mu}$ (courbe épaisse tiretée) en fonction de $-\bar{E}_{xc}^{sr,\mu}$, $-E_{xc}^{sr,\mu}$, $-E_{xc}^{lr,\mu}$ et $-\bar{E}_{xc}^{lr,\mu}$ respectivement, pour l'atome He avec l'interaction erf.

2.4.3 Comparaison des décompositions erf et erfgau

La figure 2.10 représente, pour l'atome d'hélium, l'énergie d'échange de courte portée $E_x^{sr,\mu}$, calculée de manière précise et en LDA, en fonction de μ pour les interactions erf et erfgau. Les allures générales des courbes sont similaires pour ces deux interactions. Une comparaison plus fine révèle que l'approximation LDA avec l'interaction erfgau atteint la même précision absolue sur l'énergie d'échange que dans le cas de l'interaction erf pour une plus petite valeur de μ et pour une plus grande valeur de l'énergie. Par exemple, l'erreur LDA est inférieure à 1 mH dès que $\mu \gtrsim 1.3$ a.u. avec l'interaction erfgau au lieu de $\mu \gtrsim 1.7$ a.u. avec l'interaction erf. Au voisinage de $\mu = 0$, les deux interactions conduisent également à des comportements légèrement différents de l'énergie d'échange exacte. La courbe de $E_x^{sr,\mu}$ en fonction de μ avec l'interaction erfgau est en effet plus plate au voisinage de $\mu = 0$ que celle obtenue avec l'interaction erf. Cette particularité de l'interaction erfgau correspond bien *a priori* à ce que nous attendons d'une bonne séparation des interactions de longue et de courte portées. En effet, proche de $\mu = 0$, augmenter légèrement μ revient pour la fonctionnelle $E_x^{sr,\mu}$ à éteindre la contribution de très longue portée de l'interaction électronique, ce qui ne peut pas avoir d'effet dans un système fini d'extension spatiale inférieure à cette portée. L'interaction erf conduit au contraire à une diminution immédiate de l'énergie d'échange lorsque μ augmente à partir de 0, révélant dans ce cas l'imperfection de la séparation des interactions de longue et de courte portées. Cependant, l'énergie d'échange LDA avec l'interaction erfgau décroît rapidement au voisinage de $\mu = 0$ comme dans le cas de l'interaction erf. Ceci vient du fait que l'extinction des interactions de très longue portée dans un système infini comme le gaz homogène d'électrons a une répercussion immédiate sur son énergie.

La figure 2.11 compare les erreurs LDA sur $E_x^{sr,\mu}$ obtenues avec les deux interactions. Elle confirme qu'à une valeur d'énergie d'échange fixée l'approximation LDA est significativement plus précise avec l'interaction erfgau, à l'exception du voisinage de la limite coulombienne lorsque l'énergie est supérieure à environ 0.84 a.u.. Dans ce dernier cas, la différence de comportement précitée entre systèmes fini et infini vis-à-vis des interactions de très longue portée révélée par l'interaction erfgau conduit en effet à une plus grande erreur LDA proche du cas coulombien en comparaison aux erreurs obtenues avec l'interaction erf. Cette erreur peut même être supérieure à l'erreur du cas coulombien. Par exemple, pour une énergie de -0.95 a.u., l'interaction erfgau conduit à une erreur LDA environ 20 mH supérieure à l'erreur LDA sur l'énergie d'échange

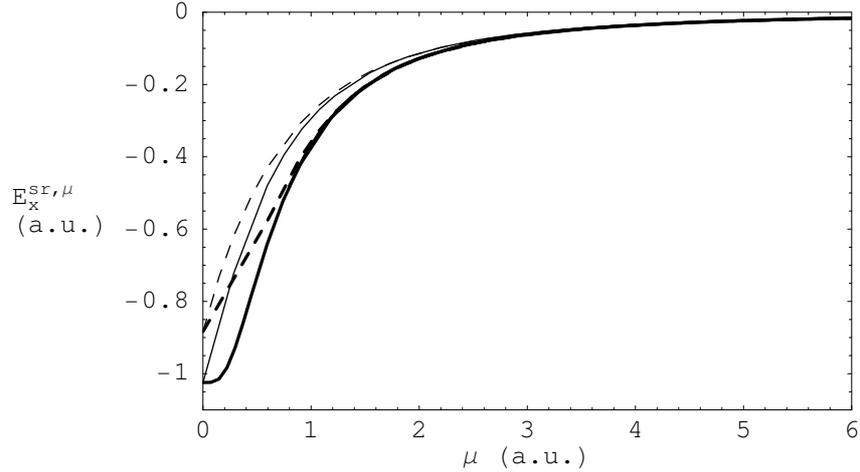


FIG. 2.10: Énergie d'échange de courte portée $E_x^{sr, \mu}$ [équation (2.14)] en fonction de μ pour l'atome He avec les interactions erf (courbes fines) et erfgau (courbes épaisses). Un calcul précis (courbes pleines) est comparé à l'approximation LDA (courbes tiretées).

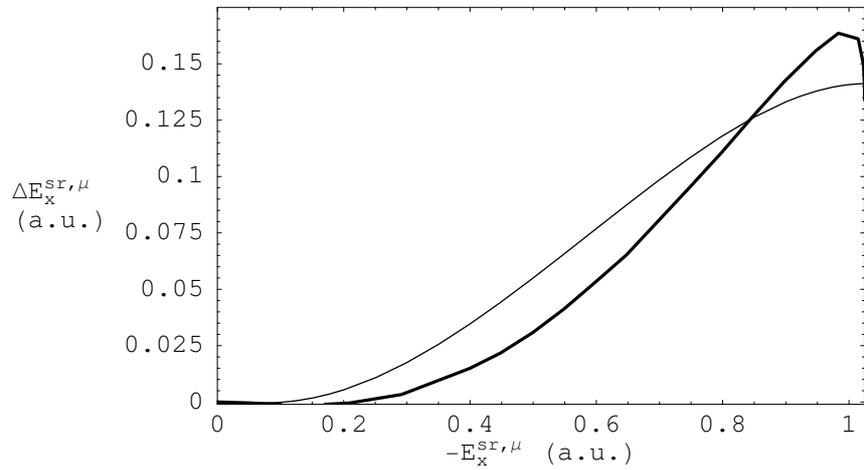


FIG. 2.11: Erreurs LDA sur $E_x^{sr, \mu}$ en fonction de $-E_x^{sr, \mu}$ pour l'atome He avec les interactions erf (courbe fine) et erfgau (courbe épaisse).

coulombienne. Ceci atteste que l'énergie d'échange LDA dans le cas coulombien contient une contribution de longue portée non physique contribuant fortuitement à l'énergie.

L'évolution en fonction de μ de l'énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr, \mu}$ est représentée dans la figure 2.12 pour les interactions erf et erfgau. Les courbes sont très similaires pour ces deux interactions. En particulier, les courbes de $\bar{E}_c^{sr, \mu}$ calculée de manière précise sont très plates au voisinage de $\mu = 0$ pour les deux interactions, indiquant une séparation longue portée/courte portée raisonnable pour cette quantité dans les deux cas. Nous notons au passage que le léger maximum aux faibles valeurs de μ sur la courbe de $\bar{E}_c^{sr, \mu}$ calculée de manière précise avec l'interaction erfgau est une manifestation du caractère non-monotone de cette interaction, étant à son tour responsable d'un caractère attractif aux petites valeurs de μ (voir paragraphe F.3.3 de l'annexe F).

L'inspection de la figure 2.12 montre que, comme dans le cas de l'échange, l'erreur LDA sur $\bar{E}_c^{sr, \mu}$ obtenue avec l'interaction erfgau est inférieure à celle obtenue avec l'interaction erf, sauf au voisinage du cas coulombien.

Le cas de l'atome de béryllium est indiqué dans les figures 2.14 et 2.15. L'évolution de l'énergie d'échange de courte portée $E_x^{sr, \mu}$ en fonction de μ est très similaire à celle de l'atome

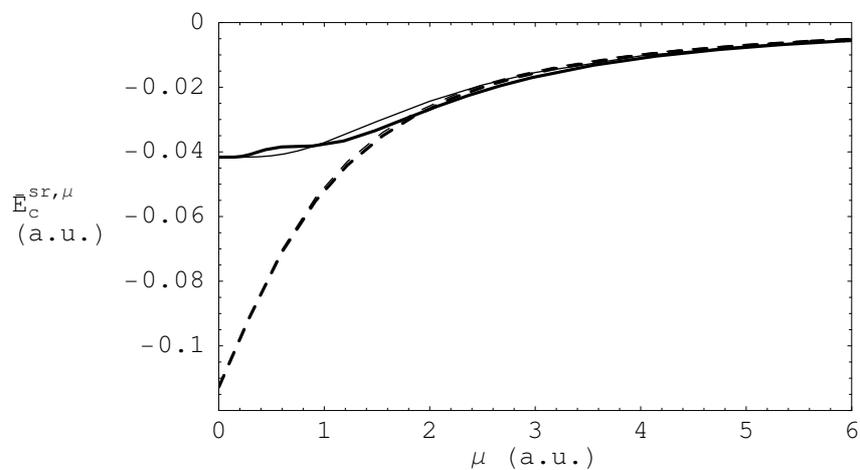


FIG. 2.12: Énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr, \mu}$ [équation (2.15)] en fonction de μ pour l'atome He avec les interactions erf (courbes fines) et erfgau (courbes épaisses). Un calcul précis (courbes pleines) est comparé à l'approximation LDA (courbes tiretées).

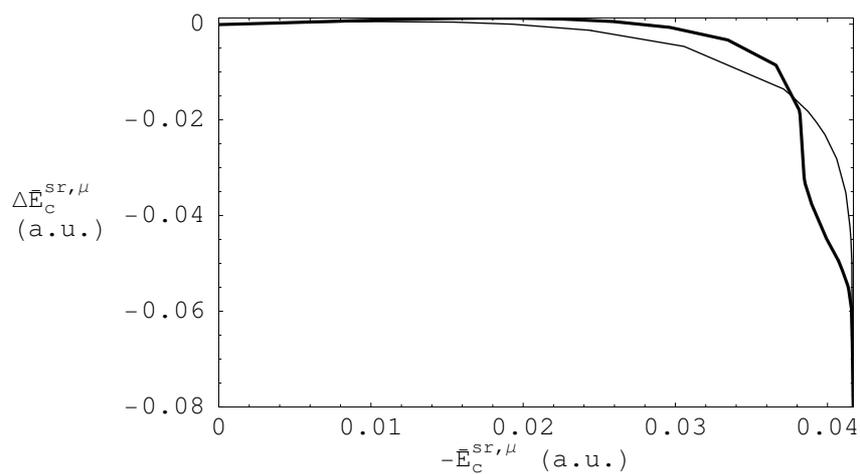


FIG. 2.13: Erreurs LDA sur $\bar{E}_c^{sr, \mu}$ en fonction de $-\bar{E}_c^{sr, \mu}$ pour l'atome He avec les interactions erf (courbe fine) et erfgau (courbe épaisse).

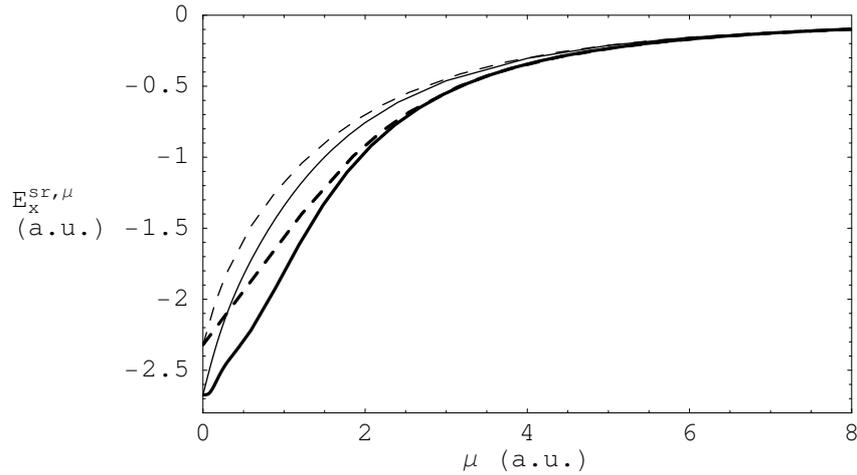


FIG. 2.14: Énergie d'échange de courte portée $E_x^{sr,\mu}$ [équation (2.14)] en fonction de μ pour l'atome Be avec les interactions erf (courbes épaisses) et erfgau (courbes fines). Un calcul précis (courbes pleines) est comparé à l'approximation LDA (courbes tiretées).

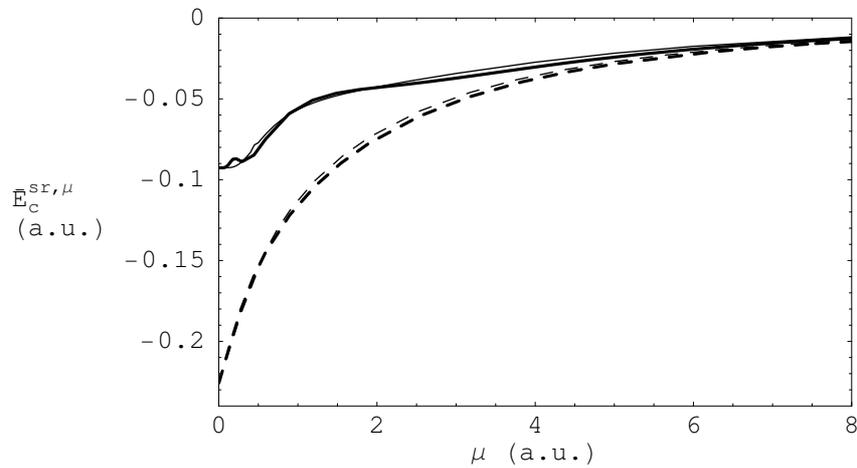


FIG. 2.15: Énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ [équation (2.15)] en fonction de μ pour l'atome Be avec les interactions erf (courbes épaisses) et erfgau (courbes fines). Un calcul précis (courbes pleines) est comparé à l'approximation LDA (courbes tiretées).

d'hélium. L'erreur LDA sur l'énergie d'échange est maintenant inférieure à 1 mH pour $\mu \gtrsim 5$ a.u. avec l'interaction erf et dès que $\mu \gtrsim 3.6$ a.u. avec l'interaction erfgau. La courbe de l'énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ présente une importante variation entre $\mu \approx 0.5$ a.u. et $\mu \approx 1$ a.u. caractéristique de la structure de couches de l'atome de béryllium. L'approximation locale de l'énergie de corrélation $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ ne décrit pas bien cette structure de couches. Par rapport à l'atome d'hélium, l'erreur LDA diminue plus lentement avec μ , une erreur de l'ordre de grandeur de 1 mH n'étant atteinte qu'à partir de $\mu \gtrsim 10$ a.u. aussi bien pour l'interaction erf que pour l'interaction erfgau.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, la décomposition longue portée/courte portée de l'énergie en DFT à partir d'une décomposition de l'interaction électronique a été étudiée en détail. L'approximation LDA aux fonctionnelles d'échange et de corrélation de longue portée et de courte portée a été testée sur les atomes d'hélium ou de béryllium pour diverses décompositions. Dans tous les cas, les résultats

confirment que, en comparaison au cas coulombien, l'approximation LDA peut atteindre une très bonne précision sur la partie de courte portée de l'énergie d'échange-corrélation, la précision étant moindre pour la partie de longue portée. Ceci est d'autant plus vrai pour la contribution de corrélation.

Deux schémas de décomposition de la fonctionnelle universelle, longue portée pure/courte portée complémentaire et courte portée pure/longue portée complémentaire, ont été comparés. Ces deux décompositions diffèrent par l'ajout d'un terme mixte de corrélation longue portée/courte portée soit à la partie de courte portée de l'énergie soit à celle de longue portée respectivement. La décomposition longue portée pure/courte portée complémentaire constitue le choix optimal dans le sens où le traitement de l'énergie de corrélation de courte portée par l'approximation locale permet de décrire dans ce cas, à une précision donnée, la plus grande proportion de l'énergie de corrélation coulombienne totale. De plus, ce schéma de décomposition présente l'avantage que la partie de longue portée de l'énergie, libérée du terme mixte longue portée/courte portée, s'exprime directement dans le langage variationnel des méthodes traditionnelles de la chimie quantique, comme nous allons le rappeler dans le chapitre suivant. Le choix de cette décomposition pour l'extension multidéterminante de la méthode de KS exposée dans le chapitre suivant se trouve ainsi conforté par cette analyse et nous utiliserons par la suite uniquement cette décomposition.

La comparaison de deux décompositions possibles de l'interaction électronique (erf et erf_{gau}) suggère que la meilleure séparation des interactions de longue portée et de courte portée obtenue avec l'interaction erf_{gau} se traduit par une précision légèrement plus grande de l'approximation LDA sur les énergies d'échange et de corrélation de courte portée pour une séparation suivant une portée intermédiaire. Néanmoins, l'interaction erf_{gau}, de par sa forme particulière, est aussi responsable d'une erreur LDA plus importante que celle obtenue avec l'interaction erf au voisinage du cas coulombien. Ces conclusions contrastées ne nous permettent pas pour l'instant de trancher définitivement en faveur d'une interaction. De plus, il reste également à comparer les interactions erf et erf_{gau} pour le traitement de la partie de longue portée de l'énergie dans l'extension multidéterminante de la méthode de KS.

Bibliographie

- [1] P. P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921).
- [2] L. Greengard and V. Rokhlin, *J. Comput. Phys.* **73**, 325 (1987).
- [3] J. P. Dombroski, S. W. Taylor and P. M. W. Gill, *J. Phys. Chem.* **100**, 6272 (1996).
- [4] P. Nozières and D. Pines, *Phys. Rev.* **111**, 442 (1958).
- [5] S. Raimès, *Many-electron theory* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, 1972).
- [6] E. K. U. Gross, E. Runge and O. Heinonen, *Many-particle theory* (Verlag Adam Hilger, Bristol, 1991).
- [7] D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **15**, 2884 (1977).
- [8] K. Burke and J. P. Perdew, *Int. J. Quantum. Chem.* **56**, 199 (1995).
- [9] W. Kohn and W. Hanke, unpublished.
- [10] D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **21**, 5469 (1980).
- [11] W. Kohn and W. Hanke, unpublished.
- [12] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 446 (1981).
- [13] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983).
- [14] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1985).

- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [16] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [17] J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids '91*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- [18] H. Stoll and A. Savin, in *Density Functional Method in Physics*, edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia (Plenum, Amsterdam, 1985), pp. 177–207.
- [19] A. Savin and H.-J. Flad, *Int. J. Quantum. Chem.* **56**, 327 (1995).
- [20] A. Savin, in *Recent Advances in Density Functional Theory*, edited by D. P. Chong (World Scientific, 1996).
- [21] A. Savin, in *Recent Developments of Modern Density Functional Theory*, edited by J. M. Seminario (Elsevier, Amsterdam, 1996), pp. 327–357.
- [22] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner and A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).
- [23] R. Pollet, A. Savin, T. Leininger and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **116**, 1250 (2002).
- [24] R. Pollet, F. Colonna, T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner and A. Savin, *Int. J. Quantum. Chem.* **91**, 84 (2003).
- [25] A. Savin, F. Colonna and R. Pollet, *Int. J. Quantum. Chem.* **93**, 166 (2003).
- [26] W. Kohn, Y. Meir and D. E. Makarov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4153 (1998).
- [27] J. K. Pedersen and H. J. A. Jensen, to appear in *J. Chem. Phys.*
- [28] R. Baer and D. Neuhauser, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 043002 (2005).
- [29] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 3540 (2001).
- [30] M. Kamiya, T. Tsuneda and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **117**, 6010 (2002).
- [31] T. T. Y. Tawada, S. Yanagisawa, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **120**, 8425 (2004).
- [32] T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51 (2004).
- [33] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [34] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120**, 7274 (2004).
- [35] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **121**, 1187 (2004).
- [36] R. Armiento and A. E. Mattsson, *Phys. Rev. B* **68**, 245120 (2003).
- [37] P. M. W. Gill, R. D. Adamson and J. A. Pople, *Mol. Phys.* **88**, 1005 (1996).
- [38] P. M. W. Gill and R. D. Adamson, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 105 (1996).
- [39] D. Prendergast, M. Nolan, C. Filippi, S. Fahy and J. C. Greer, *J. Chem. Phys.* **115**, 1626 (2001).
- [40] L. Zecca, P. Gori-Giorgi, S. Moroni and G. B. Bachelet, *Phys. Rev. B* **70**, 205127 (2004).

Chapitre 3

Extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham

Ce chapitre présente l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham basée sur la décomposition longue portée/courte portée de l'énergie. Le principe de la méthode est rappelé. Une fonction d'onde multidéterminantale est utilisée pour traiter la partie longue portée de l'énergie alors que la partie courte portée est représentée par une fonctionnelle de la densité. La précision des approximations utilisées et l'influence du choix de la décomposition de l'interaction sont étudiées sur des systèmes atomiques simples. Certaines limitations de l'approximation locale sont mises en évidence et diverses alternatives pour le calcul de l'énergie sont envisagées.

3.1 Introduction

Les fonctionnelles de la densité approximatives actuelles utilisées dans la méthode de KS ne permettent pas de traiter de façon fiable et systématique les systèmes présentant des (quasi-)dégénérescences énergétiques (voir par exemple les références [1,2]). Le traitement correct des effets de corrélation dûs aux (quasi-)dégénérescences en utilisant uniquement une fonctionnelle de la densité apparaissant inaccessible, il semble souhaitable de construire une théorie de la fonctionnelle de la densité multidéterminantale dans laquelle ces effets de corrélation soient pris en compte explicitement en utilisant les fonctions de configuration associés aux états (quasi-)dégénérés, en addition d'une fonctionnelle de la densité pour décrire les effets de corrélation restants.

La construction d'une théorie de la fonctionnelle de la densité multidéterminantale est loin d'être une tâche aisée. Une possible approche consiste à remplacer le déterminant KS par un mélange de déterminants, équivalent à autoriser des nombres d'occupation fractionnaires pour les plus hautes orbitales de KS dégénérées (voir par exemple les références [3–12]). Une méthode suffisamment générale basée sur ce principe est encore à développer. D'autres tentatives sont fondées sur la combinaison d'un calcul partiellement corrélé de type fonction d'onde, incluant les fonctions de configuration (quasi-)dégénérées couplées par l'interaction coulombienne, avec une fonctionnelle de la densité décrivant les effets de corrélation restants (voir par exemple les références [13–33]). Dans ces approches, la principale difficulté est de concevoir une fonctionnelle de la densité variant avec la « taille » du calcul multidéterminantal, afin d'éviter tout double comptage de l'énergie de corrélation entre la partie fonction d'onde du calcul et la fonctionnelle de la densité.

Une approche différente consiste à décomposer l'énergie en contributions de longue portée et de courte portée à partir d'une décomposition de l'interaction électronique [34–36], comme exposé au chapitre précédent. La partie de longue portée est alors traitée par une fonction d'onde multidéterminantale et la partie de courte portée par une fonctionnelle de la densité. La

décomposition permet d'éviter tout double comptage de l'énergie de corrélation et la méthode est en principe exacte. Un des avantages de cette approche est que la fonctionnelle de courte portée introduite conserve un caractère universel évident, se prêtant bien à des approximations DFT. L'application de cette méthode utilisant l'interaction erf [équation (2.2)] a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études [37–42] que nous poursuivons dans cette thèse. Nous étudierons en particulier dans ce chapitre l'influence du choix d'une autre décomposition de l'interaction, l'interaction erf_{gau} [équation (2.3)], déjà entrepris dans le chapitre précédent pour la partie fonctionnelle de la densité du calcul. Nous mettons aussi en évidence des limitations à l'application de la méthode en raison de l'utilisation de l'approximation locale et envisagerons brièvement diverses alternatives au calcul de l'énergie totale consistant à utiliser un terme d'échange de courte portée « exact ».

3.2 Principe de la méthode

Nous rappelons ici le principe général de l'extension multidéterminantale de la méthode de KS. Nous partons de la décomposition de la fonctionnelle universelle suivant l'alternative du paragraphe 2.3.1 du chapitre précédent

$$F[n] = F^{\text{lr},\mu}[n] + \bar{F}^{\text{sr},\mu}[n], \quad (3.1)$$

où la partie de longue portée de la fonctionnelle est définie avec l'interaction électronique de longue portée $\hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu}$ suivant

$$F^{\text{lr},\mu}[n] = \min_{\Psi \in \mathcal{E}_{\mathcal{A}}(n)} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi \rangle, \quad (3.2)$$

avec $\mathcal{E}_{\mathcal{A}}(n)$ l'ensemble des fonctions d'onde antisymétriques à N électrons donnant la densité n (cf. paragraphe 1.2) et la partie de courte portée se décompose en une fonctionnelle de Hartree de courte portée $E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n]$ [équation (2.13)] et une fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n]$

$$\bar{F}^{\text{sr},\mu}[n] = E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n] + \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n]. \quad (3.3)$$

Utilisant le principe variationnel par rapport à la densité [voir l'équation (1.19)] et cette décomposition de la fonctionnelle universelle, l'énergie exacte de l'état fondamental du système physique peut alors être écrite comme

$$E_0 = \min_{n \in \mathcal{N}} \left\{ F^{\text{lr},\mu}[n] + \bar{F}^{\text{sr},\mu}[n] + \int v_{ne}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\}, \quad (3.4)$$

où nous rappelons que \mathcal{N} désigne l'ensemble des densités N -représentables (cf. paragraphe 1.2). Utilisant pour $F^{\text{lr},\mu}[n]$ l'expression en terme de fonction d'onde et pour $\bar{F}^{\text{sr},\mu}[n]$ l'expression en terme de fonctionnelle de la densité, nous obtenons

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{n \in \mathcal{N}} \left\{ \min_{\Psi \in \mathcal{E}_{\mathcal{A}}(n)} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi \rangle + \int v_{ne}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n] + \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n] \right\} \\ &= \min_{\Psi \in \mathcal{E}_{\mathcal{A}}} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi \rangle + \int v_{ne}(\mathbf{r})n_{\Psi}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi}] + \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi}] \right\}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

À $\mu = 0$, l'interaction $\hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu}$ s'annule, les fonctionnelles de courte portée $E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}$ et $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}$ se réduisent aux fonctionnelles coulombiennes et nous retrouvons la méthode de Kohn-Sham [équation (1.23)]. Au contraire, dans la limite $\mu \rightarrow \infty$, l'interaction $\hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu}$ se réduit à l'interaction coulombienne, les fonctionnelles de courte portée s'annulent et nous retrouvons la formulation traditionnelle

du principe variationnel [équation (1.17)] sur lequel sont basées les méthodes de fonction d'onde habituelles.

L'équation d'Euler-Lagrange correspondant à la minimisation (3.5) s'écrit

$$\left(\hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi}] \right) |\Psi\rangle = \mathcal{E}^{\mu} |\Psi\rangle, \quad (3.6)$$

où \mathcal{E}^{μ} est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de la normalisation de la fonction d'onde et $\hat{V}^{\text{sr},\mu}[n] = \int v^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ est un potentiel externe local avec $v^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) = v_{ne}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) + v_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})$ faisant apparaître le potentiel de Hartree de courte portée

$$v_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (3.7)$$

et le potentiel d'échange-corrélation de courte portée

$$v_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.8)$$

L'équation (3.6) est l'analogie de l'équation de KS [équation (1.24)]. Elle se résout de manière itérative et conduit à la fonction d'onde multidéterminantale $\Psi^{\text{lr},\mu}$ de l'état fondamental de $\hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}^{\text{sr},\mu}$ donnant en principe la densité exacte de l'état fondamental. Mieux, la minimisation directe de l'équation (3.5), sans utiliser l'équation d'Euler-Lagrange (3.6), peut être réalisée [43].

Dans l'équation (3.6), nous avons supposé la différentiabilité de la fonctionnelle $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n]$. Il se peut néanmoins que celle-ci ne soit pas garantie pour toutes les densités et que l'on soit obligé pour y remédier de redéfinir cette fonctionnelle à partir de la matrice densité d'un mélange d'états au lieu d'un état pur comme dans le cas de la méthode de KS. Nous n'aborderons pas ce point.

Une fois la fonction d'onde $\Psi^{\text{lr},\mu}$ déterminée, l'énergie totale est calculée suivant

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle + \int v_{ne}(\mathbf{r}) n_{\Psi^{\text{lr},\mu}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^{\text{lr},\mu}}] + \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^{\text{lr},\mu}}] \\ &= \langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}_{ne} | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle + E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^{\text{lr},\mu}}] + \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^{\text{lr},\mu}}], \end{aligned} \quad (3.9)$$

faisant explicitement apparaître une partie de longue portée traitée par une fonction d'onde et une partie de courte portée traitée par une fonctionnelle de la densité.

En pratique, bien sûr, des approximations doivent être choisies pour $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n]$ et $\Psi^{\text{lr},\mu}$. En particulier, la fonction d'onde $\Psi^{\text{lr},\mu}$ peut être calculée par une méthode traditionnelle de la chimie quantique. Si une interaction de configuration (CI pour *Configuration Interaction*) est utilisée, nous parlerons de méthode CI+DFT. S'il s'agit d'un calcul de champ autocohérent multiconfigurationnel (MCSCF pour *Multi-Configurational Self-Consistent Field*), nous parlerons de MCSCF+DFT et ainsi de suite. Le caractère multidéterminantal de $\Psi^{\text{lr},\mu}$ permet de rendre compte des éventuelles (quasi-)dégénérescences du système.

Notons que pour des systèmes ne présentant pas de (quasi-)dégénérescences, il peut être raisonnable de restreindre la fonction d'onde $\Psi^{\text{lr},\mu}$ à un seul déterminant, c'est-à-dire résoudre l'équation (3.6) dans l'approximation Hartree-Fock (HF). Nous obtenons alors une méthode hybride combinant l'énergie d'échange de longue portée HF avec l'énergie d'échange-corrélation de courte portée DFT. Nous désignerons cette méthode par HF+DFT.

3.3 Connexion adiabatique généralisée

Il est utile d'introduire à ce stade le concept de connexion adiabatique généralisée apparaissant de façon naturelle dans la méthode exposée au paragraphe précédent et permettant

notamment d'obtenir une expression pratique pour la fonctionnelle de corrélation de courte portée. L'équation (3.6) permet en effet de définir un système fictif en interaction partielle de longue portée d'hamiltonien

$$\hat{H}^\mu = \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}^{\text{sr},\mu}, \quad (3.10)$$

la fonction d'onde de l'état fondamental de ce système fictif étant $\Psi^{\text{lr},\mu}$. Le potentiel $\hat{V}^{\text{sr},\mu} = \int v^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ est un potentiel externe local assurant que la densité de l'état fondamental de ce système fictif soit égale à la densité de l'état fondamental du système physique : $\langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle = n_0$. Nous supposons l'existence de ce potentiel ; son unicité (à une constante additive près) est assurée par le théorème de Hohenberg-Kohn [44].

Pour une interaction $\hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu}$ donnée, l'équation (3.10) définit un chemin de connexion adiabatique non-linéaire [45] entre le système sans interaction de KS et le système physique. Le système de KS est obtenu pour $\mu = 0$

$$\hat{H}^{\mu=0} = \hat{H}_{KS} = \hat{T} + \hat{V}_{KS}, \quad (3.11)$$

avec pour fonction d'onde de l'état fondamental $\Phi = \Psi^{\mu=0}$, le déterminant KS. À l'opposé, la limite $\mu \rightarrow \infty$ correspond au système réel

$$\hat{H}^{\mu \rightarrow \infty} = \hat{H} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne}, \quad (3.12)$$

avec la fonction d'onde du système physique $\Psi = \Psi^{\mu \rightarrow \infty}$. De manière plus générale, le paramètre μ sera omis pour désigner une quantité relative au système physique.

Le long de cette connexion adiabatique, l'énergie d'échange de courte portée s'exprime en fonction de la densité de paires d'échange $n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ similairement au cas coulombien [cf. équation (1.49)]

$$E_x^{\text{sr},\mu}[n] = \frac{1}{2} \iint n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.13)$$

Une expression similaire pour l'énergie de corrélation de courte portée requiert l'intégration sur la variable μ de la connexion adiabatique comme dans l'équation (1.63) pour le cas coulombien. Il est pratique d'utiliser ici la connexion adiabatique non-linéaire correspondant à l'interaction choisie. Utilisant les équations (2.11) et (2.15), nous obtenons

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{E}_c^{\text{sr},\mu}[n]}{\partial \mu} &= - \left(\langle \Psi^{\text{lr},\mu}[n] | \frac{\partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu}}{\partial \mu} | \Psi^{\text{lr},\mu}[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \frac{\partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu}}{\partial \mu} | \Phi[n] \rangle \right) \\ &= - \frac{1}{2} \iint n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{\partial w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12})}{\partial \mu} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (3.14)$$

où $n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est la densité de paire de corrélation correspondant à la fonction d'onde $\Psi^{\text{lr},\mu}$. En intégrant l'équation (3.14), nous obtenons la représentation exacte de l'énergie de corrélation de courte portée suivante

$$\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}[n] = \frac{1}{2} \int_\mu^\infty d\xi \iint n_{2,c}^{\text{lr},\xi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{\partial w_{ee}^{\text{lr},\xi}(r_{12})}{\partial \xi} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.15)$$

où nous avons utilisé le fait que $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu \rightarrow \infty} = 0$. Cette relation sera employée par la suite.

3.4 Résolution approchée du système fictif en interaction partielle

Pour que la méthode du paragraphe 3.2 soit facilement applicable, il est nécessaire que la résolution de l'équation (3.6) puisse être réalisée efficacement. Nous allons montrer que, en prenant

pour critère le calcul de l'énergie de l'état fondamental \mathcal{E}^μ de l'hamiltonien \hat{H}^μ [équation (3.10)] dans le cas de systèmes atomiques simples, la réduction de l'interaction par rapport au cas coulombien permet d'approcher la fonction d'onde $\Psi^{\text{lr},\mu}$ de l'état fondamental par une combinaison linéaire d'un petit nombre de déterminants. Ceci nous permettra par ailleurs d'évaluer l'influence du choix de l'interaction (erf ou erfgau) sur la précision de l'approximation pour $\Psi^{\text{lr},\mu}$.

Nous procédons de la façon suivante. Pour chaque paramètre d'interaction μ , nous construisons l'hamiltonien \hat{H}^μ avec un potentiel précis (voir l'annexe B) et calculons de manière précise l'énergie (à environ 1 millihartree) de son état fondamental, $\mathcal{E}^\mu = \langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \hat{H}^\mu | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle$, au niveau MRCISD (*Multi-Reference Configuration Interaction Single Double*). Nous calculons alors diverses énergies approchées de l'état fondamental, $\mathcal{E}_S^\mu = \langle \Psi_S^{\text{lr},\mu} | \hat{H}^\mu | \Psi_S^{\text{lr},\mu} \rangle$, en utilisant des fonctions d'onde de type CI, $\Psi_S^{\text{lr},\mu}$, développées en combinaisons linéaires de tous les déterminants de Slater générés à partir d'espaces orbitaux S limités. Les orbitales utilisées sont les orbitales naturelles du système coulombien (diagonalisant la matrice densité à une particule) calculées au niveau MRCISD ; elles sont adaptées à la prise en compte des effets de corrélation. La précision d'une approximation est évaluée en calculant la différence entre \mathcal{E}_S^μ et \mathcal{E}^μ .

$$\Delta\mathcal{E}_S^\mu = \mathcal{E}_S^\mu - \mathcal{E}^\mu. \quad (3.16)$$

Nous notons bien que dans l'équation (3.9) ce sont les erreurs sur la quantité $\langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}_{ne} | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle$ qui importent et non pas celles sur $\mathcal{E}^\mu = \langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}^{\text{sr},\mu} | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle$. Les erreurs sur ces deux quantités sont cependant très similaires.

Pour l'atome d'hélium, système non quasi-dégénéré, les erreurs $\Delta\mathcal{E}_S^\mu$ sont tracées le long des connexions adiabatiques erf et erfgau dans la figure 3.1 pour les espaces orbitaux $S = 1s$, $S = 1s2s$ et $S = 1s2s2p$. Dans la limite coulombienne, $\mu \rightarrow \infty$, la réduction de l'espace orbitalaire entraîne des erreurs importantes sur l'énergie. Quand μ diminue, l'interaction est réduite et les erreurs dues à la taille limitée des espaces orbitaux diminuent également. Par exemple, à $\mu \approx 1$ a.u., l'utilisation d'une fonction d'onde monodéterminantale $\Psi_{1s}^{\text{lr},\mu}$ est suffisante pour obtenir une erreur $\Delta\mathcal{E}_{1s}^\mu$ inférieure à 5 mH. En comparaison avec l'interaction erf, des erreurs légèrement plus petites sont obtenues avec l'interaction erfgau excepté pour les faibles valeurs de μ où la non-monotonie de l'interaction erfgau conduit à un comportement particulier déjà observé sur les fonctionnelles de la densité au chapitre 2 (voir également le paragraphe F.3.3 de l'annexe F pour le cas du gaz homogène d'électrons).

Le cas de l'atome de béryllium, présentant une quasi-dégénérescence des niveaux monoélectroniques $2s$ et $2p$, est indiqué dans la figure 3.2 pour les espaces orbitaux $S = 1s2s$ et $S = 1s2s2p$. À cause de la quasi-dégénérescence, l'inclusion dans la fonction d'onde des configurations construites avec les orbitales $2p$ est importante pour le calcul de l'énergie, de manière assez indépendante de l'interaction électronique. La différence d'énergie $\mathcal{E}_{1s2s}^\mu - \mathcal{E}_{1s2s2p}^\mu$ est en effet importante et varie peu en fonction de μ pour $\mu \gtrsim 1$ a.u.. Au contraire, l'erreur $\Delta\mathcal{E}_{1s2s2p}^\mu$ décroît très vite lorsque μ diminue. Ainsi, pour l'interaction erf ou erfgau, autour de $\mu \approx 1$ a.u., l'utilisation d'une fonction d'onde $\Psi_{1s2s2p}^{\text{lr},\mu}$, ne comportant qu'un petit nombre de déterminants, conduit à une erreur inférieure à 5 mH. Comme pour le cas de l'hélium, l'interaction erfgau conduit à des erreurs légèrement plus petites excepté dans le domaine des petites valeurs de μ ($\mu \lesssim 2$ a.u.).

La modification de l'interaction électronique permet donc, pour un même effort de calcul CI, d'augmenter la précision, ou pour une précision cible donnée, de diminuer l'effort du calcul en réduisant l'espace orbitalaire. Ce n'est pas vraiment le caractère de longue portée de l'interaction qui est essentiel mais plutôt la réduction de l'interaction électronique.

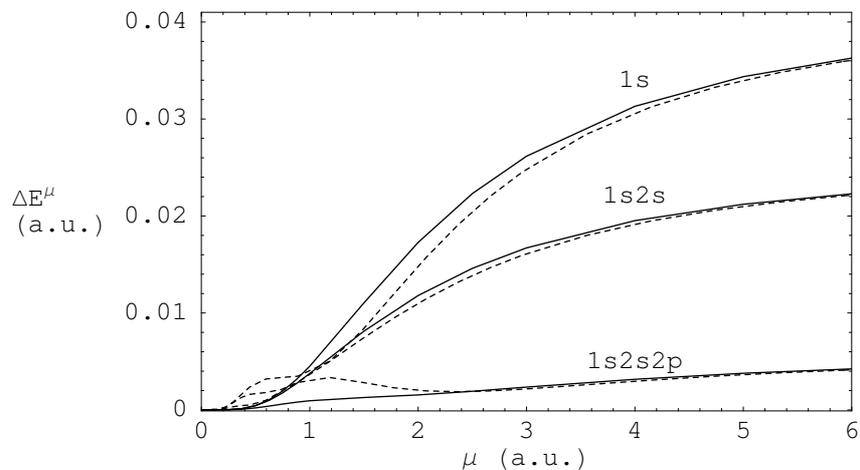


FIG. 3.1: Erreurs sur l'énergie de l'état fondamental du système fictif $\Delta\mathcal{E}_S^\mu = \langle \Psi_S^{\text{lr},\mu} | \hat{H}^\mu | \Psi_S^{\text{lr},\mu} \rangle - \langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \hat{H}^\mu | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle$ où $\Psi^{\text{lr},\mu}$ est une fonction d'onde précise et $\Psi_S^{\text{lr},\mu}$ sont des fonctions d'onde approchées générées à partir de petits espaces orbitaux $S = 1s$, $S = 1s2s$ et $S = 1s2s2p$ le long des connexions adiabatiques erf (courbes pleines) et erf-gau (courbes tiretées) pour l'atome He.

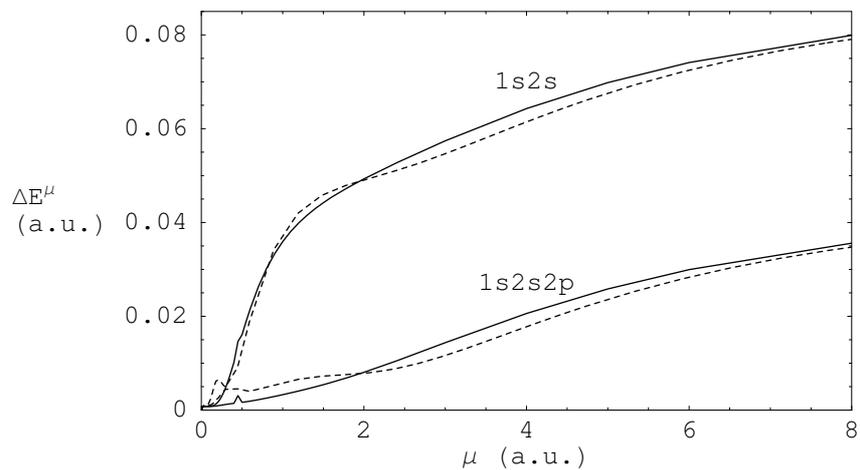


FIG. 3.2: Erreurs sur l'énergie de l'état fondamental du système fictif $\Delta\mathcal{E}_S^\mu = \langle \Psi_S^{\text{lr},\mu} | \hat{H}^\mu | \Psi_S^{\text{lr},\mu} \rangle - \langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \hat{H}^\mu | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle$ où $\Psi^{\text{lr},\mu}$ est une fonction d'onde précise et $\Psi_S^{\text{lr},\mu}$ sont des fonctions d'onde approchées générées à partir de petits espaces orbitaux $S = 1s2s$ et $S = 1s2s2p$ le long des connexions adiabatiques erf (courbes pleines) et erf-gau (courbes tiretées) pour l'atome Be.

3.5 Exemples d'applications de la méthode CI+DFT

Nous présentons ici quelques exemples d'applications de l'extension multidéterminantale de la méthode de KS sur des systèmes atomiques simples. Le but est de rappeler les performances générales de la méthode, d'évaluer l'influence du choix de l'interaction erf ou celui de l'interaction erfgau sur la précision des résultats, et de souligner les limitations de la méthode lorsque celle-ci est appliquée avec l'approximation locale.

Pour des raisons de simplicité, nous nous limiterons ici à la variante CI+DFT dans laquelle seuls les coefficients des fonctions de configuration, et pas les orbitales, sont optimisés de façon autocohérente au cours du calcul. L'énergie électronique totale est calculée suivant l'équation (3.9) en utilisant une fonction d'onde de type CI, $\Psi^{\text{lr},\mu} \approx \Psi_S^{\text{lr},\mu}$, engendrée à partir d'un espace orbitalaire S donné, et en employant l'approximation locale pour la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n] \approx \bar{E}_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n]$. L'expression finale de l'énergie électronique totale est donc

$$E_0 \approx \langle \Psi_S^{\text{lr},\mu} | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}_{ne} | \Psi_S^{\text{lr},\mu} \rangle + E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi_S^{\text{lr},\mu}}] + \bar{E}_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi_S^{\text{lr},\mu}}]. \quad (3.17)$$

Les orbitales utilisées sont les orbitales naturelles du système coulombien obtenues au niveau MRCISD. Ces orbitales étant figées dans le calcul nous parlerons de méthode CI+DFT même dans le cas d'une fonction d'onde monodéterminantale, en distinction de la méthode HF+DFT où les orbitales seraient optimisées. À l'exception de l'atome de néon, les bases monoélectroniques utilisées sont des grandes bases de fonctions gaussiennes *even-tempered* décontractées déjà employées dans les références [46] et [41].

3.5.1 Atome d'hélium

L'énergie CI+DFT de l'atome d'hélium est tracée en fonction de μ dans la figure 3.3 pour les interactions erf et erfgau et les espaces orbitalaires $S = 1s$ et $S = 1s2s2p$. L'énergie « exacte non-relativiste » [47] et celle obtenue dans un calcul KS avec la fonctionnelle PBE [48] sont indiquées par des droites horizontales.

Discutons en premier lieu du cas de l'espace orbitalaire $S = 1s$, c'est-à-dire dans le cas où la fonction d'onde $\Psi^{\text{lr},\mu}$ est limité à un seul déterminant de Slater. À $\mu = 0$, la méthode CI+DFT employée ici est équivalente à la méthode de KS avec l'approximation LDA - à ceci près que les orbitales ne sont pas optimisées - et sous-estime fortement l'énergie totale. Au contraire, la limite $\mu \rightarrow \infty$ correspond à un calcul de type HF, toujours sans optimisation des orbitales. Pour des valeurs intermédiaires de μ , il s'opère un compromis entre la précision des approximations pour la partie fonctionnelle de la densité et la partie fonction d'onde, et l'énergie CI+DFT devient en général plus précise que dans les deux cas limites. En particulier, pour les deux interactions erf et erfgau, la courbe de l'énergie CI+DFT passe par un minimum autour de $\mu \approx 1$ a.u. proche de l'énergie exacte. En ce minimum, l'énergie CI+DFT n'utilisant que la simple approximation LDA est pratiquement aussi précise que l'énergie obtenue par un calcul KS avec la fonctionnelle PBE qui incorpore des corrections de gradient.

En comparaison avec l'interaction erf, l'interaction erfgau conduit, à la valeur optimale de μ , à une énergie plus basse, plus proche de l'énergie exacte (erreur inférieure à 1 mH avec l'interaction erfgau contre une erreur de 8 mH avec l'interaction erf). Une autre différence entre les deux interactions, visible sur la figure, est que, avec l'interaction erfgau, l'erreur sur l'énergie commence à augmenter avec μ en partant de la limite KS. Ce comportement, déjà observé sur l'énergie d'échange LDA dans le paragraphe 2.4.3, reflète la destruction d'une compensation partielle d'erreur s'opérant dans l'approximation LDA à $\mu = 0$.

Passons au cas de l'espace orbitalaire $S = 1s2s2p$. Si à $\mu = 0$ la méthode CI+DFT se réduit aussi à un calcul KS dans l'approximation LDA sans optimisation des orbitales, la limite $\mu \rightarrow \infty$

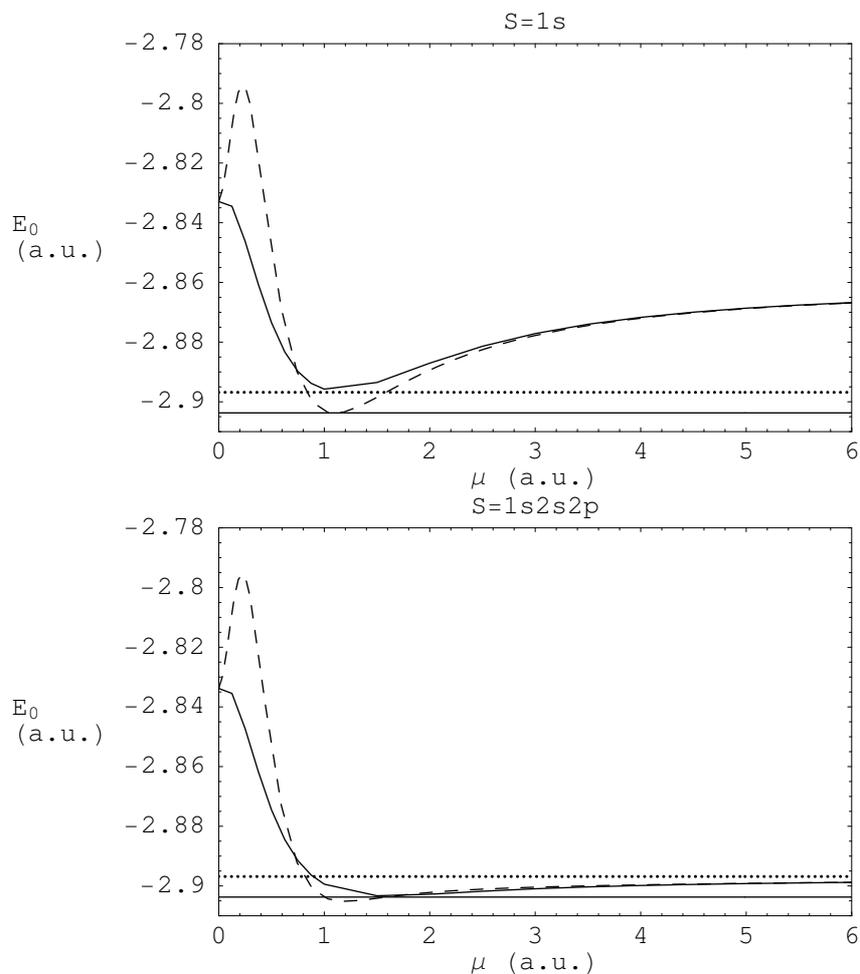


FIG. 3.3: Énergie totale CI+DFT de l'atome He calculée suivant l'équation (3.17) utilisant une fonction d'onde de type CI pour $\Psi_S^{lr,\mu}$ générée à partir des espaces orbitaux $S = 1s$ (haut) et $S = 1s2s2p$ (bas), et l'approximation LDA pour la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc,LDA}^{sr,\mu}$, pour les interactions erf (courbes pleines) et erf-gau (courbes tiretées). Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » [47], $E_{0,\text{exact}} = -2.9037$ a.u. (ligne pleine), et l'énergie issue d'un calcul KS avec la fonctionnelle PBE, $E_{0,\text{PBE}} = -2.8968$ a.u. (ligne pointillée).

espace orbitalaire	erf		erfgau		ΔE_0^{CI} (a.u.)
	μ_{min} (a.u.)	$\Delta E_{0,\text{min}}$ (a.u.)	μ_{min} (a.u.)	$\Delta E_{0,\text{min}}$ (a.u.)	
1s	1.1	0.0075	1.1	-0.0002	0.0421
1s2s	1.2	0.0062	1.1	-0.0002	0.0258
1s2s2p	1.6	0.0003	1.2	-0.0014	0.0062
1s2s2p3s	1.6	0.0000	1.2	-0.0023	0.0054
1s2s2p3s3p	1.6	-0.0006	1.2	-0.0041	0.0038

TAB. 3.1: Valeurs du paramètre d'interaction, μ_{min} , et de l'erreur sur l'énergie CI+DFT, $\Delta E_{0,\text{min}} = E_{0,\text{min}} - E_{0,\text{exact}}$, au minimum d'énergie pour les interactions erf et erfgau dans l'atome He pour chaque espace orbitalaire. L'erreur obtenue dans un calcul CI normal, $\Delta E_{0,\text{CI}} = E_{0,\text{CI}} - E_{0,\text{exact}}$, est également indiquée.

correspond cette fois à un calcul CI habituel limité à l'espace orbitalaire considéré. L'ajout de déterminants de Slater à la fonction d'onde abaisse beaucoup l'énergie dans la limite $\mu \rightarrow \infty$ mais pratiquement pas dans le domaine autour de $\mu \approx 1$ a.u. où l'énergie de ce système non quasi-dégénéré était déjà bien donnée par un seul déterminant. Ceci illustre bien l'absence de double comptage de l'énergie de corrélation dans la méthode entre la partie fonctionnelle de la densité et la partie fonction d'onde.

Pour une comparaison plus complète, le tableau 3.1 donne, pour chaque espace orbitalaire, la valeur de μ et l'erreur sur E_0 par rapport à l'énergie exacte, au minimum d'énergie pour les deux interactions. L'erreur obtenue dans un calcul CI normal dans le même espace orbitalaire est également indiquée. À la valeur optimale de μ , la méthode CI+DFT permet de récupérer une plus grande proportion de l'énergie de corrélation que le CI normal, qui converge lentement en fonction de l'espace orbitalaire. Par rapport à l'interaction erf, au minimum d'énergie, l'interaction erfgau conduit à une énergie plus précise pour des petits espaces orbitaux ($S = 1s$ et $S = 1s2s$) mais surestime d'avantage l'énergie pour des espaces orbitaux plus grands ($S = 1s2s2p$, $S = 1s2s2p3s$ et $S = 1s2s2p3s3p$). Cette surestimation de l'énergie n'est pas le signe d'un double comptage de l'énergie de corrélation mais reflète plutôt un défaut de la fonctionnelle utilisée.

3.5.2 Atome de béryllium

Le cas de l'atome de béryllium, qui est quasi-dégénéré, est indiqué dans la figure 3.4 et dans le tableau 3.2. Les allures des courbes d'énergie CI+DFT sont globalement similaires à celles de l'atome d'hélium, le minimum d'énergie étant désormais atteint autour de $\mu \approx 3$ a.u.. Cependant, en comparaison avec l'atome d'hélium et pour les deux interactions, l'utilisation d'une fonction d'onde monodéterminantale (espace orbitalaire $S = 1s2s$) conduit à une énergie CI+DFT entachée d'une erreur importante même au minimum d'énergie (erreur de 50 à 60 mH avec les interactions erf et erfgau). La prise en compte des orbitales $2p$ (espace orbitalaire $S = 1s2s2p$) permet d'améliorer l'énergie CI+DFT d'environ un ordre de grandeur à la valeur optimale de μ . Dans ce cas, la méthode devient plus précise qu'un calcul KS avec la fonctionnelle PBE.

Comparée à l'interaction erf, l'interaction erfgau permet d'améliorer significativement l'énergie totale. Par exemple, pour l'espace orbitalaire $1s2s2p$, l'interaction erfgau conduit à une erreur de $\Delta E_{0,\text{min,erfgau}} = 0.0067$ a.u. alors que l'interaction erf donne $\Delta E_{0,\text{min,erf}} = 0.0192$ a.u.. Également, la valeur optimale de μ est légèrement plus petite avec l'interaction erfgau.

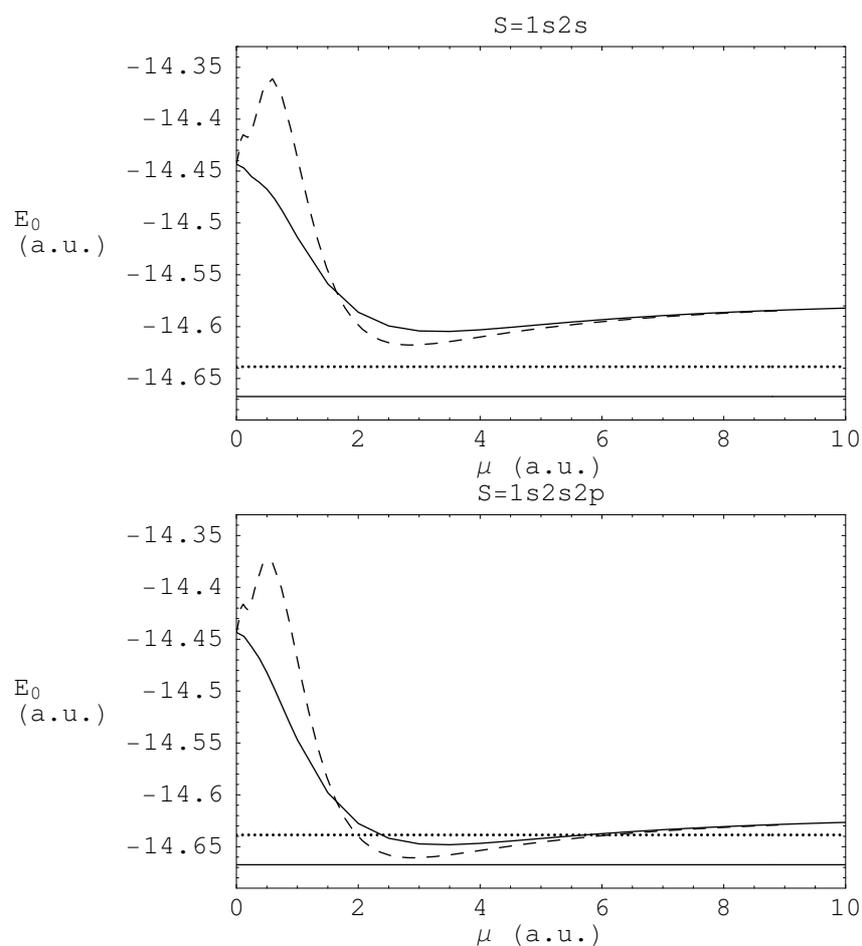


FIG. 3.4: Énergie totale CI+DFT de l'atome Be calculée suivant l'équation (3.17) utilisant une fonction d'onde de type CI pour $\Psi_S^{\text{lr},\mu}$ générée à partir des espaces orbitaux $S = 1s2s$ (haut) et $S = 1s2s2p$ (bas), et l'approximation LDA pour la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}$, pour les interactions erf (courbes pleines) et erfgau (courbes tiretées). Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » [49], $E_{0,\text{exact}} = -14.6674$ a.u. (ligne pleine), et l'énergie issue d'un calcul KS avec la fonctionnelle PBE, $E_{0,\text{PBE}} = -14.6386$ a.u. (ligne pointillée).

espace orbitaire	erf		erfgau		ΔE_0^{CI} (a.u.)
	μ_{\min} (a.u.)	$\Delta E_{0,\min}$ (a.u.)	μ_{\min} (a.u.)	$\Delta E_{0,\min}$ (a.u.)	
1s2s	3.3	0.0626	2.9	0.0496	0.0952
1s2s2p	3.4	0.0192	2.9	0.0067	0.0506
1s2s2p3s	3.4	0.0178	2.9	0.0057	0.0477
1s2s2p3s3p	3.9	0.0080	3.2	0.0007	0.0251

TAB. 3.2: Valeurs du paramètre d'interaction, μ_{\min} , et de l'erreur sur l'énergie CI+DFT, $\Delta E_{0,\min} = E_{0,\min} - E_{0,\text{exact}}$, au minimum d'énergie pour les interactions erf et erfgau dans l'atome Be pour chaque espace orbitaire. L'erreur obtenue dans un calcul CI normal, $\Delta E_{0,\text{CI}} = E_{0,\text{CI}} - E_{0,\text{exact}}$, est également indiquée.

3.5.3 Limitations

Nous présentons maintenant d'autres systèmes qui vont nous aider à souligner les limitations de la méthode lorsque seule l'approximation locale est utilisée.

Les énergies CI+DFT pour deux cations atomiques de la série isoélectronique de l'hélium, Be^{2+} et Ne^{8+} , sont représentées dans les figures 3.5 et 3.6. La fonction d'onde est limitée à un seul déterminant $\Psi_{1s}^{\text{lr},\mu}$. L'évolution de l'énergie en fonction de μ est comparable au cas de l'atome d'hélium, la différence résidant dans la valeur de μ au minimum d'énergie qui se trouve fortement augmentée : pour Be^{2+} , $\mu_{\min} \approx 3.2$ a.u. avec l'interaction erf et $\mu_{\min} \approx 2.7$ a.u. avec l'interaction erfgau, et pour Ne^{8+} , $\mu_{\min} \approx 11.2$ a.u. avec l'interaction erf et $\mu_{\min} \approx 9.4$ a.u. avec l'interaction erfgau. Il est en fait conforme à l'intuition que la portée optimale de l'interaction électronique à choisir, donnée par $1/\mu$ (cf. paragraphe 2.2), diminue quand la distance moyenne entre électrons décroît, c'est-à-dire lorsque la densité électronique augmente. La valeur optimale de μ dépend donc fortement du système, ce qui soulève immédiatement la question de sa détermination.

Idéalement, la valeur optimale du paramètre d'interaction devrait être déterminée localement, c'est-à-dire $\mu = \mu_{\text{opt}}(\mathbf{r})$ où $\mu_{\text{opt}}(\mathbf{r})$ est un paramètre d'interaction local dépendant par exemple de la densité $n(\mathbf{r})$. Considérant que le rayon de Wigner-Seitz $r_s(\mathbf{r}) = (4\pi n(\mathbf{r})/3)^{-1/3}$, qui représente le rayon de la sphère centrée en \mathbf{r} et contenant en moyenne un électron, donne une bonne estimation locale de la portée optimale de l'interaction, un choix possible pour $\mu_{\text{opt}}(\mathbf{r})$ serait [39, 40]

$$\mu_{\text{opt}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r_s(\mathbf{r})}. \quad (3.18)$$

Le problème est qu'en pratique choisir un paramètre d'interaction local dans la partie fonction d'onde du calcul est difficilement envisageable. Les intégrales monoélectroniques et surtout bi-électroniques sur les fonctions de base ne seraient alors plus calculables analytiquement. Il a été au contraire proposé de choisir une valeur globale, $\mu = \bar{\mu}_{\text{opt}}$, obtenue en prenant la moyenne de la valeur optimale locale $\mu_{\text{opt}}(\mathbf{r})$ sur tout le système [39, 40]

$$\bar{\mu}_{\text{opt}} = \frac{1}{N} \int \mu_{\text{opt}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.19)$$

où N est le nombre d'électrons. Ce choix peut être utile pour estimer *a priori* la valeur optimale de μ pour des systèmes très simples comme les atomes de la série isoélectronique de l'hélium ; il conduit par exemple à $\bar{\mu}_{\text{opt}} = 1.0$ a.u. pour He, $\bar{\mu}_{\text{opt}} = 2.1$ a.u. pour Be^{2+} et $\bar{\mu}_{\text{opt}} = 5.6$ a.u. pour Ne^{8+} .

Cependant, le problème du choix du paramètre d'interaction optimal resurgit aussitôt pour des systèmes plus hétérogènes. Si le système est constitué de plusieurs régions de l'espace de densités moyennes très différentes, nous pouvons en effet anticiper qu'il sera difficile de déterminer

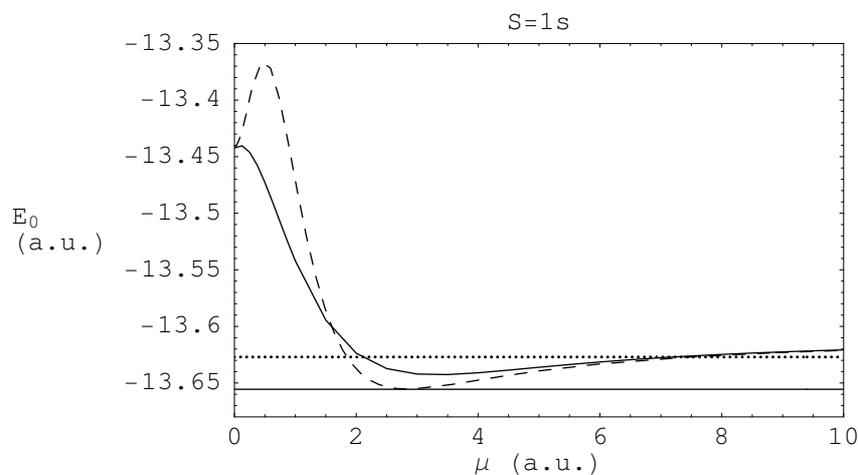


FIG. 3.5: Énergie totale CI+DFT du cation Be^{2+} calculée suivant l'équation (3.17) utilisant une fonction d'onde monodéterminantale $\Psi_{1s}^{\text{lr},\mu}$ et l'approximation LDA pour la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}$, pour les interactions erf (courbes pleines) et erf-gau (courbes tiretées). Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » [47], $E_{0,\text{exact}} = -13.6556$ a.u. (ligne pleine), et l'énergie issue d'un calcul KS avec la fonctionnelle PBE, $E_{0,\text{PBE}} = -13.6270$ a.u. (ligne pointillée).

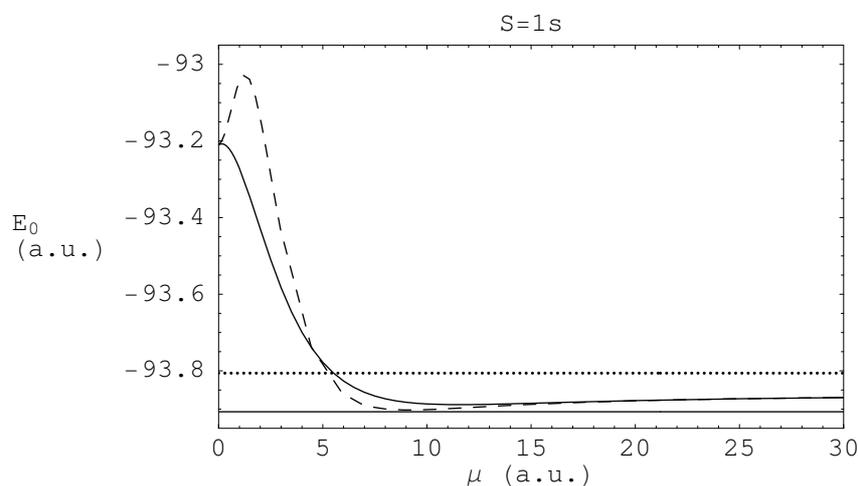


FIG. 3.6: Énergie totale CI+DFT du cation Ne^{8+} calculée suivant l'équation (3.17) utilisant une fonction d'onde monodéterminantale $\Psi_{1s}^{\text{lr},\mu}$ et l'approximation LDA pour la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}$, pour les interactions erf (courbes pleines) et erf-gau (courbes tiretées). Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » [47], $E_{0,\text{exact}} = -93.9068$ a.u. (ligne pleine), et l'énergie issue d'un calcul KS avec la fonctionnelle PBE, $E_{0,\text{PBE}} = -93.8060$ a.u. (ligne pointillée).

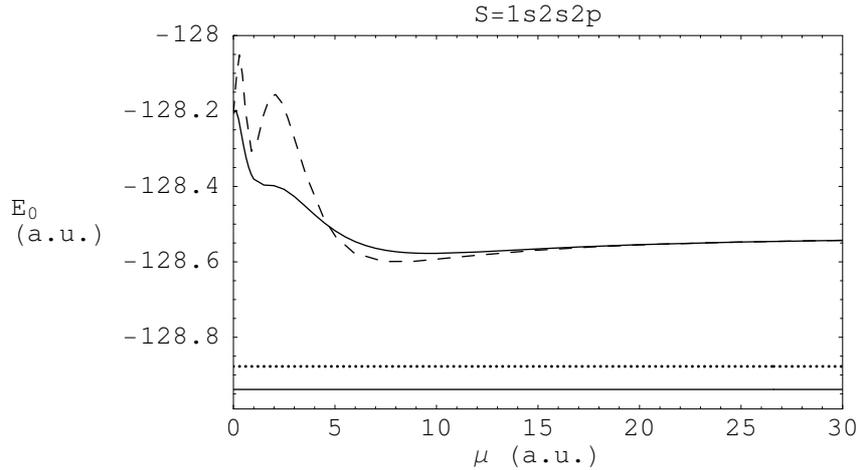


FIG. 3.7: Énergie totale CI+DFT de l'atome Ne calculée suivant l'équation (3.17) utilisant une fonction d'onde monodéterminantale $\Psi_{1s2s2p}^{lr,\mu}$ et l'approximation LDA pour la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc,LDA}^{sr,\mu}$, pour les interactions erf (courbes pleines) et erfgau (courbes tiretées). Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » [49], $E_{0,\text{exact}} = -128.9383$ a.u. (ligne pleine), et l'énergie issue d'un calcul KS avec la fonctionnelle PBE, $E_{0,\text{PBE}} = -128.8773$ a.u. (ligne pointillée).

une bonne valeur optimale de μ , globale à tout le système. La figure 3.7 illustre cette situation en présentant l'énergie CI+DFT de l'atome de néon obtenue avec une fonction d'onde monodéterminantale et avec la base monoélectronique cc-pVTZ [50]. La densité électronique de l'atome de néon est constitué de deux régions de l'espace bien distinctes : la région de cœur, correspondant à un paramètre d'interaction optimal de l'ordre de 10 a.u. comme le suggère la figure 3.6, et la région de valence, de densité inférieure et donc associée à un paramètre d'interaction optimal plus petit, de l'ordre de 1 a.u.. Un paramètre d'interaction global ne permet pas de traiter de manière correcte ces deux régions simultanément ce qui se traduit par une erreur importante de l'énergie pour toutes les valeurs de μ , l'erreur minimale étant de l'ordre de 350 mH. L'atome de néon n'étant pas quasi-dégénéré, l'ajout de quelques fonctions de configuration à la fonction d'onde ne peut pas changer ce résultat et il donc nécessaire de corriger l'approximation locale. En comparaison, un calcul KS avec la fonctionnelle PBE donne une énergie plus raisonnable (erreur d'environ 60 mH).

Nous reviendrons plus en détail sur ce problème dans le chapitre 4 en nous appuyant sur une analyse locale de la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée.

3.6 Utilisation de l'échange de courte portée exact

L'erreur importante dont l'énergie CI+DFT est entachée aux faibles valeurs de μ est due en majeure partie à l'énergie d'échange LDA. Sans recourir pour l'instant au développement de fonctionnelles plus performantes que la fonctionnelle LDA, il est envisageable de corriger cette erreur en utilisant un terme d'échange de courte portée « exact », calculé par une fonction d'onde au lieu d'une fonctionnelle.

Dans la méthode de KS, l'utilisation de l'échange exact souffre de notre incapacité à développer de bonnes approximations pour la fonctionnelle de corrélation incluant des effets non-locaux compensant, lorsqu'il est nécessaire, ceux de l'échange exact. Ici, la fonctionnelle de corrélation n'étant que de courte portée, on peut prévoir que la situation sera plus favorable.

Plusieurs alternatives sont possibles pour généraliser l'utilisation de l'échange exact à l'extension multidéterminantale de la méthode de KS. En effet, si nous avons jusqu'à présent défini

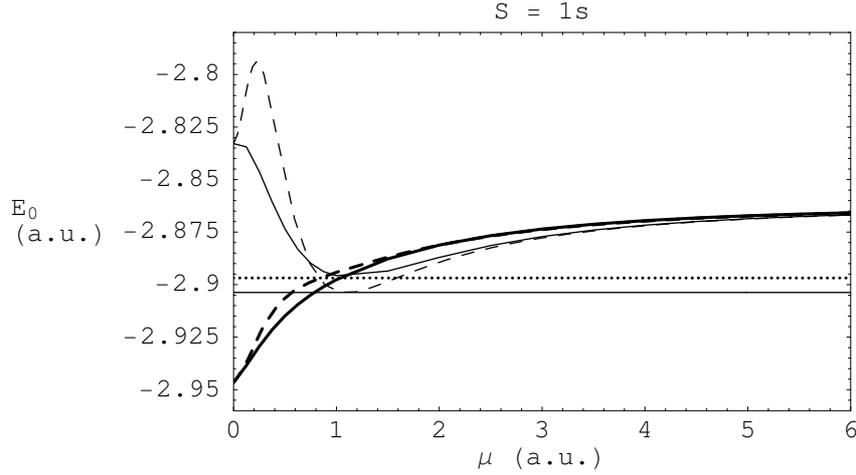


FIG. 3.8: Énergie totale CI+DFT de l'atome He avec une fonction d'onde monodéterminantale $\Psi_{1s}^{lr,\mu}$ et où l'énergie d'échange de courte portée est calculée soit en LDA [équation (3.17), courbes fines] soit avec le déterminant Φ [équation (3.20), courbes épaisses] pour les interactions erf (courbes pleines) et erfgau (courbes tiretées). Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » (ligne pleine) et l'énergie issue d'un calcul KS avec la fonctionnelle PBE (ligne pointillée).

l'énergie d'échange de courte portée à partir de la fonction d'onde monodéterminantale de KS, Φ , comme dans le cas coulombien, nous pouvons aussi imaginer définir un terme d'échange de courte portée à partir d'une fonction d'onde multidéterminantale.

3.6.1 Échange de courte portée exact défini à partir de la fonction d'onde monodéterminantale Φ

Rappelons que dans le paragraphe 2.3 la contribution d'échange à la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc}^{sr,\mu}[n]$ a été définie à partir de la fonction d'onde monodéterminantale de KS, $\Phi[n]$,

$$E_x^{sr,\mu}[n] = \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} | \Phi[n] \rangle - E_H^{sr,\mu}[n]. \quad (3.20)$$

Nous pouvons envisager de calculer le déterminant Φ par un calcul KS standard avec l'interaction coulombienne utilisant par exemple l'approximation LDA, puis de construire explicitement l'énergie d'échange de courte portée $E_x^{sr,\mu}$ à partir de ce déterminant suivant l'équation (3.20). Cet échange de courte portée est dit « exact » même si le déterminant Φ utilisé dans sa construction n'est qu'approché. L'énergie finale de l'équation (3.17) peut ensuite être corrigée en remplaçant l'échange de courte portée LDA, $E_{x,LDA}^{sr,\mu}$, par l'échange de courte portée exact.

Les énergies CI+DFT obtenues avec l'échange de courte portée LDA et exact sont comparées dans la figure 3.8 pour l'atome d'hélium avec les interactions erf et erfgau et en utilisant une fonction monodéterminantale $\Psi_{1s}^{lr,\mu}$. À $\mu = 0$, l'erreur sur l'énergie calculée avec l'échange exact est presque l'opposée de celle obtenue avec l'échange LDA, confirmant la compensation d'erreur s'effectuant entre les énergies d'échange et de corrélation LDA. L'erreur obtenue avec l'échange exact diminue en augmentant μ de manière symétrique à l'erreur obtenue avec l'échange LDA jusqu'à $\mu \approx 1$ a.u., les deux calculs donnant par la suite des résultats quasiment identiques. Il faut noter que lorsque l'échange de courte portée exact est utilisé, les interactions erf et erfgau donnent des courbes très similaires.

Le cas de l'atome de béryllium, où une fonction d'onde multidéterminantale $\Psi_{1s2s2p}^{lr,\mu}$ a été utilisée, est indiqué dans la figure 3.9. L'utilisation de l'échange exact améliore ici l'énergie CI+DFT en LDA pour $\mu \lesssim 2$ a.u., élargissant le domaine de μ sur lequel l'énergie est obtenue avec une précision correcte. Comme dans le cas de l'atome d'hélium, les différences entre les

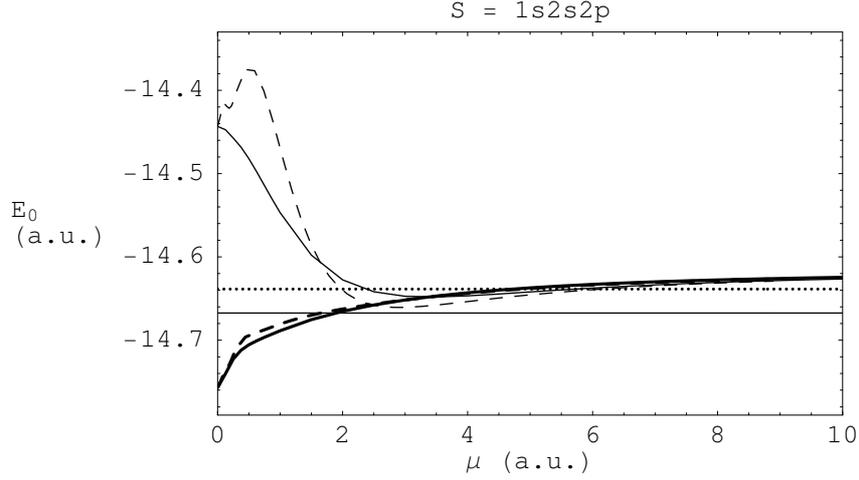


FIG. 3.9: Énergie totale CI+DFT de l'atome Be avec une fonction d'onde multidéterminantale $\Psi_{1s2s2p}^{lr,\mu}$ et où l'énergie d'échange de courte portée est calculée soit en LDA [équation (3.17), courbes fines] soit avec le déterminant Φ [équation (3.20), courbes épaisses] pour les interactions erf (courbes pleines) et erfgau (courbes tiretées). Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » (ligne pleine) et l'énergie issue d'un calcul KS avec la fonctionnelle PBE (ligne pointillée).

interactions erf et erfgau sont maintenant minimales.

Enfin, l'énergie CI+DFT pour l'atome de néon calculée avec l'échange de courte portée exact et une fonction d'onde monodéterminantale $\Psi_{1s2s2p}^{lr,\mu}$ est représentée sur la figure 3.10. En comparaison au cas de l'échange LDA, l'erreur est réduite pour $\mu \lesssim 7$ a.u.. En particulier, entre $\mu \approx 1$ a.u. et $\mu \approx 2$ a.u., cette erreur est faible, la précision étant similaire à celle d'un calcul KS avec la fonctionnelle PBE. Comme dans les cas précédents, proche de $\mu = 0$, l'énergie est surestimée en valeur absolue de par la fonctionnelle de corrélation LDA. À l'échelle du graphique, les énergies obtenues avec les interactions erf et erfgau sont indiscernables.

L'utilisation de l'échange de courte portée exact semble donc apporter une amélioration dans le contexte du CI+DFT, qui resterait néanmoins à vérifier sur des systèmes plus complexes. L'utilisation de la fonction d'onde Φ a cependant des inconvénients. Elle nécessite d'effectuer un calcul KS supplémentaire et détruit l'autocohérence de la méthode.

3.6.2 Échange de courte portée exact défini à partir de la fonction d'onde multidéterminantale $\Psi^{lr,\mu}$

Dans le contexte de l'extension multidéterminantale de la méthode de KS, il est plus naturel de définir une énergie d'échange de courte portée en utilisant la fonction d'onde multidéterminantale $\Psi^{lr,\mu}[n]$ de l'état fondamental de l'hamiltonien (3.10). Nous décomposons donc la fonctionnelle $\bar{E}_{xc}^{sr,\mu}[n]$ suivant l'alternative

$$E_{x,\text{md}}^{sr,\mu}[n] = \langle \Psi^{lr,\mu}[n] | \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} | \Psi^{lr,\mu}[n] \rangle - E_{\text{H}}^{sr,\mu}[n], \quad (3.21)$$

et

$$\bar{E}_{c,\text{md}}^{sr,\mu}[n] = \bar{F}^{sr,\mu}[n] - \langle \Psi^{lr,\mu}[n] | \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} | \Psi^{lr,\mu}[n] \rangle, \quad (3.22)$$

où l'indice « md » réfère à « multidéterminantal ». De cette manière, nous ne faisons plus jouer de rôle particulier au système de KS.

Avec cette nouvelle séparation entre échange et corrélation de courte portée, l'énergie électronique totale s'écrit simplement comme la valeur moyenne de l'hamiltonien physique \hat{H} prise

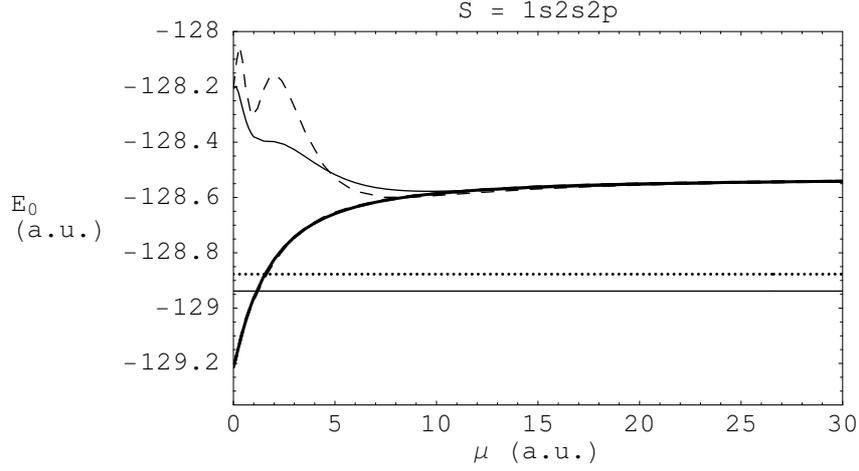


FIG. 3.10: Énergie totale CI+DFT de l'atome Ne avec une fonction d'onde monodéterminantale $\Psi_{1s2s2p}^{lr,\mu}$ et où l'énergie d'échange de courte portée est calculée soit en LDA [équation (3.17), courbes fines] soit avec le déterminant Φ [équation (3.20), courbes épaisses] pour les interactions erf (courbes pleines) et erfgau (courbes tiretées). Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » (ligne pleine) et l'énergie issue d'un calcul KS avec la fonctionnelle PBE (ligne pointillée).

avec $\Psi^{lr,\mu}$ plus le terme correctif $\bar{E}_{c,\text{md}}^{\text{sr},\mu}$

$$E_0 = \langle \Psi^{lr,\mu} | \hat{H} | \Psi^{lr,\mu} \rangle + \bar{E}_{c,\text{md}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^{lr,\mu}}]. \quad (3.23)$$

Dans cette approche, l'information contenue dans la fonction d'onde $\Psi^{lr,\mu}$ relative à l'énergie est donc extraite au maximum et la fonctionnelle $\bar{E}_{c,\text{md}}^{\text{sr},\mu}$ donne un critère énergétique pour évaluer la qualité de la fonction d'onde $\Psi^{lr,\mu}$. Cette nouvelle fonctionnelle de corrélation de courte portée $\bar{E}_{c,\text{md}}^{\text{sr},\mu}[n]$ s'écrit de manière plus transparente

$$\begin{aligned} \bar{E}_{c,\text{md}}^{\text{sr},\mu}[n] &= \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle - \langle \Psi^{lr,\mu}[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi^{lr,\mu}[n] \rangle \\ &= \bar{E}_c^{\text{sr},\mu}[n] - \left(\langle \Psi^{lr,\mu}[n] | \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} | \Psi^{lr,\mu}[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} | \Phi[n] \rangle \right), \end{aligned} \quad (3.24)$$

et l'on s'attend *a priori* avec une interaction répulsive que $\langle \Psi^{lr,\mu} | \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} | \Psi^{lr,\mu} \rangle < \langle \Phi | \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} | \Phi \rangle$, c'est-à-dire $|\bar{E}_{c,\text{md}}^{\text{sr},\mu}| < |\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}|$.

Une approximation locale peut être construite pour $\bar{E}_{c,\text{md}}^{\text{sr},\mu}[n]$ suivant

$$\bar{E}_{c,\text{md,LDA}}^{\text{sr},\mu}[n] = \int n(\mathbf{r}) \bar{\varepsilon}_{c,\text{md,unif}}^{\text{sr},\mu}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.25)$$

où l'énergie $\bar{\varepsilon}_{c,\text{md,unif}}^{\text{sr},\mu}(n)$ pour le gaz homogène d'électrons est donnée par

$$\bar{\varepsilon}_{c,\text{md,unif}}^{\text{sr},\mu}(n) = \bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n) - \frac{n}{2} \int_0^\infty g_{c,\text{unif}}^{\text{lr},\mu}(r, n) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (3.26)$$

où $\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n)$ est l'énergie définissant l'approximation LDA pour $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}[n]$ [équation (2.25)] et $g_{c,\text{unif}}^{\text{lr},\mu}(r, n)$ est la contribution de corrélation à la fonction de corrélation de paires pour le gaz homogène d'électrons avec l'interaction de longue portée $w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r)$. L'énergie $\bar{\varepsilon}_{c,\text{md,unif}}^{\text{sr},\mu}(n)$ a pu être déterminée pour le cas de l'interaction erf grâce à un calcul de Gori-Giorgi [51] de l'intégrale de l'équation (3.26) utilisant pour $g_{c,\text{unif}}^{\text{lr},\mu}(r, n)$ une bonne estimation donnée par le modèle de Overhauser étendu [52].

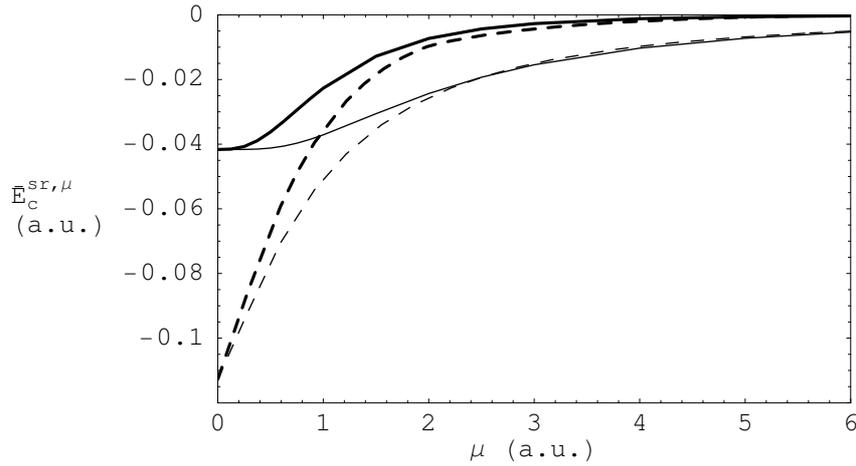


FIG. 3.11: Énergies de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ [équation (2.15), courbes fines] et $\bar{E}_{c,\text{md}}^{sr,\mu}$ [équation (3.24), courbes épaisses] en fonction de μ pour l'atome He avec l'interaction erf. Un calcul précis (courbes pleines) est comparé à l'approximation LDA (courbes tiretées).

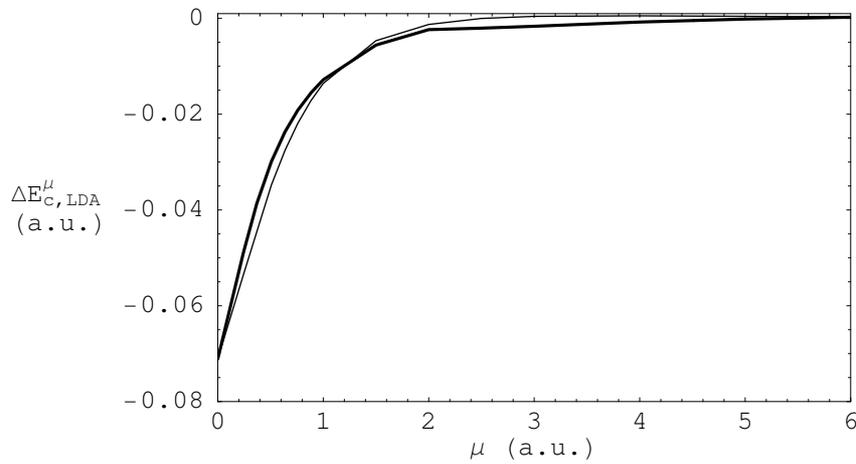


FIG. 3.12: Erreurs LDA sur les énergies de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ (courbe fine) et $\bar{E}_{c,\text{md}}^{sr,\mu}$ (courbe épaisse) en fonction de μ pour l'atome He avec l'interaction erf.

Les énergies de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ et $\bar{E}_{c,\text{md}}^{sr,\mu}$, calculées de manière précise et en LDA, sont comparées pour l'atome d'hélium avec l'interaction erf dans la figure 3.11. Comme attendu, on a toujours $|\bar{E}_{c,\text{md}}^{sr,\mu}| < |\bar{E}_c^{sr,\mu}|$, l'énergie de corrélation $\bar{E}_{c,\text{md}}^{sr,\mu}$ décroissant plus rapidement en fonction de μ que $\bar{E}_c^{sr,\mu}$. La figure 3.12 montre néanmoins que les erreurs LDA commises sur $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ et $\bar{E}_{c,\text{md}}^{sr,\mu}$ sont quasiment identiques pour toutes les valeurs de μ .

La figure 3.13 montre le cas de l'interaction erfau pour l'atome d'hélium. Aux grandes valeurs de μ ($\mu \gtrsim 1$ a.u.), le comportement de $\bar{E}_{c,\text{md}}^{sr,\mu}$ est identique au cas de l'interaction erf. Cependant, aux faibles valeurs de μ ($\mu \lesssim 1$ a.u.), l'énergie de corrélation $\bar{E}_{c,\text{md}}^{sr,\mu}$ devient maintenant inférieure à $\bar{E}_c^{sr,\mu}$, reflétant clairement le caractère attractif de cette interaction dans ce domaine de μ . Dans ce contexte, l'interaction erf présente donc l'avantage d'une décroissance monotone de $\bar{E}_{c,\text{md}}^{sr,\mu}$ en comparaison de l'interaction erfau.

Au moins pour l'atome d'hélium avec l'interaction erf, la précision de l'approximation LDA est très voisine pour les deux fonctionnelles $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ et $\bar{E}_{c,\text{md}}^{sr,\mu}$. Nous anticipons donc que la courbe de l'énergie totale E_0 en fonction de μ calculée suivant l'équation (3.23) sera similaire à celle obtenue par l'approche du paragraphe 3.6.1. L'implémentation pratique de l'équation (3.23) et une étude plus détaillée de cette approche resteraient toutefois à réaliser.

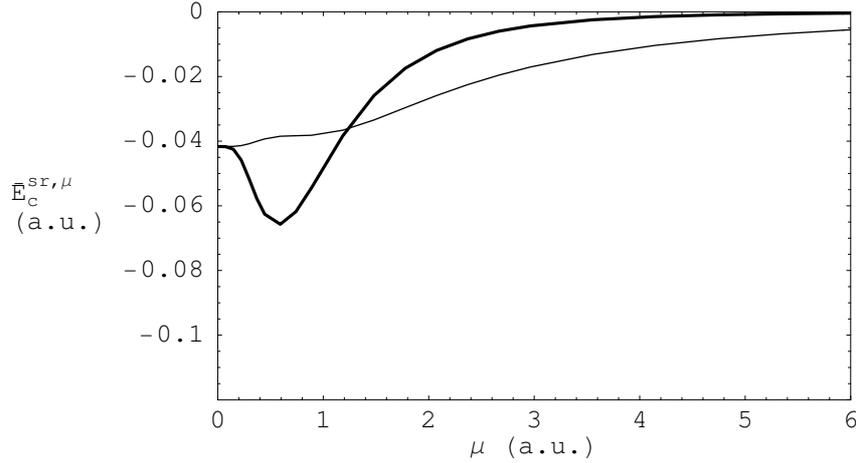


FIG. 3.13: Énergies de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ [équation (2.15), courbe fine] et $\bar{E}_{c,md}^{sr,\mu}$ [équation (3.24), courbe épaisse] en fonction de μ pour l'atome He avec l'interaction erf-gau, calculées de manière précise.

Insistons sur le fait que, comparée à la définition de l'échange de courte portée exact à partir du déterminant Φ , l'utilisation de la fonction d'onde multidéterminantale $\Psi^{lr,\mu}$ a l'avantage de ne pas nécessiter de calcul KS supplémentaire. De plus, l'énergie dans ce cas peut être calculée en principe de façon autocohérente. Pour cela, nous utilisons la formulation suivante en terme d'optimisation du potentiel effectif $v(\mathbf{r})$

$$E_0 = \inf_{v \in \mathcal{V}} \left\{ \langle \Psi^{lr,\mu}[v] | \hat{H} | \Psi^{lr,\mu}[v] \rangle + \bar{E}_{c,md}^{sr,\mu}[n_v] \right\}, \quad (3.27)$$

où \mathcal{V} est l'ensemble des potentiels « physiquement réalistes » (cf. paragraphe 1.4), $\Psi^{lr,\mu}[v]$ et n_v sont la fonction d'onde multidéterminantale et la densité de l'état fondamental de l'hamiltonien $\hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \int v(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. L'équation (3.27) généralise le cas standard de l'équation (1.37) au cas d'une fonction d'onde multidéterminantale et demande à chaque itération un calcul corrélé (CI ou MCSCF par exemple). Malheureusement, cette implémentation autocohérente semble aujourd'hui d'un coût prohibitif pour des calculs de routine.

3.6.3 Échange de courte portée exact défini à partir de la matrice densité à une particule

Nous pouvons nous affranchir de l'optimisation fastidieuse du potentiel effectif de l'équation (3.27) tout en conservant un formalisme autocohérent. Pour cela, nous définissons une énergie d'échange de courte portée comme fonctionnelle explicite d'une fonction d'onde multidéterminantale Ψ , construite à partir de la matrice densité à une particule associée à cette fonction d'onde Ψ . Cette énergie d'échange s'écrit,

$$E_{x,1dm}^{sr,\mu}[\Psi] = -\frac{1}{4} \iint |\langle \Psi | \hat{n}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \Psi \rangle|^2 w_{ee}^{sr,\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.28)$$

L'indice « 1dm » fait référence à *one-particle density matrix*. Une fonctionnelle universelle incorporant cette énergie d'échange peut alors être écrite suivant

$$F_{1dm}^{lr,\mu}[n] = \min_{\Psi \in \mathcal{E}_{\mathcal{A}}(n)} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Psi \rangle + E_H^{sr,\mu}[n] + E_{x,1dm}^{sr,\mu}[\Psi] \right\}, \quad (3.29)$$

et être utilisée pour exprimer la fonctionnelle universelle $F[n]$

$$F[n] = F_{1dm}^{lr,\mu}[n] + \bar{E}_{c,1dm}^{sr,\mu}[n], \quad (3.30)$$

cette dernière équation définissant la fonctionnelle de corrélation de courte portée $\bar{E}_{c,1\text{dm}}^{\text{sr},\mu}[n]$. L'énergie de l'état fondamental est alors donnée exactement par

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\Psi \in \mathcal{E}_A} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi \rangle + \int v_{ne}(\mathbf{r}) n_{\Psi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi}] + E_{x,1\text{dm}}^{\text{sr},\mu}[\Psi] + \bar{E}_{c,1\text{dm}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi}] \right\} \\ &= \langle \Psi_{1\text{dm}}^{\text{lr},\mu} | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi_{1\text{dm}}^{\text{lr},\mu} \rangle + \int v_{ne}(\mathbf{r}) n_{\Psi_{1\text{dm}}^{\text{lr},\mu}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi_{1\text{dm}}^{\text{lr},\mu}}] \\ &\quad + E_{x,1\text{dm}}^{\text{sr},\mu}[\Psi_{1\text{dm}}^{\text{lr},\mu}] + \bar{E}_{c,1\text{dm}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi_{1\text{dm}}^{\text{lr},\mu}}], \end{aligned} \quad (3.31)$$

où la fonction d'onde minimisante, $\Psi_{1\text{dm}}^{\text{lr},\mu}$, donne par construction la densité exacte. Il faut noter que nous sortons avec cette approche du formalisme du paragraphe 3.2, le potentiel d'échange associé à $E_{x,1\text{dm}}^{\text{sr},\mu}$ n'étant plus local. Signalons enfin que l'équation (3.31) se réduit à l'équation (1.41) à $\mu = 0$ et constitue pour $\mu \neq 0$ une généralisation de celle-ci sur la connexion adiabatique.

Une approximation locale peut évidemment être construite pour $\bar{E}_{c,1\text{dm}}^{\text{sr},\mu}[n]$ suivant

$$\bar{E}_{c,1\text{dm},\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n] = \int n(\mathbf{r}) \bar{\varepsilon}_{c,1\text{dm},\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.32)$$

où l'énergie $\bar{\varepsilon}_{c,1\text{dm},\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n)$ pour le gaz homogène d'électrons est donnée par

$$\bar{\varepsilon}_{c,1\text{dm},\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n) = \bar{\varepsilon}_{xc,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n) + \frac{1}{n} \int \frac{d\mathbf{k}_1}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^3} n^{\text{lr},\mu}(k_1, r_s) n^{\text{lr},\mu}(k_2, r_s) w^{\text{sr},\mu}(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|), \quad (3.33)$$

où $w^{\text{sr},\mu}(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)$ est la transformée de Fourier de $w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r)$ et $n^{\text{lr},\mu}(k, r_s)$ est la distribution en impulsion du gaz homogène d'électrons avec l'interaction de longue portée $w_{ee}^{\text{lr},\mu}$ (calculée dans l'annexe H).

Cette approche devrait être qualitativement similaire à celles des paragraphes 3.6.1 et 3.6.2 tout en présentant l'avantage de sa formulation autocohérente aisée. Son implémentation et son étude détaillée reste à faire.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé le principe de l'extension multidéterminantale de la méthode de KS basée sur la décomposition longue portée/courte portée de l'énergie et permettant le traitement explicite de la (quasi-)dégénérescence. Cette approche consiste à combiner rigoureusement un calcul de type fonction d'onde multidéterminantale pour la partie longue portée de l'énergie avec une fonctionnelle de la densité pour la partie courte portée, la proportion des deux contributions étant contrôlée par un paramètre μ . En faisant varier μ , il est possible de passer continûment d'un calcul de type KS (pour $\mu = 0$) à un calcul de type fonction d'onde traditionnel (pour $\mu \rightarrow \infty$).

Nous avons comparé l'influence de deux décompositions de l'interaction électronique (erf et erfgau) sur des systèmes atomiques simples au niveau LDA. L'interaction erfgau, réalisant une meilleure séparation des interactions de longue et de courte portées, semble améliorer légèrement la précision de la méthode à la valeur optimale de μ . L'erreur en LDA obtenue avec cette interaction est cependant plus grande aux petites valeurs de μ . L'amélioration restant modeste et non systématique, nous continuerons à utiliser l'interaction erf pour sa simplicité et considérerons l'interaction erfgau comme un possible raffinement ultérieur.

Pour l'application pratique de la méthode, le choix du paramètre μ est une limitation importante. Avec l'approximation LDA, la valeur optimale de μ dépend fortement du système, ou plus généralement de la densité moyenne de la région de l'espace considérée du système. Pour

des systèmes très inhomogènes, il est alors impossible de trouver une bonne valeur de μ , valable pour tout le système. Une solution à ce problème passe par l'amélioration de l'approximation locale.

La généralisation de l'utilisation de l'échange exact à l'extension multidéterminantale de la méthode de KS suivant différentes alternatives pourrait aider à la résolution de ce problème en se libérant de l'approximation locale pour la fonctionnelle d'échange de courte portée mais un travail important d'implémentation, de développement des fonctionnelles de corrélation de courte portée adéquates et de tests reste à accomplir.

Dans la suite, comme il a été fait historiquement dans le cadre de la méthode de KS, nous persisterons au contraire dans la voie des fonctionnelles explicites de la densité en construisant des approximations améliorant l'approximation LDA par inclusion de corrections de gradients par exemple. Auparavant, dans les deux prochains chapitres, nous allons réaliser des études plus détaillées des fonctionnelles d'échange et de corrélation de courte portée qui nous guideront dans la recherche de telles approximations.

Bibliographie

- [1] A. A. Jarzecki and E. R. Davidson, *Phys. Rev. A* **58**, 1902 (1998).
- [2] E. R. Davidson, *Int. J. Quantum. Chem.* **69**, 241 (1998).
- [3] J. Slater, J. Mann, T. Wilson and J. Wood, *Phys. Rev.* **184**, 672 (1969).
- [4] B. I. Dunlap and W. N. Mei, *J. Chem. Phys.* **78**, 4997 (1983).
- [5] S. G. Wang and W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **105**, 4641 (1996).
- [6] J. D. Goddard and G. Orlova, *J. Chem. Phys.* **111**, 7705 (1999).
- [7] M. Filatov and S. Shaik, *Chem. Phys. Lett.* **304**, 429 (1999).
- [8] M. Filatov and S. Shaik, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8885 (1999).
- [9] M. Filatov and S. Shaik, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 409 (1999).
- [10] M. Filatov, S. Shaik, M. Woeller, S. Grimme and S. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 135 (2000).
- [11] M. Filatov and S. Shaik, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6628 (2000).
- [12] K. Y. R. Takeda, S. Yamanaka, *Int. J. Quantum. Chem.* **93**, 317 (2003).
- [13] G. C. Lie and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **60**, 1275 (1974).
- [14] G. C. Lie and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **60**, 1288 (1974).
- [15] R. Colle and O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta* **37**, 329 (1975).
- [16] R. Colle and O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta* **53**, 55 (1979).
- [17] R. Colle and O. Salvetti, *J. Chem. Phys.* **79** (1983).
- [18] R. Colle and O. Salvetti, *J. Chem. Phys.* **93** (1990).
- [19] F. Moscardo and E. San-Fabian, *Int. J. Quantum. Chem.* **40**, 23 (1991).
- [20] J. J. W. McDouall, *Mol. Phys.* **101**, 361 (2003).
- [21] A. Savin, *Int. J. Quantum. Chem.* **22**, 59 (1988).
- [22] A. Savin, *J. chim. phys.* **84**, 757 (1989).
- [23] A. Savin, in *Density functional methods in chemistry*, edited by J. Labanowski and J. Andzelm (Springer-Verlag, New York, 1991), p. 213.
- [24] B. Miehlich, H. Stoll and A. Savin, *Mol. Phys.* **91**, 527 (1997).
- [25] C. Gutlé, *Espaces orbitaux et théorie de la fonctionnelle de la densité*, Thèse de doctorat, Université Paris 7 (2003).

- [26] C. Gutlé and A. Savin, in preparation.
- [27] J. Gräfenstein and D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 569 (2000).
- [28] J. Gräfenstein and D. Cremer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2091 (2000).
- [29] J. Gräfenstein and D. Cremer, *Mol. Phys.* **103**, 279 (2005).
- [30] S. Gusarov, P.-A. Malmqvist, R. Lindh and B. O. Roos, *Theor. Chim. Acc.* **112**, 84 (2004).
- [31] E. Kraka, *Chem. Phys.* **161**, 141 (1992).
- [32] E. Kraka, D. Cremer and S. Nordholm, in *Molecules in Natural Science and Biomedicine*, edited by Z. Maksic and M. Eckert-Maksic (Ellis Horwood, Chichester, 1992), p. 351.
- [33] H. Stoll, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 141 (2003).
- [34] H. Stoll and A. Savin, in *Density Functional Method in Physics*, edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia (Plenum, Amsterdam, 1985), pp. 177–207.
- [35] A. Savin and H.-J. Flad, *Int. J. Quantum. Chem.* **56**, 327 (1995).
- [36] A. Savin, in *Recent Advances in Density Functional Theory*, edited by D. P. Chong (World Scientific, 1996).
- [37] A. Savin, in *Recent Developments of Modern Density Functional Theory*, edited by J. M. Seminario (Elsevier, Amsterdam, 1996), pp. 327–357.
- [38] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner and A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).
- [39] R. Pollet, *Développement et applications d'une méthode généralisant la théorie de la fonctionnelle de la densité à plusieurs déterminants de Slater*, Thèse de doctorat, Université Paris 6 (2001).
- [40] R. Pollet, A. Savin, T. Leininger and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **116**, 1250 (2002).
- [41] R. Pollet, F. Colonna, T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner and A. Savin, *Int. J. Quantum. Chem.* **91**, 84 (2003).
- [42] A. Savin, F. Colonna and R. Pollet, *Int. J. Quantum. Chem.* **93**, 166 (2003).
- [43] J. K. Pedersen and H. J. A. Jensen, to appear in *J. Chem. Phys.*
- [44] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964).
- [45] W. Yang, *J. Chem. Phys.* **109**, 10107 (1998).
- [46] F. Colonna and A. Savin, *J. Chem. Phys.* **110**, 2828 (1999).
- [47] E. R. Davidson, S. A. Hagstrom, S. J. Chakravorty, V. M. Umar and C. F. Fischer, *Phys. Rev. A* **44**, 7071 (1991).
- [48] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [49] S. J. Chakravorty, S. R. Gwaltney, E. R. Davidson, F. A. Parpia and C. F. Fischer, *Phys. Rev. A* **47**, 3649 (1993).
- [50] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [51] P. Gori-Giorgi, private communication.
- [52] P. Gori-Giorgi and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **64**, 155102 (2001).

Chapitre 4

Analyse locale des fonctionnelles de courte portée

Dans ce chapitre, nous effectuons une étude numérique locale des fonctionnelles d'échange et de corrélation de courte portée. Les quantités locales examinées sont les potentiels et les énergies locales par particule d'échange et de corrélation de courte portée. L'approximation locale est analysée au regard de ces quantités.

4.1 Introduction

La performance de l'approximation LDA pour la description de l'énergie d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}$ a été étudiée dans les chapitres précédents (voir aussi les références [1–3]). Il a été montré sur des systèmes atomiques que l'approximation LDA devient d'autant plus précise que le paramètre d'interaction μ est grand. Par exemple, pour l'atome d'hélium, lorsque $\mu \gtrsim 2$ a.u., les erreurs de l'approximation LDA sur $E_x^{\text{sr},\mu}$ et $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}$ sont inférieures à 1 mH. Cependant, une bonne précision sur des quantités intégrées ne garantit pas forcément une précision similaire sur des quantités locales. Dans ce chapitre, nous continuons d'étudier la performance de l'approximation LDA pour la description des effets d'échange-corrélation de courte portée en réalisant une étude locale détaillée. Cette étude va également nous permettre de mieux appréhender le problème pressenti dans le chapitre précédent concernant le fait que la valeur optimale de μ dans l'extension multidéterminante de la méthode de KS dépend de la région de l'espace considérée dans le système.

Nous considérons deux quantités locales reliées à $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}$. La première est le potentiel d'échange-corrélation de courte portée

$$v_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (4.1)$$

dont l'importance vient de ce qu'il s'agit d'un ingrédient essentiel de l'extension multidéterminante de la méthode de KS (voir le chapitre 3). Une seconde quantité intéressante est l'énergie locale d'échange-corrélation de courte portée par particule $\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})$ qui donne $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}$ par intégration

$$\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu} = \int n(\mathbf{r}) \bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.2)$$

L'équation (4.2) ne définit pas de manière unique $\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})$. En effet, toute fonction $f(\mathbf{r})$ telle que $\int n(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$ peut être ajoutée arbitrairement à $\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})$.

Pour des systèmes atomiques simples tels que les atomes d'hélium ou de béryllium et avec les interactions erf et erfgau, nous avons calculé de manière précise $v_{xc}^{\text{sr},\mu}(r)$ et $\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu}(r)$ suivant deux

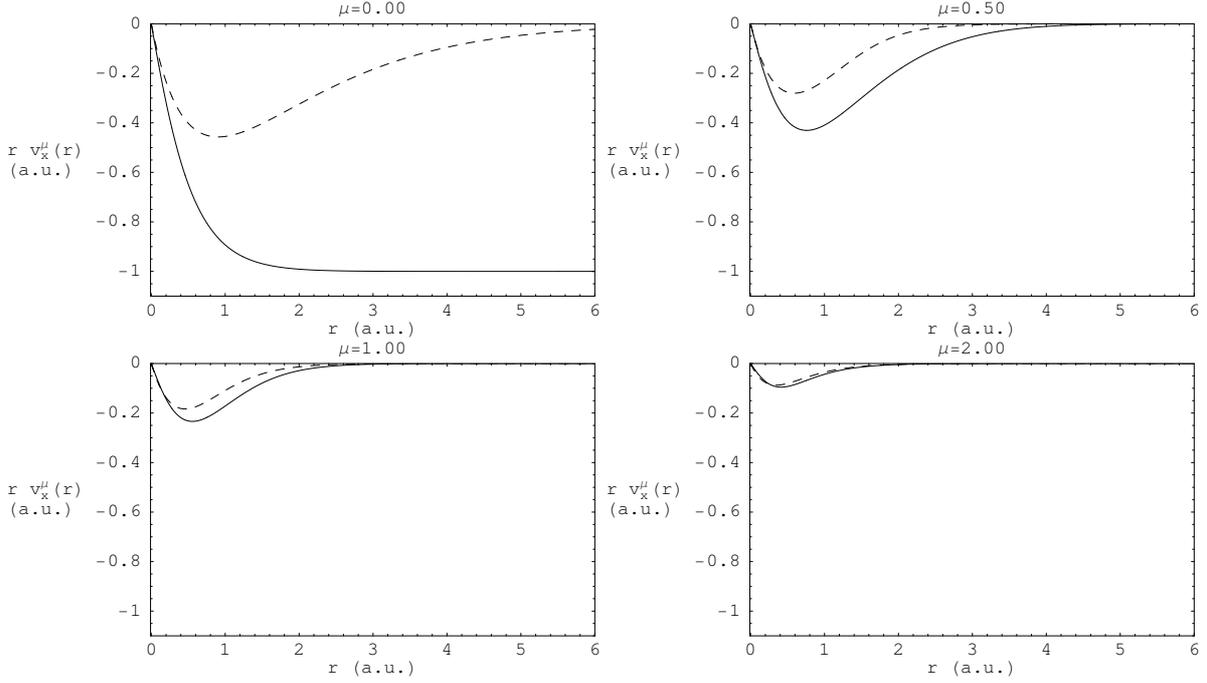


FIG. 4.1: Potentiels d'échange de courte portée $r v_x^{\text{sr},\mu}(r)$ de l'atome He pour l'interaction erf avec $\mu = 0, 0.5, 1$ et 2 a.u. : les potentiels précis (courbes pleines) sont comparés aux potentiels LDA (courbes tiretées).

définitions possibles, et comparé ces données aux quantités LDA correspondantes $v_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}(r)$ et $\bar{\epsilon}_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}(r)$.

4.2 Potentiels d'échange-corrélation de courte portée

La méthode utilisée pour calculer des potentiels précis, correspondant à une précision sur l'énergie d'au moins 1 mH, est donnée dans l'annexe B.

Dans le cas d'un système à deux électrons, le potentiel d'échange-corrélation peut être facilement décomposé en contributions d'échange et de corrélation. En effet, le potentiel d'échange est calculable à partir du potentiel de Hartree, $v_x^{\text{sr},\mu}(r) = -v_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}(r)/2$, et le potentiel de corrélation est alors obtenu simplement par différence $v_c^{\text{sr},\mu}(r) = v_{xc}^{\text{sr},\mu}(r) - v_x^{\text{sr},\mu}(r)$. La figure 4.1 représente les potentiels d'échange de courte portée de l'atome d'hélium avec l'interaction erf pour $\mu = 0, 0.5, 1$ et 2 a.u., ainsi que les potentiels LDA correspondants. Afin de mieux montrer le comportement asymptotique pour $r \rightarrow \infty$, $r v_x^{\text{sr},\mu}(r)$ est tracé au lieu de $v_x^{\text{sr},\mu}(r)$. Dans le cas KS ($\mu = 0$), le potentiel LDA diffère significativement du potentiel précis. En particulier, le potentiel LDA n'a pas le comportement asymptotique coulombien correct pour $r \rightarrow \infty$, $v_x^{\text{sr},\mu=0}(r) \sim -1/r$ c'est-à-dire $r v_x^{\text{sr},\mu=0}(r) \rightarrow -1$. Lorsque μ augmente, la portée des potentiels précis diminue et $r v_x^{\text{sr},\mu}(r)$ tend vers 0 à l'infini. L'asymptote est atteinte pour des valeurs de plus en plus petites de r au fur et à mesure que μ augmente. Une observation importante est que la précision des potentiels LDA augmente avec μ en chaque point de l'espace. À $\mu = 2$ a.u., à l'échelle du graphique, le potentiel LDA est pratiquement identique au potentiel précis.

Les potentiels précis de corrélation de courte portée de l'atome d'hélium pour l'interaction erf avec $\mu = 0, 1, 3$ et 6 a.u. sont tracés dans la figure 4.2, ainsi que les potentiels LDA. Dans le cas KS ($\mu = 0$), le potentiel de corrélation calculé par Umrigar et Gonze [4] par inversion de l'équation KS à partir d'une densité très précise est aussi indiqué. Ce potentiel est en bon accord avec notre potentiel excepté aux petites valeurs de r où la précision de nos calculs (utilisant des fonctions de bases gaussiennes) n'est pas suffisante pour extraire le potentiel de corrélation. Le

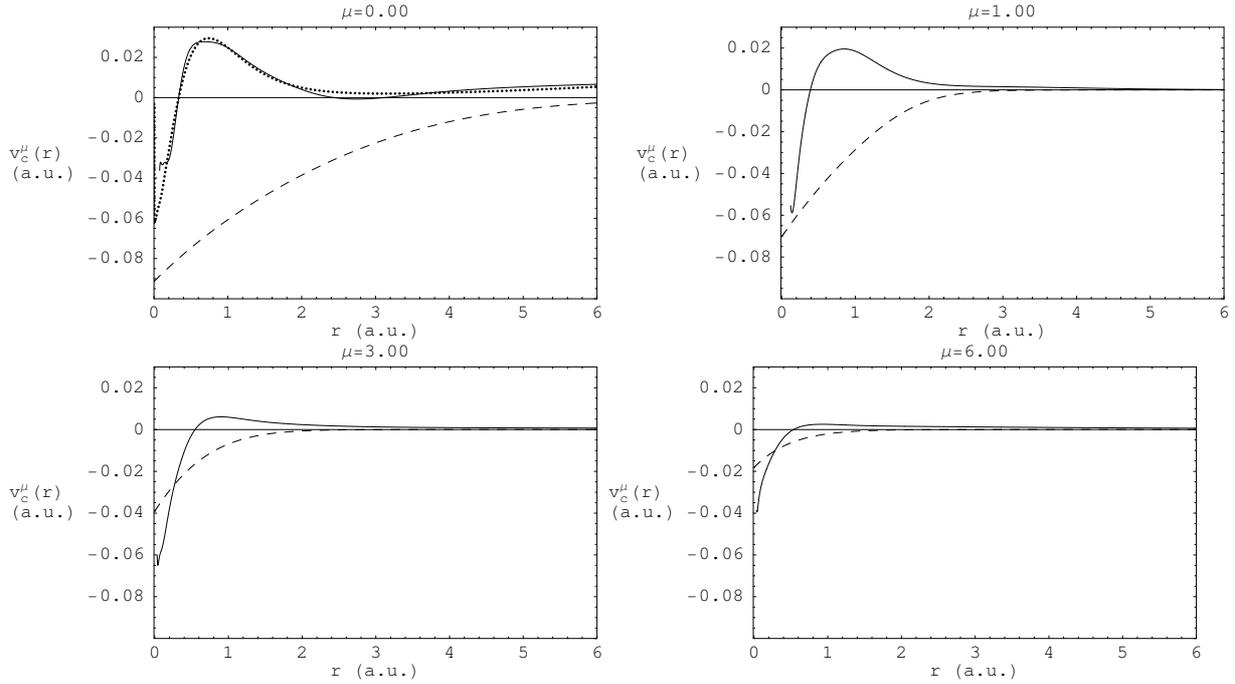


FIG. 4.2: Potentiels de corrélation de courte portée $v_c^{sr,\mu}(r)$ de l'atome He pour l'interaction erf avec $\mu = 0, 1, 3$ et 6 a.u. : les potentiels précis (courbes pleines) sont comparés aux potentiels LDA (courbes tiretées). Pour $\mu = 0$, le potentiel de corrélation calculé par Umrigar et Gonze [4] (courbe pointillée) est également présenté.

potentiel de corrélation LDA pour $\mu = 0$ est une mauvaise approximation du potentiel précis qui présente une structure plus complexe. Comme dans le cas du potentiel d'échange, la portée du potentiel de corrélation est réduite lorsque μ augmente. Aux grandes valeurs de μ , le potentiel de corrélation est moins structuré et le potentiel LDA en constitue une meilleure approximation. Contrairement au cas de l'échange, même pour $\mu = 3$, des différences notables subsistent entre les potentiels de corrélation précis et LDA.

Les potentiels obtenus pour l'atome de béryllium avec l'interaction erf sont montrés sur la figure 4.3. À $\mu = 0$, le potentiel d'échange-corrélation calculé par Umrigar et Gonze [5] par une méthode de type Monte Carlo quantique est aussi indiqué. Contrairement au cas de l'atome d'hélium, les potentiels précis aux petites valeurs de μ présentent maintenant une structure de couches (autour de $r \approx 1$ a.u.) mal reproduite par les potentiels LDA. Lorsque μ est suffisamment grand ($\mu \gtrsim 1$ a.u.) de façon à ce que la région de l'espace $r > 1$ a.u. soit coupée, la structure de couches du potentiel disparaît et l'approximation LDA s'améliore.

Les potentiels obtenus avec l'interaction erf_{gau} sont qualitativement similaires et ne seront pas présentés ici. Nous mentionnons juste que les potentiels avec l'interaction erf_{gau} sont de plus courte portée que les potentiels avec l'interaction erf, ce qui confirme que l'interaction erf_{gau} établit une meilleure séparation longue portée/courte portée que l'interaction erf.

4.3 Énergies locales d'échange-corrélation de courte portée par particule

Si l'énergie locale d'échange-corrélation de courte portée par particule $\bar{\epsilon}_{xc}^{sr,\mu}(\mathbf{r})$ associée à l'énergie d'échange-corrélation de courte portée exacte $\bar{E}_{xc}^{sr,\mu}$ n'est pas définie de manière unique, il est cependant possible de définir et de calculer des énergies locales « physiquement réalistes » qui peuvent être comparées aux approximations telles que l'approximation locale. Nous discutons

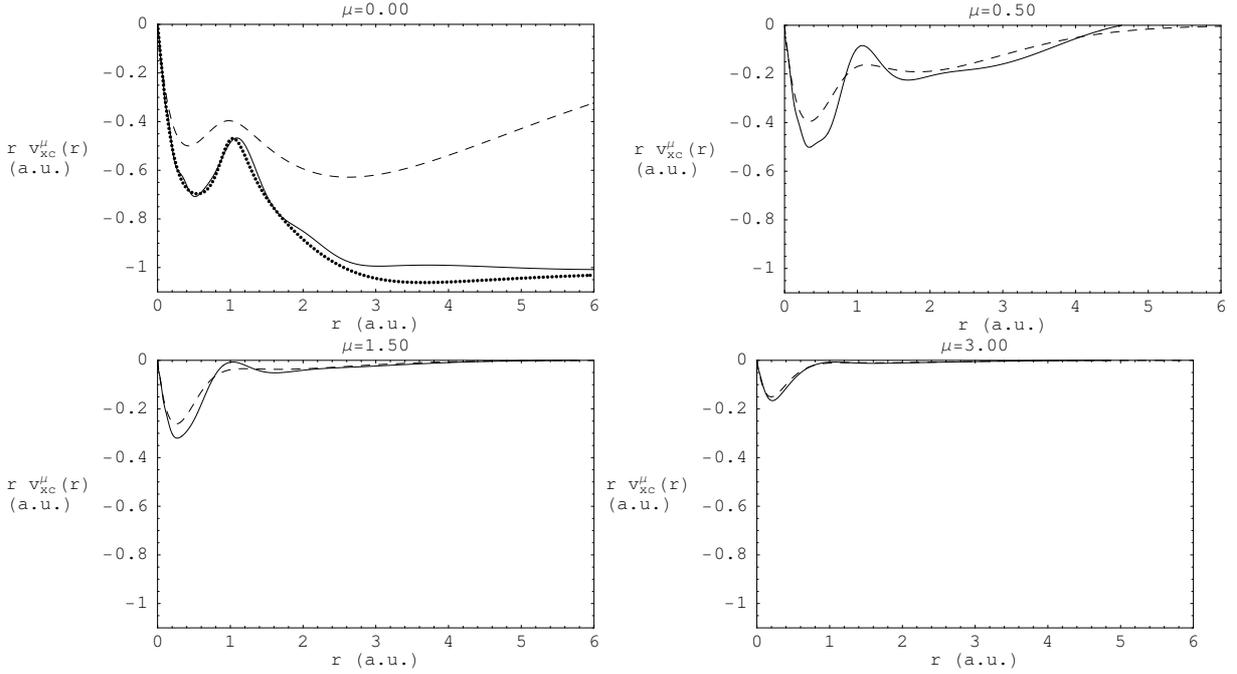


FIG. 4.3: Potentiels d'échange-corrélation de courte portée $rv_{xc}^{sr,\mu}(r)$ de l'atome Be avec l'interaction erf pour $\mu = 0, 0.5, 1.5$ et 3 a.u. : les potentiels précis (courbes pleines) sont comparés aux potentiels LDA (courbes tiretées). Pour $\mu = 0$ le potentiel d'échange-corrélation calculé par Umrigar et Gonze [5] (courbe pointillée) est aussi indiqué.

ici deux définitions possibles : les énergies locales par particule obtenues par intégration des densités de paires sur une connexion adiabatique et les énergies locales par particule obtenues directement à partir des potentiels.

4.3.1 Énergies locales d'échange-corrélation de courte portée par particule provenant des densités de paires

Il est naturel de définir une énergie locale d'échange de courte portée par particule à partir de l'équation (3.13) par

$$\varepsilon_x^{sr,\mu,pd}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2} \int n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_{ee}^{sr,\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_2. \quad (4.3)$$

où $n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est le trou d'échange calculé à partir de la matrice densité KS à une particule : $n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -|n_1^{KS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 / (2n(\mathbf{r}_1))$. L'indice en exposant « pd » réfère à *pair density*. De même, la représentation de $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ par intégration sur une connexion adiabatique [équation (3.15)] suggère de définir une énergie locale de corrélation de courte portée par particule par (voir aussi la référence [6])

$$\bar{\varepsilon}_c^{sr,\mu,pd}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2} \int_{\mu}^{\infty} d\xi \int d\mathbf{r}_2 n_c^{lr,\xi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{\partial w_{ee}^{lr,\xi}(r_{12})}{\partial \xi}, \quad (4.4)$$

où $n_c^{lr,\xi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est le trou de corrélation pour le paramètre d'interaction ξ . Il faut remarquer que même dans le cas KS ($\mu = 0$), l'énergie locale de corrélation par particule $\bar{\varepsilon}_c^{sr,\mu=0,pd}(\mathbf{r})$ ainsi définie dépend en général du chemin de connexion adiabatique choisi.

Nous avons calculé ces énergies locales par particule à partir de trous d'échange et de corrélation précis associés au système d'hamiltonien (3.10) avec les potentiels précis du paragraphe 4.2 et utilisant les programmes MOLPRO [7] et CASDI [8].

4.3.2 Énergies locales d'échange-corrélation de courte portée par particule provenant des potentiels

Nous définissons à présent une autre énergie locale d'échange-corrélation par particule $\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(n)$, fonction de n , en imposant bien sûr qu'elle donne l'énergie d'échange-corrélation exacte

$$\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu} = \int n(\mathbf{r}) \bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (4.5)$$

mais aussi le potentiel d'échange-corrélation exact

$$\left(\frac{d \left(n \bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(n) \right)}{dn} \right)_{n=n(\mathbf{r})} = v_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) + C. \quad (4.6)$$

Le potentiel n'est défini qu'à une constante additive près C et $v_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation qui s'annule à l'infini (discuté dans le paragraphe 4.2).

Pour un système donné, $\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(n)$ définit une fonctionnelle locale d'échange-corrélation de courte portée exacte dans le sens où elle donne l'énergie exacte et le potentiel d'échange-corrélation exact, et donc la densité exacte. Cette approche a déjà été appliquée au cas KS [9]. Nous rappelons ici comment l'énergie locale $\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(n)$ est calculé.

La condition (4.6) implique

$$\nabla \left(n \bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(n) \right) = \frac{d \left(n \bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(n) \right)}{dn} \nabla n = (v_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) + C) \nabla n, \quad (4.7)$$

qui devient pour les systèmes à symétrie sphérique

$$\frac{d \left(n(r) \bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r) \right)}{dr} = \frac{dn(r)}{dr} (v_{xc}^{\text{sr},\mu}(r) + C). \quad (4.8)$$

L'intégration dans l'équation (4.8) donne

$$n(r) \bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r) - \left(n(r) \bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r) \right)_{r \rightarrow \infty} = - \int_r^\infty \frac{dn(r')}{dr'} (v_{xc}^{\text{sr},\mu}(r') + C) dr'. \quad (4.9)$$

Afin d'éviter la divergence de l'intégrale dans l'équation (4.5), il est nécessaire que

$\left(n(r) \bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r) \right)_{r \rightarrow \infty} = 0$; $\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r)$ est alors déterminé par

$$\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r) = \frac{-1}{n(r)} \int_r^\infty \frac{dn(r')}{dr'} v_{xc}^{\text{sr},\mu}(r') dr' + C, \quad (4.10)$$

où la constante C est fixée en imposant

$$\begin{aligned} \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu} &= \int_0^\infty n(r) \bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r) 4\pi r^2 dr \\ &= -\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{d \left(n(r) \bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r) \right)}{dr} r^3 dr \\ &= -\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{dn(r)}{dr} v_{xc}^{\text{sr},\mu}(r) r^3 dr + CN, \end{aligned} \quad (4.11)$$

avec le nombre d'électrons $N = \int n(r) 4\pi r^2 dr$. De manière similaire, en n'utilisant que les parties d'échange et de corrélation de $v_{xc}^{\text{sr},\mu}(r)$ et de $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}$ dans les équations (4.10) et (4.11), nous obtenons l'énergie d'échange locale par particule $\varepsilon_x^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r)$ et l'énergie de corrélation locale par particule $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r)$.

Nous avons calculé ces énergies locales par particule à partir des potentiels précis du paragraphe 4.2 et des valeurs précises de $E_x^{\text{sr},\mu}$ and $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}$.

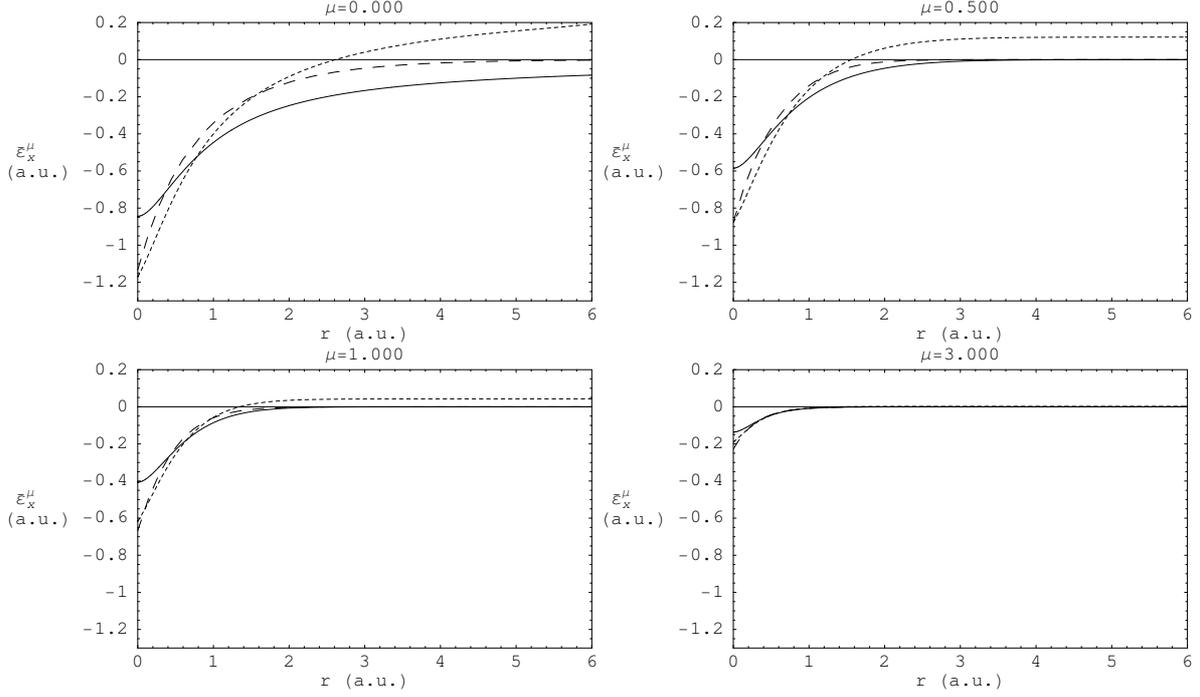


FIG. 4.4: Énergies locale d'échange de courte portée pour l'atome He avec l'interaction erf pour $\mu = 0, 0.5, 1$ et 3 a.u. : $\varepsilon_{x,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}(r)$ (courbes en tirets longs) est comparé à $\varepsilon_x^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$ (courbe pleine) et $\varepsilon_x^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r)$ (courbes en tirets courts).

4.3.3 Résultats

Pour l'atome d'hélium avec l'interaction erf, les deux énergies locales d'échange par particule calculées de manière précise, $\varepsilon_x^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$ et $\varepsilon_x^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r)$, sont comparées dans la figure 4.4, ainsi qu'avec l'énergie locale par particule LDA. La différence entre les deux énergies locales précises, toutes deux donnant la même énergie d'échange exacte $\bar{E}_x^{\text{sr},\mu}$, illustre l'arbitraire dans la définition de quantités locales à partir de quantités globales. En particulier, pour $\mu = 0$, $\varepsilon_x^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r)$ ne s'annule pas à l'infini, ce qui n'a de conséquences énergétiques puisque les énergies locales par particule sont pondérées par la densité dans l'équation (4.2). Cependant, les différences s'amointrissent nettement lorsque μ augmente. L'énergie d'échange locale par particule LDA est significativement différente des deux énergies locales précises dans le cas KS ($\mu = 0$), mais lorsque μ augmente l'énergie locale LDA se rapproche des énergies locales précises.

Dans la figure 4.5, toujours pour l'atome d'hélium avec l'interaction erf, les énergies de corrélation par particule $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$ et $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r)$ sont représentées et comparées au LDA. Les deux énergies locales par particule précises donnent la même énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}$ mais ont des formes très différentes. Ces différences s'amointrissent un peu lorsque μ augmente. À $\mu = 0$ et dans la région de l'espace énergétiquement importante, $r \lesssim 2$ a.u., l'approximation LDA surestime fortement les deux énergies locales précises, mais lorsque μ augmente l'approximation s'améliore. Globalement, l'énergie locale LDA est plus comparable à l'énergie $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$ qu'à l'énergie $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r)$.

Des courbes globalement similaires sont obtenues pour l'interaction erf-gau. Cependant, le caractère attractif de cette interaction aux petites valeurs de μ (voir le paragraphe F.3.3 de l'annexe F) peut conduire à de petites différences. La figure 4.6 montre ces différences pour l'énergie locale de corrélation par particule $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$ à $\mu = 0$. En comparaison à l'interaction erf, l'énergie locale par particule obtenue avec l'interaction erf-gau présente la particularité d'avoir une contribution positive aux grandes distances r . Ceci souligne l'arbitraire de la définition de

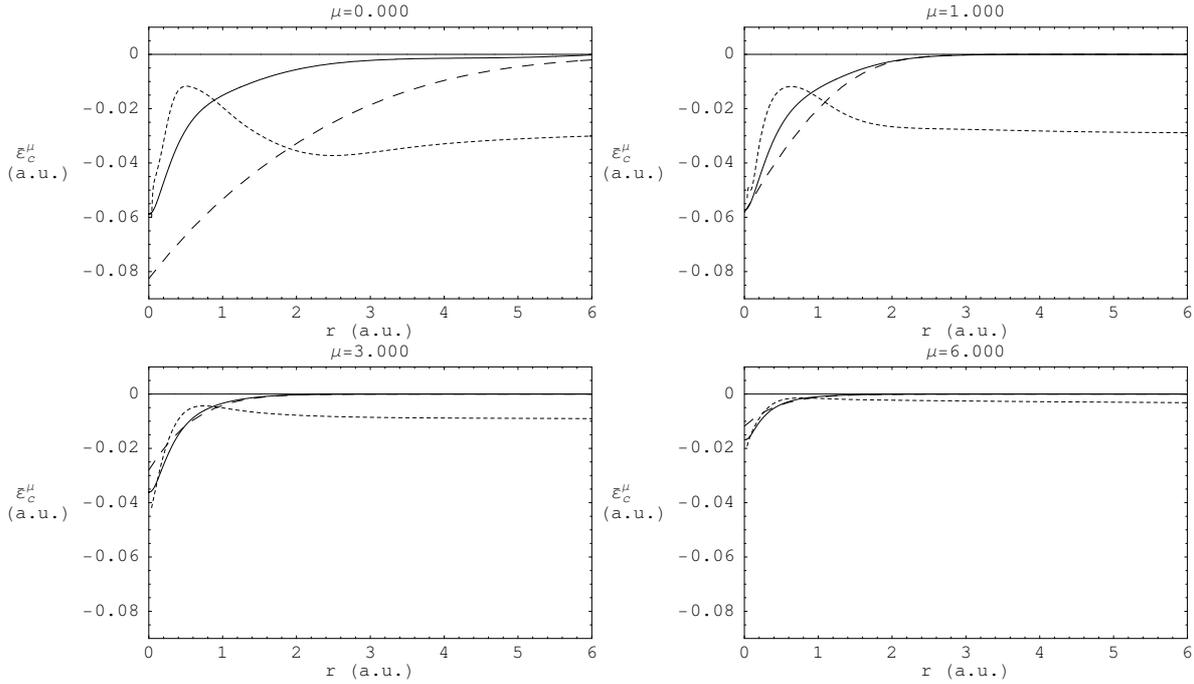


FIG. 4.5: Énergies locales de corrélation de courte portée par particule pour l'atome He avec l'interaction erf pour $\mu = 0, 1, 3$ et 6 a.u. : $\bar{\varepsilon}_{c,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}(r)$ (courbes en tirets longs) est comparé à $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$ (courbes pleines) et $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{local}}(r)$ (courbes en tirets courts).

$\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$ quant au choix de la connexion adiabatique le long de laquelle la densité de paires est intégrée.

La figure 4.7 montre les énergies d'échange-corrélation locales par particule dans le cas de l'atome de béryllium pour l'interaction erf avec $\mu = 0$ et $\mu = 1.5$ a.u.. Afin de faciliter les comparaisons, les énergies locales sont tracées en fonction de $1/r_s = (4\pi n/3)^{1/3}$. Ceci est possible pour des densités sphériques à décroissance monotone puisque dans ce cas l'application $r \rightarrow n(r)$ est inversible. La raison de l'utilisation de $1/r_s$ est que l'énergie d'échange par particule du gaz homogène d'électrons coulombien $\varepsilon_{x,\text{unif}}$ est proportionnel à $1/r_s$. Dans cette représentation, à $\mu = 0$ les courbes des deux énergies précises $\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(1/r_s)$ et $\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(1/r_s)$ présentent clairement un saut à $1/r_s \approx 0.5$ a.u., caractéristique de la structure de couches de l'atome, que l'approximation LDA ne reproduit pas. Cette structure de couches est gommée à $\mu = 1.5$ a.u. et la qualité de l'approximation LDA est alors améliorée.

Enfin, l'évolution en fonction de μ des énergies d'échange et de corrélation locales par particule $\varepsilon_x^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$ et $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$, ainsi que les énergies locales LDA, est représentée dans les figures 4.8 et 4.9 pour l'atome de béryllium. Sur ces figures, aux petites valeurs de μ , la structure en couches est nettement visible, les régions de cœur ($r \lesssim 1$) et de valence ($r \gtrsim 1$ a.u.) étant aisément identifiables. À $\mu = 0$, l'approximation LDA sous-estime l'énergie locale $\varepsilon_x^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$ dans la région de valence et dans la région de cœur (excepté très proche du noyau). Lorsque μ augmente, l'approximation LDA commence à mieux reproduire la région de valence mais sous-estime toujours la région de cœur. En continuant d'augmenter μ , la région de valence est coupée et l'approximation LDA commence à bien décrire la région de cœur. L'évolution est similaire pour l'énergie de corrélation locale. À $\mu = 0$, l'approximation LDA surestime fortement l'énergie locale précise $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$ pour toutes les valeurs de r . Lorsque μ augmente, l'approximation LDA commence à bien reproduire la région de valence, avant que celle-ci soit coupée et que l'approximation LDA décrive bien à son tour la région de cœur.

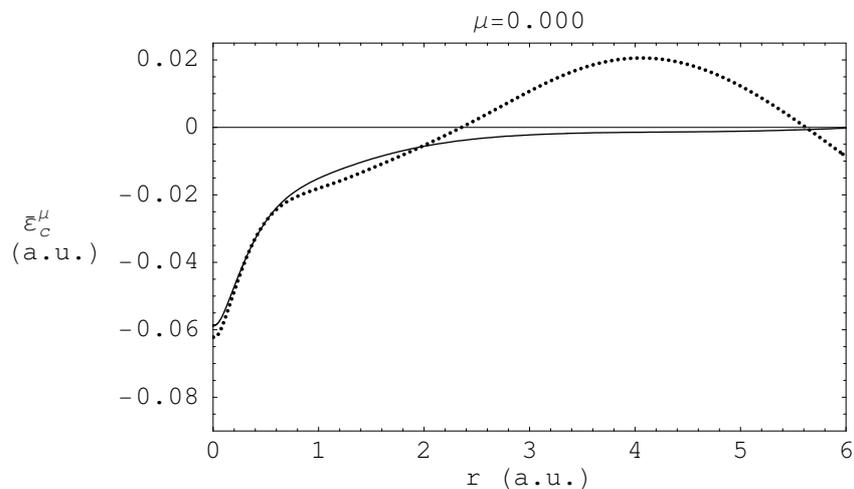


FIG. 4.6: Énergies locales de corrélation de courte portée précises $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$ pour l'atome He avec les interactions erf (courbe pleine) et erf-gau (courbe pointillée) à $\mu = 0$.

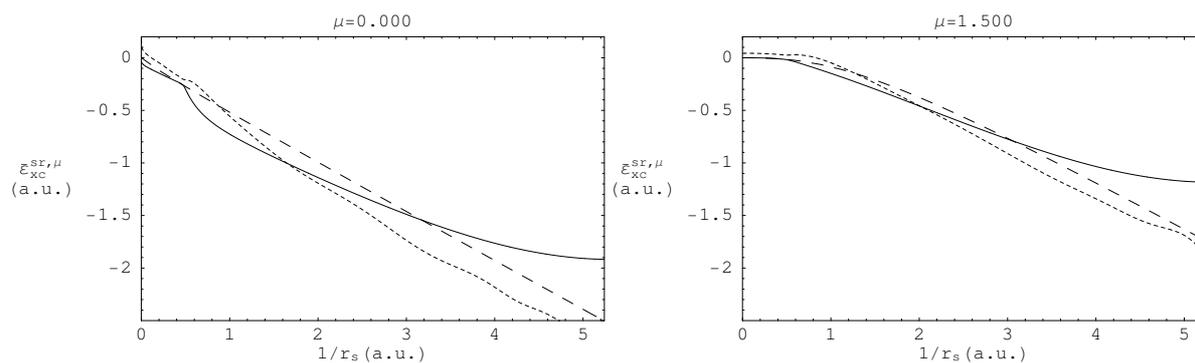


FIG. 4.7: Énergie locale d'échange-corrélation de courte portée par particule en fonction de $1/r_s$ pour l'atome de Be avec l'interaction erf pour $\mu = 0$ et 1.5 a.u. : $\bar{\varepsilon}_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}(1/r_s)$ (courbes en tirets longs) est comparé à $\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(1/r_s)$ (courbes pleines) et $\bar{\varepsilon}_{xc}^{\text{sr},\mu,\text{local}}(1/r_s)$ (courbes en tirets courts).

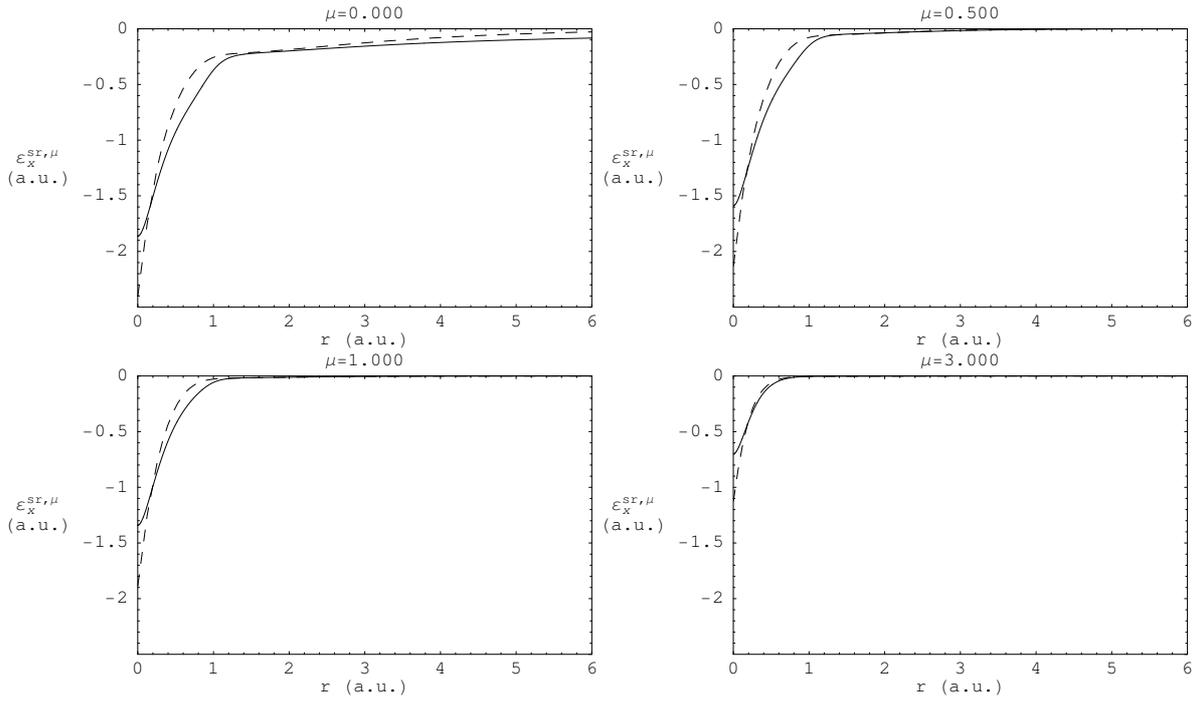


FIG. 4.8: Énergies locales d'échange de courte portée par particule pour l'atome Be avec l'interaction erf pour $\mu = 0, 0.5, 1$ et 3 a.u. : $\varepsilon_{x,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}$ (courbes en tirets longs) est comparé à $\varepsilon_x^{\text{sr},\mu,\text{pd}}$ (courbes pleines).

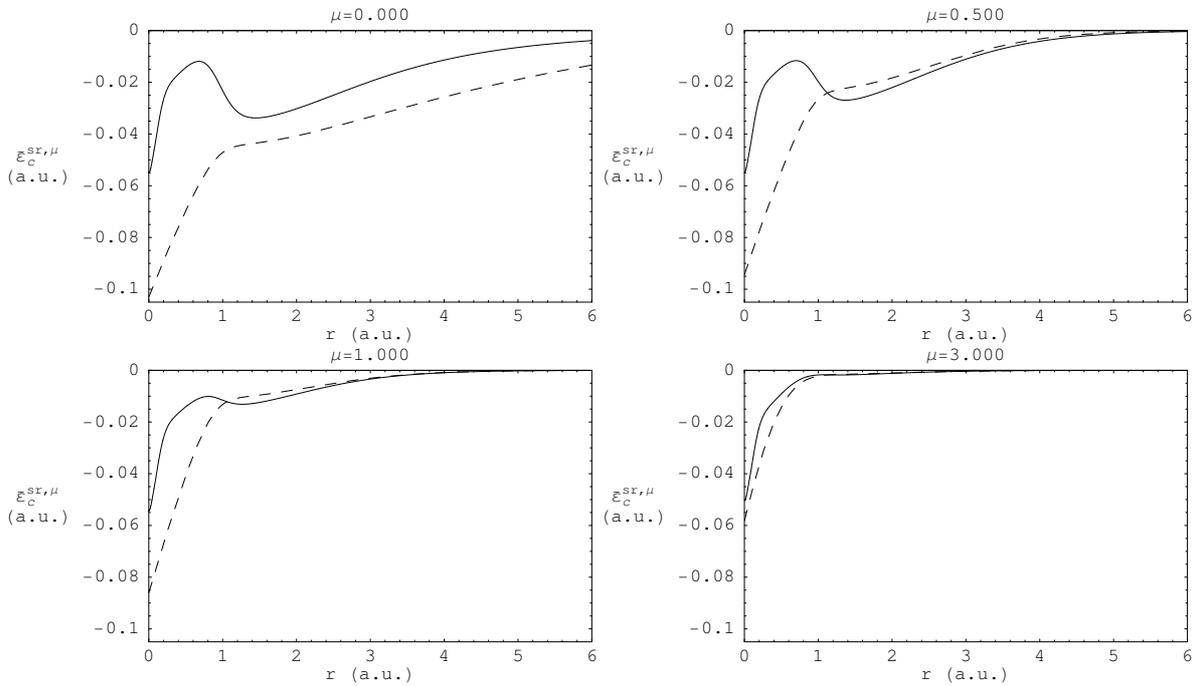


FIG. 4.9: Énergies locales de corrélation de courte portée par particule en fonction de $1/r_s$ pour l'atome Be avec l'interaction erf pour $\mu = 0, 0.5, 1$ et 3 a.u. : $\bar{\varepsilon}_{c,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}$ (courbes en tirets longs) est comparé à $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{pd}}$ (courbes pleines).

4.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, pour les atomes d'hélium et de béryllium, des potentiels et des énergies locales par particule d'échange et de corrélation de courte portée calculés de manière précise et nous les avons comparés aux quantités LDA correspondantes. Cette étude réalise une analyse locale de l'approximation LDA en fonction du paramètre d'interaction μ , fixant, dans l'extension multidéterminantale de la méthode de KS, la position de la frontière entre la partie de longue portée de l'énergie d'interaction électronique traitée par fonction d'onde et la partie de courte portée décrite par une fonctionnelle de la densité.

Quand la portée de l'interaction dans la partie courte portée de l'énergie est réduite, correspondant à une augmentation de μ , l'approximation LDA devient une approximation de plus en plus précise à la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée. En effet, comme il a été vérifié dans ce chapitre, l'approximation LDA donne, pour une valeur de μ suffisamment grande, de bons potentiels et énergies locales par particule de courte portée.

De manière plus formelle, nous pouvons introduire un paramètre d'interaction optimal local, $\mu_{\text{opt}}(\mathbf{r})$, défini de façon que l'approximation LDA reproduise pour $\mu > \mu_{\text{opt}}(\mathbf{r})$, à une précision donnée, les potentiels ou les énergies locales par particule de courte portée exacts au point de l'espace considéré. Physiquement, $1/\mu_{\text{opt}}(\mathbf{r})$ représente la portée locale maximale sur laquelle les effets d'échange-corrélation sont bien transférables du gaz homogène d'électrons au système inhomogène étudié. En général, $\mu_{\text{opt}}(\mathbf{r})$ est d'autant plus grand que la densité au point \mathbf{r} est élevée. Par exemple, une estimation raisonnable de $\mu_{\text{opt}}(\mathbf{r})$ a été donnée dans l'équation (3.18). Comme déjà remarqué, il n'est cependant pas envisageable d'utiliser dans l'extension multidéterminantale de la méthode de KS un paramètre d'interaction dépendant de la position \mathbf{r} dans le système à cause de la partie fonction d'onde du calcul.

Dans un système aussi simple que l'atome d'hélium, l'approximation LDA s'améliore de façon relativement uniforme dans l'espace lorsque μ augmente, de sorte qu'il est possible de définir un paramètre d'interaction moyen global à tout le système, $\bar{\mu}_{\text{opt}}$, par exemple suivant l'équation (3.19), et de l'utiliser pour fixer la frontière de la décomposition longue portée/courte portée, c'est-à-dire $\mu = \bar{\mu}_{\text{opt}}$.

De façon plus générale, dans des systèmes aussi inhomogènes que l'atome de béryllium, au moins deux régions de l'espace sont identifiables, la couche de cœur et celle de valence, et il n'est pertinent que de définir un moyenne de $\mu_{\text{opt}}(\mathbf{r})$ pour chaque région, $\bar{\mu}_{\text{opt}}^{\text{cœur}}$ et $\bar{\mu}_{\text{opt}}^{\text{valence}}$. Comme la densité est plus élevée dans le cœur que dans la valence, nous avons $\bar{\mu}_{\text{opt}}^{\text{cœur}} > \bar{\mu}_{\text{opt}}^{\text{valence}}$.

Si nous fixons la frontière de la décomposition longue portée/courte portée à la valeur optimale pour la couche de cœur, c'est-à-dire $\mu = \bar{\mu}_{\text{opt}}^{\text{cœur}}$, la partie fonctionnelle de la densité de courte portée du calcul peut être bien décrite en LDA, mais alors la partie complémentaire du cœur et la région de valence en entier sont assignées à la partie fonction d'onde, ce qui peut nécessiter le besoin d'un long développement en déterminants de Slater.

Au contraire, si nous fixons la frontière de la décomposition à la valeur optimale pour la couche de valence, c'est-à-dire $\mu = \bar{\mu}_{\text{opt}}^{\text{valence}}$, l'approximation LDA de courte portée n'est pas capable de bien décrire la région de cœur mais peut bien traiter la partie de la région de valence qui lui est assignée. La partie fonction d'onde du calcul n'a plus alors qu'à décrire la partie restante de la région de valence, ce qui permet en général l'utilisation d'un développement court en déterminants de Slater.

Évidemment, nous aimerions concilier ces deux alternatives. Pour des applications pratiques de la méthode à des systèmes moléculaires d'intérêt chimique, il serait souhaitable de garder un développement de la fonction d'onde minimal et donc de choisir la frontière de la décomposition dans la région de valence, c'est-à-dire $\mu = \bar{\mu}_{\text{opt}}^{\text{valence}}$. Pour le calcul de propriétés dépendant essentiellement de la couche de valence, comme l'énergie d'atomisation d'une molécule, l'erreur de l'approximation LDA dans la couche de cœur peut être simplement ignorée, ou les électrons de

cœur peuvent être remplacés par un pseudopotentiel. Sinon, nous devons trouver de meilleures approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée qui étendent le domaine de précision de l'approximation LDA vers des portées d'interaction plus grandes (petites valeurs de μ).

En partie pour guider le développement de telles approximations, qui est abordé dans le chapitre 6, nous allons dans le chapitre suivant donner un certain nombre de relations exactes satisfaites par les fonctionnelles de courte portée.

Bibliographie

- [1] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner and A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).
- [2] R. Pollet, A. Savin, T. Leininger and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **116**, 1250 (2002).
- [3] J. K. Pedersen and H. J. A. Jensen, to appear in *J. Chem. Phys.*
- [4] C. J. Umrigar and X. Gonze, *Phys. Rev. A* **50**, 3827 (1994).
- [5] C. J. Umrigar and X. Gonze, in *High Performance Computing and its Application to the Physical Sciences, Proceedings of the Mardi Gras '93 Conference*, edited by D. A. B. *et al.* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [6] F. Colonna, D. Maynau and A. Savin, *Phys. Rev. A* **68**, 012505 (2003).
- [7] R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson and H.-J. Werner, MOLPRO, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.2 (2002).
- [8] N. B. Amor and D. Maynau, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 211 (1998).
- [9] A. Savin and F. Colonna, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **39**, 501 (2000).

Chapitre 5

Étude théorique des fonctionnelles de courte portée

Dans ce chapitre, des relations exactes sur les fonctionnelles d'échange et de corrélation de courte portée sont déduites. En particulier, nous étudions des développements des fonctionnelles en fonction du paramètre d'interaction et généralisons les relations habituelles de transformation d'échelle ainsi que le théorème du viriel. L'approximation locale est analysée à la lumière de ces conditions exactes.

5.1 Introduction

Dans le cadre de la méthode de KS, la formulation de conditions théoriques satisfaites par la fonctionnelle d'échange-corrélation exacte, $E_{xc}[n]$, a permis de développer la perception de cette quantité et a servi de guide à l'amélioration constante des approximations.

Dans le contexte de l'extension multidéterminantale de la méthode de KS, la connaissance de relations exactes satisfaites par la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée, $\bar{E}_{xc}^{sr,\mu}[n]$, est aussi d'un grand intérêt. Les objectifs sont d'améliorer notre compréhension de cette fonctionnelle, moins familière que son analogue coulombienne, d'expliquer les succès et les échecs de son approximation locale et de proposer *in fine* de meilleures approximations.

Les expériences numériques des chapitres précédents ont montré que l'approximation LDA est de qualité médiocre aux faibles valeurs du paramètre d'interaction μ , mais devient étonnamment précise aux grandes valeurs de ce paramètre. Afin de mieux comprendre cette observation, nous allons dans un premier temps étudier les développements des fonctionnelles d'échange et de corrélation de courte portée, $E_x^{sr,\mu}[n]$ et $\bar{E}_c^{sr,\mu}[n]$, dans les limites $\mu \rightarrow 0$ et $\mu \rightarrow \infty$. Outre l'analyse de l'approximation LDA que cette étude procure, le comportement de ces fonctionnelles au voisinage de $\mu = 0$ nous permettra de poursuivre sur des bases plus quantitatives la comparaison des interactions erf et erfgau.

Par ailleurs, un certain nombre de relations de transformation d'échelle satisfaites par les fonctionnelles d'échange et de corrélation coulombiennes seront généralisées au cas de l'interaction modifiée. Ces relations permettront de discuter de la limite des hautes densités apparaissant par exemple dans une série isoélectronique atomique à charge nucléaire infinie. Le théorème du viriel, conséquence directe des relations de transformation d'échelle, sera aussi généralisé aux fonctionnelles de courte portée.

5.2 Développements des fonctionnelles de courte portée dans la limite $\mu \rightarrow 0$

Dans la limite d'un paramètre d'interaction nul, $\mu = 0$, la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc}^{sr,\mu}$ se réduit à la fonctionnelle d'échange-corrélation coulombienne de la méthode de KS, $\bar{E}_{xc}^{sr,\mu=0} = E_{xc}$. L'étude du développement de cette fonctionnelle pour $\mu \rightarrow 0$ nous renseigne sur la façon dont répond la fonctionnelle d'échange-corrélation coulombienne quand la partie de très longue portée de l'interaction électronique est éteinte.

Nous commençons par donner la forme de ces développements dans le cas de systèmes finis confinés dans une partie de l'espace. La condition de décroissance exponentielle de la densité de paires à l'infini est une condition suffisante pour l'existence des intégrales apparaissant dans les développements. Dans le cas de l'énergie d'échange, nous pourrions alors voir explicitement que ces développements prennent une forme différente dans un système infini tel que le gaz homogène d'électrons. Afin d'alléger le texte, les développements détaillés sont relégués à l'annexe C.

5.2.1 Énergie d'échange de courte portée d'un système fini pour $\mu \rightarrow 0$

L'énergie d'échange de courte portée d'un système fini a le développement suivant autour de $\mu = 0$ (voir le paragraphe C.2)

$$E_x^{sr,\mu} = E_x - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n a_n}{n!} \mu^{2n+1} \iint n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) r_{12}^{2n} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (5.1)$$

où E_x est l'énergie d'échange KS, $n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est la contribution d'échange à la densité de paires et a_n sont des coefficients dépendants de l'interaction choisie : $a_{n,\text{erf}} = 1/(2n+1)$ pour erf et $a_{n,\text{erfgau}} = c^{2n+1}[1/(2n+1) - 1/3^n]$ ($= 0$ pour $n \leq 1$ par construction) où $c = (1 + 6\sqrt{3})^{1/2}$ pour erfgau. En particulier, pour l'interaction erf, ce développement s'écrit

$$E_{x,\text{erf}}^{sr,\mu} = E_x + \frac{\mu}{\sqrt{\pi}} N + \frac{\mu^3}{3\sqrt{\pi}} \iint n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) r_{12}^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \dots, \quad (5.2)$$

où le terme linéaire en μ provient de la normalisation du trou d'échange [1]. Pour l'interaction erfgau, le développement est

$$E_{x,\text{erfgau}}^{sr,\mu} = E_x - \frac{2c^5 \mu^5}{45\sqrt{\pi}} \iint n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) r_{12}^4 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \dots. \quad (5.3)$$

Avec l'interaction erf, l'énergie d'échange varie donc linéairement avec μ au voisinage de la limite KS de la connexion adiabatique. Au contraire, avec l'interaction erfgau, l'énergie d'échange ne varie qu'en μ^5 donnant une courbe en fonction de μ très plate au voisinage de $\mu = 0$ (voir plus loin la figure 5.1). Ce dernier comportement témoigne d'une bonne séparation longue portée/courte portée. En effet, avec l'interaction erfgau, lorsque μ s'écarte faiblement de 0, uniquement la partie de très longue portée de l'interaction électronique est éliminée ce qui n'a pas d'influence sur l'énergie d'échange d'un système fini d'extension inférieure à cette portée. Avec l'interaction erf, la séparation longue portée/courte portée est imparfaite et la partie de courte portée de l'interaction est également atténuée lorsque μ s'écarte faiblement de 0, entraînant dans ce cas une variation linéaire de l'énergie d'échange.

5.2.2 Énergie de corrélation de courte portée d'un système fini pour $\mu \rightarrow 0$

Le développement de l'énergie de corrélation de courte portée d'un système fini autour de $\mu = 0$ est donné dans le paragraphe C.3. Il s'écrit

$$\bar{E}_c^{\text{sr},\mu} = E_c - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n+1) a_n}{n! k! (2n+k+1)} \mu^{2n+k+1} \iint_{\mu=0} \left(\frac{\partial^k n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mu^k} \right) r_{12}^{2n} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (5.4)$$

où E_c est l'énergie de corrélation KS et $n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est la densité de paires de corrélation associée à l'interaction de longue portée $w_{ee}^{\text{lr},\mu}$. En fait, les premiers termes de ce développement sont nuls. Pour l'interaction erf, ce développement s'écrit

$$\bar{E}_{c,\text{erf}}^{\text{sr},\mu} = E_c + \frac{\mu^6}{36\sqrt{\pi}} \iint_{\mu=0} \left(\frac{\partial^3 n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mu^3} \right) r_{12}^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \dots \quad (5.5)$$

De même, pour l'interaction erfgau, nous avons

$$\bar{E}_{c,\text{erfgau}}^{\text{sr},\mu} = E_c - \frac{c^{10} \mu^{10}}{5400\sqrt{\pi}} \iint_{\mu=0} \left(\frac{\partial^5 n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mu^5} \right) r_{12}^4 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \dots \quad (5.6)$$

Au voisinage du système KS, l'énergie de corrélation varie donc beaucoup plus lentement que l'énergie d'échange. La courbe de l'énergie de corrélation en fonction de μ est ainsi très plate autour de $\mu = 0$ (voir plus loin la figure 5.2). Ceci reflète le fait que la modification de la partie de très longue portée de l'interaction électronique n'a pas effet sur l'énergie de corrélation d'un système fini. D'un point de vue pratique, cette caractéristique a pour conséquence que l'énergie de corrélation à $\mu = 0$ est difficile à extrapoler à partir de la connaissance de l'énergie de corrélation aux grandes valeurs de μ .

5.2.3 Énergie d'échange de courte portée du gaz homogène d'électrons pour $\mu \rightarrow 0$

Les expressions analytiques des énergies d'échange de courte portée par particule $\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}$ du gaz homogène d'électrons avec les interactions erf et erfgau sont calculées dans l'annexe F. Dans le cas de l'interaction erf, le développement de $\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}$ pour $\mu \rightarrow 0$ s'écrit

$$\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu,\text{erf}}(r_s) = \varepsilon_{x,\text{unif}}(r_s) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \mu - \left(\frac{3}{2\pi^4} \right)^{1/3} \mu^2 r_s + \frac{2}{9\pi^2} \mu^4 r_s^3 + \text{termes exponentiels}, \quad (5.7)$$

où $r_s = 3/(4\pi n)^{1/3}$ est le rayon local de Wigner-Seitz et $\varepsilon_{x,\text{unif}}(r_s)$ est l'énergie d'échange par particule du gaz homogène d'électrons coulombien. À l'exception du terme linéaire en μ , ce développement n'est pas de la même forme que le développement de l'énergie d'échange d'un système fini (5.2). Le développement dans le gaz homogène d'électrons contient des termes en puissances paires de μ .

Pour l'interaction erfgau, nous avons le développement

$$\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu,\text{erfgau}}(r_s) = \varepsilon_{x,\text{unif}}(r_s) + \frac{2\sqrt{3}-3}{(18\pi^4)^{1/3}} c^2 \mu^2 r_s + \frac{2(9-4\sqrt{3})}{81\pi^2} c^4 \mu^4 r_s^3 + \text{termes exponentiels}, \quad (5.8)$$

qui est aussi de forme différente de celle du développement obtenu pour un système fini (5.3).

Ainsi, les énergies d'échange de courte portée dans l'approximation LDA appliqué à un système fini ne présentent pas le bon comportement au voisinage de $\mu = 0$. Il n'y a aucune raison qu'il en soit autrement pour l'énergie de corrélation.

5.3 Développements des fonctionnelles de courte portée dans la limite $\mu \rightarrow \infty$

Dans la limite $\mu \rightarrow \infty$, la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée s'annule, $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu \rightarrow \infty} = 0$. Le développement asymptotique de $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}$ quand $\mu \rightarrow \infty$ nous donne la forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation associée à une interaction de très courte portée.

Nous donnons ici les développements asymptotiques des énergies d'échange et de corrélation de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$. Ces développements, détaillés dans l'annexe D, s'appliquent aussi au gaz homogène d'électrons. À l'aide de ces développements, nous pourrions alors discuter de la pertinence de l'approximation locale pour les fonctionnelles de courte portée en prenant l'exemple simple de l'atome d'hélium.

5.3.1 Énergie d'échange de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$

L'énergie d'échange de courte portée admet le développement asymptotique suivant quand $\mu \rightarrow \infty$ (voir le paragraphe D.3)

$$E_x^{\text{sr},\mu} = 2\sqrt{\pi} \sum_{n=0}^m \frac{A_{2n}}{(2n)!(2n+2)\mu^{2n+2}} \int n_{2,x}^{(2n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^{2m+3}}\right), \quad (5.9)$$

où les coefficients A_n ont été définis dans l'annexe D et $n_{2,x}^{(2n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ désigne la densité de paires d'échange à la coalescence (*on-top*) et ses dérivées (en moyenne sphérique par rapport à \mathbf{r}_{12}). Nous allons donner une expression explicite des deux premiers termes de ce développement. La densité de paires d'échange à la coalescence est

$$n_{2,x}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = - \sum_{\sigma} n_{\sigma}^2(\mathbf{r}), \quad (5.10)$$

où la sommation porte sur les deux états de la projection du spin $\sigma = \alpha, \beta$ et $n_{\sigma}(\mathbf{r})$ sont les densités de spin; sa dérivée seconde est donnée par [2]

$$n_{2,x}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\frac{1}{3} \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\mathbf{r}) \left(\nabla^2 n_{\sigma}(\mathbf{r}) - 4\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \frac{|\nabla n_{\sigma}(\mathbf{r})|^2}{n_{\sigma}(\mathbf{r})} \right), \quad (5.11)$$

où $\tau_{\sigma}(\mathbf{r})$ sont les densités d'énergie cinétique KS résolues en spin et qui s'expriment en fonction des spin-orbitales KS $\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ par

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\nabla \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (5.12)$$

où N_{σ} est le nombre d'électrons de spin σ . Le laplacien dans l'équation (5.11) peut être éliminé par intégration par parties

$$\int n_{\sigma}(\mathbf{r}) \nabla^2 n_{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \int |\nabla n_{\sigma}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \quad (5.13)$$

ce qui conduit aux premiers termes du développement de l'énergie d'échange de courte portée

$$E_x^{\text{sr},\mu} = -\frac{\sqrt{\pi}A_0}{\mu^2} \sum_{\sigma} \int n_{\sigma}(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r} + \frac{\sqrt{\pi}A_2}{4\mu^4} \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \int n_{\sigma}(\mathbf{r}) \left(\frac{|\nabla n_{\sigma}(\mathbf{r})|^2}{2n_{\sigma}(\mathbf{r})} + 4\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} + \dots, \quad (5.14)$$

avec $A_{0,\text{erf}} = A_{0,\text{erfgau}} = \sqrt{\pi}/2$, $A_{2,\text{erf}} = 3\sqrt{\pi}/4$ et $A_{2,\text{erfgau}} = A_{2,\text{erf}}(1 + 36\sqrt{3})/c^4$. Dans le cas de l'interaction erf, ce résultat a déjà été mentionné dans la littérature [3]. Dans le cas de systèmes sans polarisation de spin, l'équation (5.14) devient

$$E_x^{\text{sr},\mu} = -\frac{\sqrt{\pi}A_0}{\mu^2} \frac{1}{2} \int n(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r} + \frac{\sqrt{\pi}A_2}{4\mu^4} \frac{1}{6} \int n(\mathbf{r}) \left(\frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{2n(\mathbf{r})} + 4\tau(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} + \dots \quad (5.15)$$

L'équation (5.14) ou (5.15) montre que le premier terme du développement de l'énergie d'échange de courte portée quand $\mu \rightarrow \infty$ est exactement une fonctionnelle locale de la densité (ou, en général, une fonctionnelle des densités de spin). L'approximation LDA devient donc exacte dans cette limite. Une autre façon d'obtenir ce résultat est d'effectuer une décomposition en vecteur d'onde de l'énergie d'échange KS et d'étudier la limite des courtes longueurs d'onde [4]. Le terme suivant dans le développement (5.15) faisant intervenir le gradient de la densité $|\nabla n|$ et la densité d'énergie cinétique τ est du type meta-GGA. Les termes suivants d'ordres supérieurs font intervenir des quantités construites à partir des dérivées d'ordres supérieurs des orbitales KS. Il faut noter que, au lieu d'utiliser des quantités résolues en spin, il est tout à fait équivalent de n'utiliser que la densité de paires d'échange à la coalescence et ses dérivées successives.

Un développement asymptotique similaire peut être obtenu pour l'énergie de Hartree de courte portée (voir le paragraphe D.2)

$$E_H^{\text{sr},\mu} = \frac{\sqrt{\pi}A_0}{\mu^2} \int n(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r} - \frac{\sqrt{\pi}A_2}{4\mu^4} \frac{1}{3} \int |\nabla n(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \dots \quad (5.16)$$

En comparant les équations (5.14) et (5.16), il apparaît que, pour un système à un seul électron ($n_\alpha = n$, $n_\beta = 0$, $\tau_\alpha = \tau_W = |\nabla n|^2/(8n)$, $\tau_\beta = 0$), l'énergie de Hartree et d'échange se compensent exactement à chaque ordre. Comme le premier terme (en μ^{-2}) du développement asymptotique de l'énergie d'échange est une fonctionnelle locale de la densité, cette compensation est exactement maintenue dans l'approximation locale. Il n'y a donc pas d'erreur de *self-interaction* dans l'approximation LDA pour ce premier terme. Concernant le terme suivant du développement (en μ^{-4}), la correction de l'erreur de *self-interaction* requière l'utilisation d'une approximation de type meta-GGA dépendant explicitement de $|\nabla n_\sigma|$ et τ_σ .

Dans la méthode de KS, il a été fréquemment argumenté que les approximations (semi)locales de la fonctionnelle d'échange peuvent parfois simuler des effets de corrélation de quasi-dégénérescence (voir par exemple la référence [5]). Il est clair d'après la discussion précédente que, dans le cas des fonctionnelles d'échange de courte portée, les approximations (semi)locales deviennent exactes dans la limite $\mu \rightarrow \infty$ et cette simulation fortuite des effets de corrélation de quasi-dégénérescence disparaît.

5.3.2 Énergie de corrélation de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$

Le développement asymptotique de l'énergie de corrélation de courte portée quand $\mu \rightarrow \infty$ s'écrit de manière approchée (voir le paragraphe D.4)

$$\bar{E}_c^{\text{sr},\mu} \approx \frac{\sqrt{\pi}A_0}{\mu^2} \int n_{2,c}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{2\sqrt{\pi}A_1}{3\mu^3} \int n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots, \quad (5.17)$$

où $n_{2,c}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ et $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ sont les densités de paires coalescentes de corrélation et totale, le coefficient A_0 est donné après l'équation (5.14), $A_{1,\text{erf}} = 1$ et $A_{1,\text{erfgau}} = 28/c^3$. Le premier terme de l'équation (5.17) est exact mais le second n'est qu'une estimation.

Ce résultat montre que, aux grandes valeurs de μ , l'énergie de corrélation de courte portée devient exactement une fonctionnelle locale de $n_{2,c}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$. Ceci met l'accent sur l'importance de cette quantité dans la construction d'approximations. Ceci est dans la même ligne de pensée qu'un certain nombre de travaux antérieurs [6–8] relevant l'utilité d'inclure explicitement la densité de paires coalescentes dans les approximations pour les fonctionnelles de la densité.

5.3.3 Énergie d'échange de courte portée du gaz homogène d'électrons pour $\mu \rightarrow \infty$

Le développement asymptotique pour $\mu \rightarrow \infty$ de l'énergie d'échange de courte portée par particule du gaz homogène d'électrons est de la même forme que celui d'un système fini [équation (5.9)]

$$\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s) = 2\sqrt{\pi} \sum_{n=0}^m \frac{A_{2n}}{(2n)!(2n+2)\mu^{2n+2}} n g_{x,\text{unif}}^{(2n)}(r_s) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^{2m+3}}\right), \quad (5.18)$$

où $g_{x,\text{unif}}^{(2n)}(r_s)$ désigne les dérivées successives en $r_{12} = 0$ de la fonction de distribution de paires d'échange du gaz homogène d'électrons [9]

$$g_{x,\text{unif}}(r_s, r_{12}) = 1 - \frac{9}{2} \left(\frac{\sin(k_F r_{12}) - k_F r_{12} \cos(k_F r_{12})}{k_F^3 r_{12}^3} \right)^2, \quad (5.19)$$

avec $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$. Par exemple, les deux premiers termes du développement (5.18) s'écrivent

$$\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s) = -\frac{\sqrt{\pi} A_0}{\mu^2} \frac{n}{2} + \frac{\sqrt{\pi} A_2}{4\mu^4} \frac{(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}}{5} + \dots, \quad (5.20)$$

comme il est par ailleurs possible de le vérifier à partir des expressions analytiques de l'annexe F.

5.3.4 Énergie de corrélation de courte portée du gaz homogène d'électrons pour $\mu \rightarrow \infty$

Parallèlement à l'équation (5.17), le développement asymptotique pour $\mu \rightarrow \infty$ de l'énergie de corrélation de courte portée par particule du gaz homogène d'électrons s'écrit approximativement

$$\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s) \approx \frac{\sqrt{\pi} A_0}{\mu^2} n g_{c,\text{unif}}^{(0)}(r_s) + \frac{2\sqrt{\pi} A_1}{3\mu^3} n g_{xc,\text{unif}}^{(0)}(r_s) + \dots, \quad (5.21)$$

où $g_{c,\text{unif}}^{(0)}(r_s) = g_{xc,\text{unif}}^{(0)}(r_s) - 1/2$ et $g_{xc,\text{unif}}^{(0)}(r_s)$ est la fonction de distribution de paires coalescentes du gaz homogène d'électrons pour laquelle Burke, Perdew et Ernzerhof ont proposé la paramétrisation [10]

$$g_{xc,\text{unif}}^{(0)}(r_s) = D \left((\gamma + r_s)^{3/2} + \beta \right) e^{-A\sqrt{\gamma+r_s}}, \quad (5.22)$$

avec $D = 32/(3\pi)$, $A = 3.2581$, $\beta = 163.44$ et $\gamma = 4.7125$.

5.3.5 Approximation locale pour $\mu \rightarrow \infty$

L'étude des développements asymptotiques pour $\mu \rightarrow \infty$ permettent d'analyser l'approximation locale dans la limite d'une interaction de courte portée. Nous allons ainsi montrer que les premiers termes des développements asymptotiques des énergies d'échange et de corrélation sont bien approchés en LDA.

Le développement LDA de l'énergie d'échange de courte portée, obtenu à partir de l'équation (5.20), est comparé au développement exact (5.15) dans le cas de l'atome d'hélium pour les interactions erf et erfgau dans la figure 5.1. Dans ces expressions, une densité précise calculée au niveau MRCISD est utilisée (voir l'annexe B). L'approximation LDA associée à ces interactions modifiées évaluée avec la même densité est aussi indiquée, ainsi qu'un calcul précis de l'énergie d'échange le long de la connexion adiabatique (voir l'annexe B). Le développement LDA est exact pour le premier terme et très proche du développement exact avec les deux premiers termes. En conséquence, dans le domaine de validité de ce développement (ici pour $\mu \gtrsim 2$

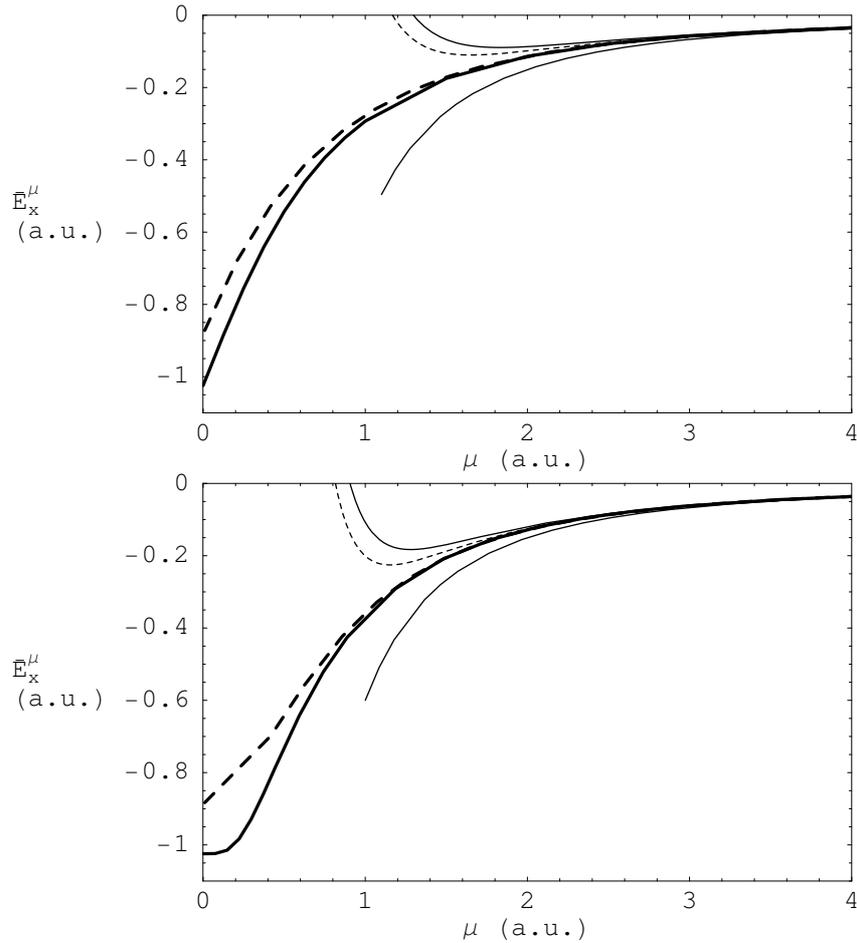


FIG. 5.1: Énergie d'échange de courte de portée $E_x^{\text{sr},\mu}$ de l'atome d'hélium le long des connexions adiabatiques erf (haut) et erf-gau (bas) : calcul précis (courbe pleine épaisse), LDA (courbe pointillée épaisse), développement asymptotique exact pour $\mu \rightarrow \infty$ [équation (5.15)] tronqué après le premier terme (courbe pleine inférieure) et après les deux premiers termes (courbe pleine supérieure) et développement asymptotique de fonctionnelle LDA tronqué après les deux premiers termes (courbe pointillée), le premier terme étant exact.

a.u.), l'approximation LDA est elle-même très précise. Le succès de l'approximation LDA aux grandes valeurs de μ est dû à l'exactitude de la densité de paires d'échange à la coalescence et à la bonne transférabilité de ses premières dérivées du gaz homogène d'électrons vers le système inhomogène, du moins en moyenne sur tout le système. Il doit être souligné que le développement de la fonctionnelle LDA jusqu'au terme en μ^{-4} reste même légèrement plus proche de la courbe exacte que le développement exact tronqué au même ordre. Ainsi, l'approximation LDA est déjà relativement précise pour $\mu \gtrsim 1$ a.u. (erreurs de 16 mH pour l'interaction erf et 10 mH pour l'interaction erf-gau) alors qu'atteindre une précision comparable avec le développement exact de l'énergie d'échange nécessiterait la prise en compte d'un grand nombre de termes.

Toujours pour l'atome d'hélium avec les interactions erf et erf-gau, le développement LDA de l'énergie de corrélation de courte portée, obtenu à partir de l'équation (5.21), est comparé au développement (5.17) évalué à partir d'un calcul de $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ au niveau MRCISD dans la figure 5.2. Un calcul précis de l'énergie de corrélation le long des connexions adiabatiques (voir l'annexe B) ainsi que l'approximation LDA sont également indiqués. Comme pour l'énergie d'échange, les premiers termes du développement LDA sont très proches du développement (5.17). Le développement de la fonctionnelle LDA tronqué après les deux premiers termes donne ainsi une bonne

approximation de l'énergie de corrélation exacte dans la région où l'approximation LDA est elle-même précise (de $\mu \approx 2$ a.u. à $\mu \rightarrow \infty$). Nous pouvons déduire de ces résultats que la densité de paires coalescentes $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ est bien transférable du gaz homogène d'électrons à l'atome d'hélium, au moins en moyenne sur tout le système. Cette bonne transférabilité semble assez générale et a déjà été remarquée dans de nombreux systèmes atomiques et moléculaires [8, 10, 11]. Ceci explique en partie le succès de l'approximation LDA pour décrire les interactions de courte portée ($\mu \rightarrow \infty$). Au contraire, à l'autre bout de la connexion adiabatique, proche du système Kohn-Sham ($\mu = 0$), l'approximation LDA transfère de manière incorrecte des effets de corrélations de longue portée du gaz homogène d'électrons et extrapole mal l'énergie de corrélation exacte d'un système fini.

5.4 Relations de transformation d'échelle

La généralisation des relations de transformation d'échelle (*scaling*) habituelles aux fonctionnelles associées aux interactions modifiées erf et erfau est basée uniquement sur la forme commune de l'interaction électronique de longue portée, $w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r) = f(\mu r)/r$, et est donc identique pour les deux interactions.

5.4.1 Relations de transformation d'échelle pour les fonctionnelles de Hartree et d'échange

Rappelons que, sous une transformation d'échelle uniforme des coordonnées électroniques d'un facteur $\gamma > 0$, la fonction d'onde d'un système à N électrons $\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$ se transforme selon (voir par exemple la référence [12])

$$\Psi_\gamma(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \gamma^{3N/2} \Psi(\gamma \mathbf{r}_1 \dots \gamma \mathbf{r}_N), \quad (5.23)$$

et la fonction d'onde transformée Ψ_γ donne alors la densité transformée n_γ

$$n_\gamma(\mathbf{r}) = \gamma^3 n(\gamma \mathbf{r}). \quad (5.24)$$

Le déterminant KS associé à la densité n après transformation d'échelle sur les coordonnées est identique au déterminant KS associé à la densité transformée n_γ

$$\Phi_\gamma[n] = \Phi[n_\gamma], \quad (5.25)$$

ce qui conduit à la relation de transformation d'échelle de l'énergie cinétique KS

$$T_s[n_\gamma] = \gamma^2 T_s[n]. \quad (5.26)$$

En utilisant par ailleurs la transformation de l'énergie d'interaction électronique

$$\langle \Phi_\gamma | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu\gamma} | \Phi_\gamma \rangle = \gamma \langle \Phi | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Phi \rangle, \quad (5.27)$$

provenant directement de la forme commune des interactions modifiées, nous trouvons que les fonctionnelles de Hartree et d'échange de longue portée se transforment selon

$$E_{\text{H}}^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] = \gamma E_{\text{H}}^{\text{lr},\mu}[n], \quad (5.28)$$

$$E_x^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] = \gamma E_x^{\text{lr},\mu}[n]. \quad (5.29)$$

L'énergie d'échange de courte portée satisfait bien sûr la même relation de transformation d'échelle

$$E_x^{\text{sr},\mu\gamma}[n_\gamma] = \gamma E_x^{\text{sr},\mu}[n]. \quad (5.30)$$

qui exprime le fait que la connaissance de l'énergie d'échange pour une densité n et pour un paramètre d'interaction μ est équivalente à la connaissance de l'énergie d'échange pour une densité n_γ et pour un paramètre d'interaction $\mu\gamma$.

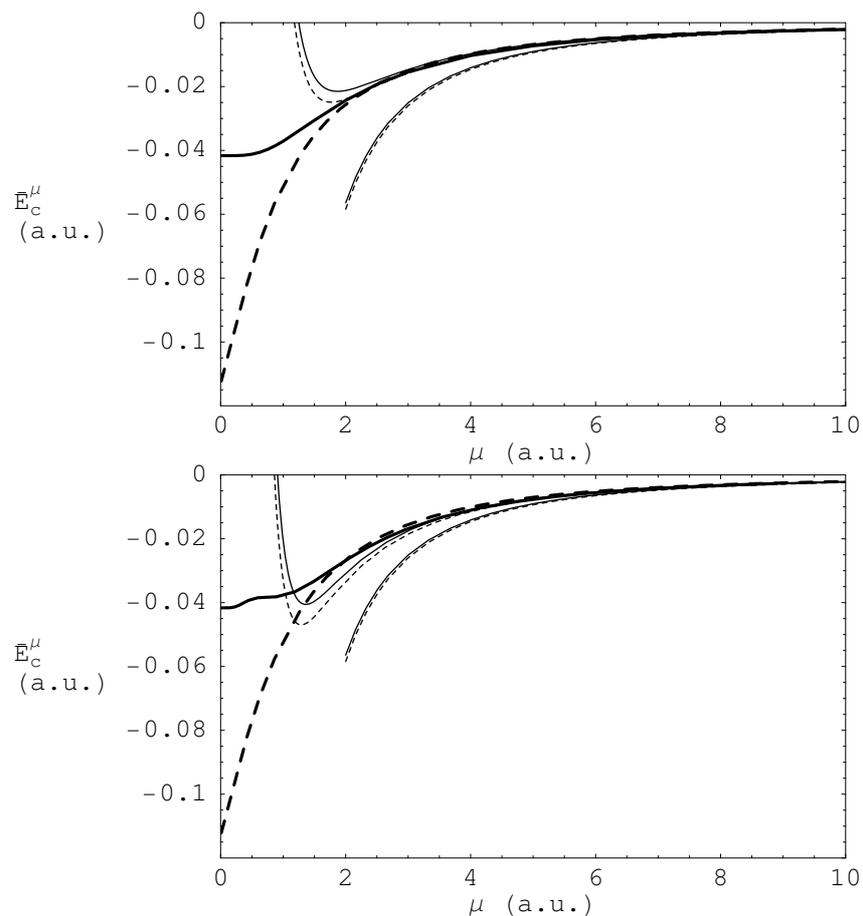


FIG. 5.2: Énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{st,\mu}$ de l'atome d'hélium le long des connexions adiabatiques erf (haut) et erf-gau (bas) : calcul précis (courbe pleine épaisse), LDA (courbe pointillée épaisse), développement asymptotique pour $\mu \rightarrow \infty$ [équation (5.17)] tronqué après le premier terme (courbe pleine inférieure) et après les deux premiers termes (courbe pleine supérieure) et développement asymptotique en LDA tronqué après le premier terme (courbe pointillée inférieure) et après les deux premiers termes (courbe pointillée supérieure).

5.4.2 Inégalités de transformation d'échelle pour la fonctionnelle de corrélation de longue portée

Les fonctionnelles de corrélation de longue portée et courte portée ne satisfont pas à la même relation simple de transformation d'échelle des fonctionnelles de Hartree et d'échange, puisqu'en général la fonction d'onde d'un système en interaction associée à la densité n après transformation d'échelle des coordonnées n'est pas égale à la fonction d'onde associée à la densité transformée n_γ

$$\Psi_\gamma[n] \neq \Psi[n_\gamma]. \quad (5.31)$$

Néanmoins, des inégalités de transformation d'échelle peuvent être démontrées pour la fonctionnelle de corrélation de longue portée. En effet, d'après le principe variationnel,

$$\begin{aligned} T^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] + W_{ee}^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] &= \langle \Psi^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu\gamma} | \Psi^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] \rangle \\ &\leq \langle \Psi_\gamma^{\text{lr},\mu}[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu\gamma} | \Psi_\gamma^{\text{lr},\mu}[n] \rangle \\ &= \gamma^2 T^{\text{lr},\mu}[n] + \gamma W_{ee}^{\text{lr},\mu}[n], \end{aligned} \quad (5.32)$$

et

$$\begin{aligned} \gamma^2 T^{\text{lr},\mu}[n] + \gamma^2 W_{ee}^{\text{lr},\mu}[n] &= \langle \Psi_\gamma^{\text{lr},\mu}[n] | \hat{T} + \gamma \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu\gamma} | \Psi_\gamma^{\text{lr},\mu}[n] \rangle \\ &\leq \langle \Psi^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] | \hat{T} + \gamma \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu\gamma} | \Psi^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] \rangle \\ &= T^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] + \gamma W_{ee}^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma], \end{aligned} \quad (5.33)$$

puisque $\Psi^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma]$ et $\Psi_\gamma^{\text{lr},\mu}[n]$ donnent la même densité n_γ . En combinant les équations (5.32) et (5.33), nous arrivons aux inégalités suivantes pour l'énergie d'interaction électronique

$$W_{ee}^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] \leq \gamma W_{ee}^{\text{lr},\mu}[n], \gamma < 1, \quad (5.34)$$

$$W_{ee}^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] \geq \gamma W_{ee}^{\text{lr},\mu}[n], \gamma > 1, \quad (5.35)$$

et pour l'énergie cinétique

$$T^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] \geq \gamma^2 T^{\text{lr},\mu}[n], \gamma < 1, \quad (5.36)$$

$$T^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] \leq \gamma^2 T^{\text{lr},\mu}[n], \gamma > 1. \quad (5.37)$$

Bien sûr, en utilisant l'équation (5.26), la contribution de corrélation à l'énergie cinétique $T_c^{\text{lr},\mu}$ satisfait aux mêmes inégalités. Finalement, en décomposant chaque terme de l'équation (5.32) en T_s , $T_c^{\text{lr},\mu}$, $E_H^{\text{lr},\mu}$, $E_x^{\text{lr},\mu}$ et $E_c^{\text{lr},\mu}$, et en utilisant les relations (5.26), (5.28), (5.29) et l'inégalité sur $T_c^{\text{lr},\mu}$ avec $\gamma < 1$, nous obtenons l'inégalité suivante pour la fonctionnelle de corrélation de longue portée

$$E_c^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] \leq \gamma E_c^{\text{lr},\mu}[n], \gamma < 1. \quad (5.38)$$

Le même travail sur l'équation (5.33) conduit à

$$E_c^{\text{lr},\mu\gamma}[n_\gamma] \geq \gamma E_c^{\text{lr},\mu}[n], \gamma > 1. \quad (5.39)$$

5.4.3 Relations de transformation d'échelle pour les fonctionnelles de corrélation

Une relation d'égalité de transformation d'échelle peut quand même être obtenue pour les fonctionnelles de corrélation de longue portée et de courte portée en combinant la connexion adiabatique linéaire avec la connexion adiabatique erf ou erfau.

Nous désignons par $\Psi^{\text{lr},\mu,\lambda}$ la fonction d'onde de l'état fondamental le long d'une double connexion adiabatique. Le premier indice en exposant, μ , réfère à la connexion adiabatique

erf ou erfgau et le deuxième indice, λ , à la connexion adiabatique linéaire. Par définition, $\Psi^{\text{lr},\mu,\lambda}[n]$ est la fonction d'onde minimisant $\langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi \rangle$ et donnant la densité n . La fonction d'onde après transformation d'échelle $\Psi_{\gamma}^{\text{lr},\mu,\lambda}[n]$ minimise $\langle \Psi | \frac{1}{\gamma^2} \hat{T} + \frac{\lambda}{\gamma} \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu\gamma} | \Psi \rangle$, puisque $\langle \Psi_{\gamma}^{\text{lr},\mu,\lambda} | \frac{1}{\gamma^2} \hat{T} + \frac{\lambda}{\gamma} \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu\gamma} | \Psi_{\gamma}^{\text{lr},\mu,\lambda} \rangle = \langle \Psi^{\text{lr},\mu,\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi^{\text{lr},\mu,\lambda} \rangle$ et donne la densité n_{γ} . En conséquence, en effectuant la substitution $\lambda \rightarrow \lambda/\gamma$, $\Psi_{\gamma}^{\text{lr},\mu,\lambda/\gamma}[n]$ minimise $\frac{1}{\gamma^2} \langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu\gamma} | \Psi \rangle$ et donne la densité n_{γ} . Nous concluons donc que

$$\Psi^{\text{lr},\mu\gamma,\lambda}[n_{\gamma}] = \Psi_{\gamma}^{\text{lr},\mu,\lambda/\gamma}[n]. \quad (5.40)$$

En appliquant cette relation avec $\lambda = 1$ à la fonction d'onde du système en interaction et au déterminant KS, nous arrivons à la relation de transformation d'échelle suivante pour la fonctionnelle universelle de longue portée et la fonctionnelle de corrélation de longue portée

$$F^{\text{lr},\mu\gamma}[n_{\gamma}] = \gamma^2 F^{\text{lr},\mu,1/\gamma}[n], \quad (5.41)$$

$$E_c^{\text{lr},\mu\gamma}[n_{\gamma}] = \gamma^2 E_c^{\text{lr},\mu,1/\gamma}[n]. \quad (5.42)$$

Bien sûr, cette relation est également valable pour la fonctionnelle de corrélation de courte portée

$$\bar{E}_c^{\text{sr},\mu\gamma}[n_{\gamma}] = \gamma^2 \bar{E}_c^{\text{sr},\mu,1/\gamma}[n], \quad (5.43)$$

où la fonctionnelle complémentaire $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu,\lambda}[n]$ est définie par

$$\bar{E}_c^{\text{sr},\mu,\lambda}[n] = E_c^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda}[n] - E_c^{\text{lr},\mu,\lambda}[n]. \quad (5.44)$$

La relation (5.43) montre que la connaissance de la fonctionnelle de corrélation pour la densité n , pour un paramètre d'interaction μ avec les interactions erf ou erfgau et pour un paramètre d'interaction linéaire $1/\gamma$ est équivalente à la connaissance de cette fonctionnelle pour une densité n_{γ} et pour un paramètre d'interaction $\mu\gamma$ avec les interactions erf ou erfgau. Pour le cas l'interaction erf, la relation (5.43) a déjà été mentionnée par Yang [1].

5.4.4 Transformation d'échelle uniforme dans la limite des hautes densités

Si le système de Kohn-Sham n'est pas dégénéré, la fonctionnelle de corrélation $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu,\lambda}[n]$ sur la double connexion adiabatique se développe en puissances de λ suivant (théorie de perturbation de Görling-Levy [13])

$$\bar{E}_c^{\text{sr},\mu,\lambda}[n] = \bar{E}_c^{\text{sr},\mu,(0)}[n] + \lambda \bar{E}_c^{\text{sr},\mu,(1)}[n] + \lambda^2 \bar{E}_c^{\text{sr},\mu,(2)}[n] + \lambda^3 \bar{E}_c^{\text{sr},\mu,(3)}[n] + \dots, \quad (5.45)$$

avec $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu,(i)}[n] = (1/i!) (\partial^i \bar{E}_c^{\text{sr},\mu,\lambda}[n] / \partial \lambda^i)_{\lambda=0}$. Comme dans le cas coulombien [14, 15], il est évident que le premier terme de ce développement est toujours nul, $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu,(0)}[n] = 0$ et, par le théorème de Hellmann-Feynman, le terme suivant s'annule également, $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu,(1)}[n] = 0$. Appliquant alors dans ce cas l'équation (5.45) à la relation (5.43) avec $\lambda = 1/\gamma$, nous voyons que la fonctionnelle de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu\gamma}[n_{\gamma}]$ tend vers une valeur finie dans la limite des hautes densités, $\gamma \rightarrow \infty$,

$$\lim_{\gamma \rightarrow \infty} \bar{E}_c^{\text{sr},\mu\gamma}[n_{\gamma}] = \bar{E}_c^{\text{sr},\mu,(2)}[n], \quad (5.46)$$

comme dans le cas coulombien [14, 15]. Notons que cette limite est prise en appliquant également la relation d'échelle au paramètre d'interaction, $\mu \rightarrow \mu\gamma$. En effet, pour conserver le caractère de courte portée de la fonctionnelle, la portée de l'interaction doit être réduite « à la même vitesse » que la densité est contractée. Si μ n'est pas transformé, la limite $\gamma \rightarrow \infty$ redonne simplement l'énergie de corrélation coulombienne au deuxième ordre de la théorie de perturbation de Görling-Levy : $\lim_{\gamma \rightarrow \infty} \bar{E}_c^{\text{sr},\mu}[n_{\gamma}] = E_c^{(2)}[n]$.

En cas de dégénérescence du système de KS, la relation (5.46) n'est généralement plus valable. L'énergie de corrélation peut dans ce cas diverger linéairement en γ .

5.4.5 Relations de transformation d'échelle en LDA

Dans le gaz homogène d'électrons, la transformation d'échelle de la densité s'écrit simplement $n \rightarrow \gamma^3 n$, ou en terme du rayon de Wigner-Seitz, $r_s \rightarrow r_s/\gamma$. Les relations de transformation d'échelle (5.30) et (5.43) sont valables pour les énergies d'échange et de corrélation de courte portée par particule du gaz homogène d'électrons. Elles s'écrivent

$$\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s) = \frac{1}{\gamma} \varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu\gamma}(r_s/\gamma), \quad (5.47)$$

et

$$\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s) = \frac{1}{\gamma^2} \bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu\gamma,\gamma}(r_s/\gamma). \quad (5.48)$$

Il est d'ailleurs aisé de vérifier l'équation (5.47) explicitement sur les expressions analytiques de l'énergie d'échange par particule pour les interactions erf et erfgau de l'annexe F. L'approximation LDA satisfait donc bien les deux relations de transformation d'échelle (5.30) et (5.43), comme dans le cas coulombien.

La limite des hautes densités révèle au contraire une distinction importante par rapport au cas coulombien. Rappelons d'abord que dans cette limite, $\gamma \rightarrow \infty$, l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons coulombien diverge de manière logarithmique [16]

$$\varepsilon_{c,\text{unif}}(r_s/\gamma) = A \ln(r_s/\gamma) + \dots, \quad (5.49)$$

avec $A = (1 - \ln 2)/\pi^2$. Par contraste, l'énergie de corrélation de courte portée du gaz homogène d'électrons tend, dans cette limite, vers une valeur finie pour $\mu \neq 0$. Le développement asymptotique de cette limite peut être déterminé en injectant dans le développement pour $\mu \rightarrow \infty$ de l'énergie de corrélation de courte portée [équation (5.21)] le développement de $g_{xc,\text{unif}}^{(0)}(r_s)$ lorsque $r_s \rightarrow 0$ [17]

$$g_{xc,\text{unif}}^{(0)}(r_s) = \frac{1}{2} - ar_s + \dots, \quad (5.50)$$

où $a = (9\pi/4)^{-1/3}(\pi^2 + 6 \ln 2 - 3)/(5\pi)$, ce qui conduit à

$$\lim_{\gamma \rightarrow \infty} \bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu\gamma}(r_s/\gamma) \approx \frac{-3aA_0}{4\sqrt{\pi}r_s^2\mu^2} + \frac{A_1}{4\sqrt{\pi}r_s^3\mu^3} + \dots \quad (5.51)$$

Évidemment, si dans l'équation (5.51) la transformation d'échelle n'était pas appliquée au paramètre d'interaction, $\mu \rightarrow \mu\gamma$, nous retrouverions la divergence logarithmique coulombienne.

5.4.6 Limite $Z \rightarrow \infty$ d'une série isoélectronique atomique

Une application concrète de la limite des hautes densités sous transformation d'échelle uniforme se trouve dans la limite à charge nucléaire infinie, $Z \rightarrow \infty$, des séries isoélectroniques atomiques. En effet, puisque en augmentant Z un ion atomique devient de plus en plus hydrogénoïde et puisque la variation de Z dans un système hydrogénoïde a le même effet qu'une transformation d'échelle uniforme de la densité, la limite $Z \rightarrow \infty$ est équivalente à la limite $\gamma \rightarrow \infty$ (voir par exemple la référence [18]).

Ainsi, la relation d'échelle (5.30) pour l'énergie d'échange de courte portée se traduit dans une série isoélectronique atomique par la limite

$$\lim_{Z \rightarrow \infty} \frac{E_x^{\text{sr},\mu Z}[n_Z]}{Z} = E_x^{\text{sr},\mu}[n_{Z=1}^{\text{H}}], \quad (5.52)$$

où n_Z est la densité de l'élément de charge nucléaire Z de la série et $n_{Z=1}^{\text{H}} = (N/\pi)e^{-2r}$ est la densité de l'atome hydrogénoïde (sans interaction) à N électrons. L'énergie d'échange de courte portée $E_x^{\text{sr},\mu Z}[n]$ croît donc linéairement avec Z dans la limite $Z \rightarrow \infty$.

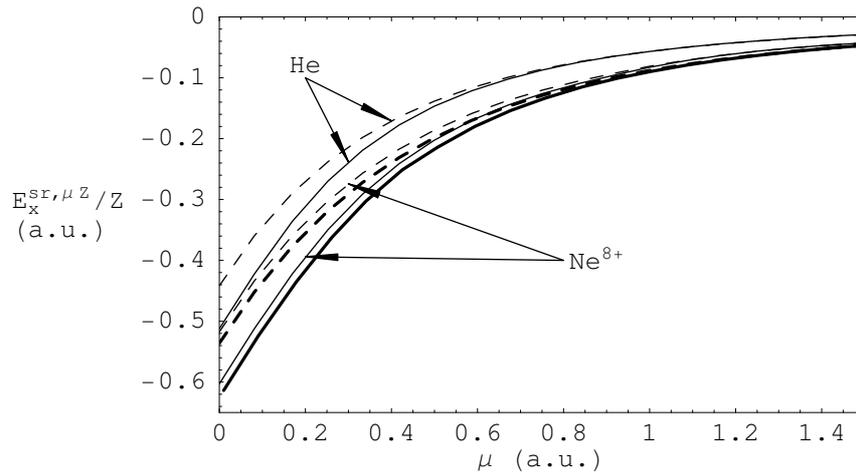


FIG. 5.3: Énergie d'échange de courte portée réduite $E_x^{sr, \mu Z} / Z$ calculée de manière précise (courbes pleines) et dans l'approximation LDA (courbes tiretées) dans la série isoélectronique de l'hélium : He et Ne^{8+} (courbes fines), et limite $Z \rightarrow \infty$ (courbes épaisses).

La figure 5.3 représente l'énergie d'échange de courte portée réduite $E_x^{sr, \mu Z} [n_Z] / Z$ en fonction de μ pour deux éléments de la série de l'hélium, calculée de manière précise et dans l'approximation locale. La valeur limite $E_x^{sr, \mu} [n_{Z=1}^H]$ est également indiquée. Dans cette série, la limite $Z \rightarrow \infty$ est pratiquement atteinte dès $Z = 10$ (Ne^{8+}). Nous observons que la précision de l'approximation LDA sur l'énergie d'échange de courte portée réduite reste essentiellement identique dans la série.

Concernant l'énergie de corrélation de courte portée, l'équation (5.46) se traduit par la limite $Z \rightarrow \infty$

$$\lim_{Z \rightarrow \infty} \bar{E}_c^{sr, \mu Z} [n_Z] = \bar{E}_c^{sr, \mu, (2)} [n_{Z=1}^H], \quad (5.53)$$

valable pour une série isoélectronique atomique ne présentant pas de dégénérescences dans la limite $Z \rightarrow \infty$.

La figure 5.4 représente l'énergie de corrélation de courte portée en fonction de μ pour deux éléments de la série de l'hélium, qui est non dégénérée, calculée de manière précise et dans l'approximation locale. Les premiers termes du développement asymptotique par rapport à μ de la limite $Z \rightarrow \infty$ en LDA [équation (5.51)] sont également indiqués. Nous n'avons pas calculé la limite $Z \rightarrow \infty$ exacte, mais nous pouvons néanmoins anticiper qu'elle se positionne proche de la courbe de Ne^{8+} , comme dans le cas de l'échange. Par ailleurs, nous prévoyons que la limite $Z \rightarrow \infty$ en LDA sera proche de la courbe LDA pour Ne^{8+} aux grandes valeurs de μ . Le développement asymptotique de l'équation (5.51) incluant les deux premiers termes étant très proche de la courbe LDA pour Ne^{8+} à partir de $\mu \gtrsim 1.5$ a.u., il devrait être également, dans le même domaine de μ , une bonne approximation à la limite LDA quand $Z \rightarrow \infty$. La figure illustre le fait que, à chaque valeur de μ , l'énergie de corrélation de courte portée exacte tend rapidement vers une constante lorsque Z augmente dans la série. Par contraste, l'énergie de corrélation LDA à $\mu = 0$ croît rapidement (en valeur absolue), ce qui est une manifestation de la divergence logarithmique de l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons coulombien dans la limite des hautes densités [équation (5.49)]. Au contraire, aux grandes valeurs de μ , l'approximation LDA ne diverge plus lorsque Z augmente mais sature suivant l'équation (5.51) en restant proche de l'énergie de corrélation précise. Contrairement au cas coulombien et à condition d'appliquer la transformation $\mu \rightarrow \mu Z$, l'énergie de corrélation de courte portée LDA ne se dégrade donc pas dans la série isoélectronique.

L'énergie de corrélation de courte portée pour deux éléments de la série isoélectronique du béryllium, qui est dégénérée, est tracée en fonction de μ dans la figure 5.5. Dans cette série, à

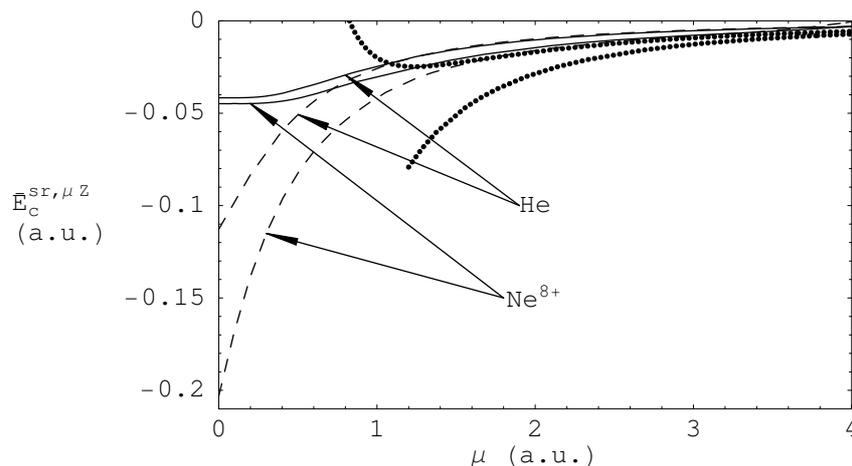


FIG. 5.4: Énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr, \mu Z}$ calculée de manière précise (courbes pleines) et dans l'approximation LDA (courbes tiretées) dans la série isoélectronique de l'hélium, He et Ne^{8+} (courbes fines). Le développement asymptotique de la limite $Z \rightarrow \infty$ en LDA [équation (5.51)] incluant le premier terme (courbe pointillée inférieure) ou les deux premiers termes (courbe pointillée supérieure) est également indiqué.

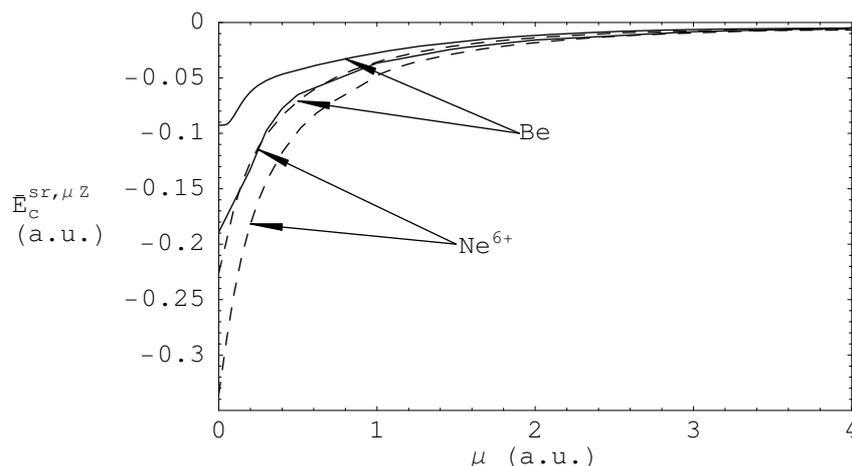


FIG. 5.5: Énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr, \mu Z}$ calculée de manière précise (courbes pleines) et dans l'approximation LDA (courbes tiretées) dans la série isoélectronique du béryllium : Be et Ne^{6+} .

$\mu = 0$, l'énergie de corrélation croît rapidement de façon linéaire en Z alors que l'approximation LDA ne croît que de manière logarithmique. Aux grandes valeurs de μ , l'approximation LDA ne diverge plus et la figure 5.5 suggère que l'énergie de corrélation de courte portée tend à saturer aussi dans cette série lorsque Z augmente.

5.5 Théorème du viriel

Le théorème du viriel associé aux interactions modifiées peut être démontré à partir des relations de transformation d'échelle des composantes de l'énergie électronique. Il prend la même forme pour les interactions erf et erfau.

En effectuant une transformation d'échelle dans la fonction d'onde de l'état fondamental $\Psi^{lr, \mu}$ de l'hamiltonien en interaction partielle [équation (3.10)] et en utilisant la stationnarité de

la fonction d'onde par rapport au facteur d'échelle γ , nous obtenons

$$\left(\frac{d}{d\gamma} \langle \Psi_\gamma^{\text{lr},\mu} | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}^{\text{sr},\mu} | \Psi_\gamma^{\text{lr},\mu} \rangle \right)_{\gamma=1} = 0. \quad (5.54)$$

L'énergie d'interaction pour les interactions erf et erfgau se transforme suivant

$$\langle \Psi_\gamma^{\text{lr},\mu} | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi_\gamma^{\text{lr},\mu} \rangle = \gamma \langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \hat{W}_{ee}^{\mu/\gamma} | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle, \quad (5.55)$$

ce qui conduit à

$$2 \langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \hat{T} | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle + \langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle - \mu \langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \frac{\partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu}}{\partial \mu} | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle = \int \langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \hat{n}(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle d\mathbf{r}. \quad (5.56)$$

D'après le théorème d'Hellmann-Feynman, $\partial F^{\text{lr},\mu} / \partial \mu = \langle \Psi^{\text{lr},\mu} | \partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} / \partial \mu | \Psi^{\text{lr},\mu} \rangle$, et donc

$$2T^{\text{lr},\mu} + W_{ee}^{\text{lr},\mu} - \mu \frac{\partial F^{\text{lr},\mu}}{\partial \mu} = \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5.57)$$

En décomposant le membre de gauche de cette dernière équation en T_s et $E_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\mu}$ et en utilisant le théorème du viriel pour le système KS

$$2T_s = \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.58)$$

où $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ est le potentiel KS, nous arrivons à

$$T_c^{\text{lr},\mu} + E_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\mu} - \mu \frac{\partial E_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\mu}}{\partial \mu} = - \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla (v_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}) - v_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (5.59)$$

où $v_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}) = \delta E_{\text{Hxc}} / \delta n(\mathbf{r})$ est la partie de Hartree, d'échange et de corrélation du potentiel KS et $v_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) = \delta \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu} / \delta n(\mathbf{r})$ est la partie de Hartree, d'échange et de corrélation du potentiel $v^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})$. Il est possible d'éliminer les contributions de Hartree (voir l'annexe E) ce qui conduit à

$$T_c^{\text{lr},\mu} + E_{xc}^{\text{lr},\mu} - \mu \frac{\partial E_{xc}^{\text{lr},\mu}}{\partial \mu} = - \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla (v_{xc}(\mathbf{r}) - v_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (5.60)$$

ou, pour les quantités complémentaires,

$$\bar{T}_c^{\text{sr},\mu} + \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu} - \mu \frac{\partial \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu} = - \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.61)$$

faisant intervenir l'énergie cinétique de corrélation complémentaire $\bar{T}_c^{\text{sr},\mu} = T_c - T_c^{\text{lr},\mu}$. L'équation (5.60) établit un lien intéressant entre la fonctionnelle d'échange-corrélation, sa dérivée par rapport à μ et les quantités monoélectroniques $\bar{T}_c^{\text{sr},\mu}$ et $v_{xc}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})$ le long de la connexion adiabatique.

Il est également possible de séparer les contributions d'échange et de corrélation (voir l'annexe E)

$$E_x^{\text{sr},\mu} - \mu \frac{\partial E_x^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu} = - \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_x^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.62)$$

$$\bar{T}_c^{\text{sr},\mu} + \bar{E}_c^{\text{sr},\mu} - \mu \frac{\partial \bar{E}_c^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu} = - \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_c^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5.63)$$

La dernière relation fournit une façon simple d'extraire $\bar{T}_c^{\text{sr},\mu}$ à partir de $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}$ sans passer par un calcul de T_s . Nous pensons que ce théorème du viriel généralisé peut être utile pour tester et construire des approximations tel que fut le cas dans le cadre de la méthode de KS (voir par exemple les références [19, 20]).

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, des propriétés théoriques des fonctionnelles d'échange et de corrélation de courte portée ont été mises en évidence.

L'étude des développements des fonctionnelles d'échange et de corrélation de courte portée dans les limites $\mu \rightarrow 0$ et $\mu \rightarrow \infty$ a permis de mieux comprendre les échecs et les succès de l'approximation locale. En particulier, il s'avère que le développement pour $\mu \rightarrow 0$ de l'énergie d'échange LDA est de forme différente du développement de l'énergie d'échange exacte d'un système fini, confirmant les manques de l'approximation LDA aux faibles valeurs de μ . Au contraire, les développements asymptotiques de l'énergie d'échange et de corrélation LDA dans la limite $\mu \rightarrow \infty$ sont semblables aux développements exacts. Le premier terme du développement de l'énergie d'échange est exact en LDA, ce qui explique en partie la bonne précision de cette approximation aux grandes valeurs de μ . La qualité de l'approximation LDA surpasse cependant le seul premier terme de son développement. Concernant l'énergie de corrélation, le développement asymptotique pour $\mu \rightarrow \infty$ a montré que l'énergie de corrélation de courte portée est déterminée aux grandes valeurs de μ par la densité de paires coalescentes coulombienne. La bonne précision de la fonctionnelle LDA dans cette limite est alors entièrement due à la bonne transférabilité de cette quantité du gaz homogène d'électrons au système inhomogène considéré. Au delà de leur utilité évidente pour l'extension multidéterminantale de la méthode de KS, ces résultats présentent aussi un intérêt pour la méthode de KS puisqu'ils contribuent à la compréhension de la fonctionnelle d'échange-corrélation coulombienne en terme de portée de l'interaction électronique.

Les relations de transformation d'échelle généralisées aux fonctionnelles de courte portée s'avèrent semblables à celles du cas coulombien, à la différence près que la transformation d'échelle agit maintenant aussi sur le paramètre d'interaction μ . Une distinction essentielle par rapport au cas coulombien est cependant que l'énergie de corrélation de courte portée LDA ne diverge pas sous transformation uniforme dans la limite des hautes densités. Ceci a pour conséquence, en comparaison au cas coulombien, que l'énergie de corrélation de courte portée LDA présente un meilleur comportement vis-à-vis de l'augmentation de la charge nucléaire dans une série isoélectronique atomique non dégénérée.

Enfin, nous avons vu que la fonctionnelle d'échange et de corrélation de courte portée satisfait un théorème du viriel, faisant intervenir en particulier la dérivée de la fonctionnelle par rapport au paramètre d'interaction μ . Ce théorème est mis en oeuvre dans l'annexe H pour le calculs du moment d'ordre deux de la distribution en impulsion du gaz homogène d'électrons avec interaction modifiée. Son utilisation pour des systèmes inhomogènes n'a pas encore été concrétisée.

S'appuyant en partie sur certaines des relations développées dans ce chapitre, des approximations des fonctionnelles d'échange et de corrélation de courte portée dépassant l'approximation locale sont proposées dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] W. Yang, *J. Chem. Phys.* **109**, 10107 (1998).
- [2] A. D. Becke, *Int. J. Quantum. Chem.* **23**, 1915 (1983).
- [3] P. M. W. Gill, R. D. Adamson and J. A. Pople, *Mol. Phys.* **88**, 1005 (1996).
- [4] K. Burke, J. P. Perdew and D. C. Langreth, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1283 (1994).
- [5] O. V. Gritsenko, R. R. T. Schipper and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **107**, 5007 (1997).
- [6] F. Moscardó and E. San-Fabián, *Phys. Rev. A* **44**, 1549 (1991).
- [7] A. D. Becke, A. Savin and H. Stoll, *Theoret. Chim. Acta* **91**, 147 (1995).

- [8] J. P. Perdew, A. Savin and K. Burke, Phys. Rev. A **51**, 4531 (1995).
- [9] A. K. Rajagopal, Adv. Chem. Phys. **41**, 59 (1980).
- [10] K. Burke, J. P. Perdew and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys **109**, 3760 (1998).
- [11] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke and A. Savin, Int. J. Quantum. Chem. **61**, 197 (1997).
- [12] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [13] A. Görling and M. Levy, Phys. Rev. A **50**, 196 (1994).
- [14] M. Levy, Phys. Rev. A **43**, 4637 (1991).
- [15] A. Görling and M. Levy, Phys. Rev. B **47**, 13105 (1993).
- [16] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 364 (1957).
- [17] J. C. Kimball, Phys. Rev. B **14**, 2371 (1976).
- [18] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, J. Tao and E. R. Davidson, Phys. Rev. A **70**, 012502 (2004).
- [19] A. Lembarki, F. Rogemond and H. Chermette, Phys. Rev. A **52**, 3704 (1995).
- [20] K. Burke, J. P. Perdew and M. Levy, Phys. Rev. A **53**, R2915 (1996).

Chapitre 6

Au delà de l'approximation locale pour les fonctionnelles de courte portée

Ce chapitre présente des tentatives, réussies ou non, de constructions d'approximations des fonctionnelles d'échange et de corrélation de courte portée dépassant l'approximation locale. Les approximations développées sont testées sur quelques systèmes atomiques simples.

6.1 Introduction

Si les chapitres précédents ont montré la bonne qualité de l'approximation locale à la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée, $\bar{E}_{xc}^{sf,\mu}[n]$, pour des grandes valeurs du paramètre d'interaction μ , ils ont également souligné la médiocrité de cette approximation dans le domaine des faibles valeurs de ce paramètre.

L'insuffisance de l'approximation LDA limite l'applicabilité de l'extension multidéterminante de la méthode de KS. D'une part, l'erreur importante de l'approximation LDA aux petites valeurs de μ rend critique le choix du paramètre d'interaction optimal. D'autre part, même à la valeur optimale de μ , l'incapacité de l'approximation LDA à décrire correctement les régions de densités différentes d'un système limite la précision de la méthode et son application à des systèmes complexes.

Dans ce chapitre, nous explorons diverses corrections à l'approximation LDA. L'idée simple de l'utilisation d'un paramètre d'interaction effectif dans la fonctionnelle LDA sera d'abord étudiée. Il sera ensuite envisagé de construire des approximations de la fonctionnelle de courte portée en faisant directement usage des fonctionnelles déjà disponibles à $\mu = 0$ dans le cadre de la méthode de KS. La construction explicite de fonctionnelles de courte portée avec corrections de gradient sera également entreprise. Toutes ces approximations restent locales (ou semilocales) dans le sens où elles s'écrivent sous la forme commune

$$\bar{E}_{xc}^{sf,\mu}[n] \approx \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \bar{\epsilon}_{xc}^{sf,\mu}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (6.1)$$

Nous présenterons aussi une tentative de construction d'une fonctionnelle de courte portée non locale.

La construction de ces approximations est pratiquement identique pour les deux interactions erf et erfgau. Les rares différences seront indiquées si nécessaire. La qualité de ces approximations étant globalement similaire pour ces deux interactions, seul le cas de l'interaction erf sera discuté ici. Par ailleurs, nous ne présenterons pas à ce stade des tests systématiques, mais nous

préférons utiliser quelques exemples de systèmes pour lesquels nous disposons de données de référence précises. D'avantage de tests seront réalisés dans le chapitre suivant.

6.2 LDA avec un paramètre d'interaction effectif local

6.2.1 Énergie de corrélation de courte portée

De manière générale, dans un système inhomogène les électrons sont corrélés sur une distance plus courte que dans le gaz homogène d'électrons. Ainsi, dans le contexte de la méthode de KS avec l'approximation LDA, une contribution de longue portée à l'énergie de corrélation est incorrectement transférée du gaz homogène d'électrons au système fini, conduisant à une surestimation de l'énergie de corrélation. Ce point a été compris depuis longtemps et a servi de guide à la construction des premières approximations dépassant l'approximation locale [1, 2].

Dans le contexte de l'extension multidéterminantale de la méthode de KS, l'approximation locale de la fonctionnelle de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}[n]$ contient également une contribution de longue portée incorrecte aux petites valeurs de μ pour lesquelles la portée de l'interaction traitée par la fonctionnelle est grande. Une façon simple d'éliminer cette contribution de longue portée est d'utiliser dans la fonctionnelle de corrélation de courte portée LDA un paramètre d'interaction effectif local, $\mu_{c,\text{eff}}(\mathbf{r})$, estimant la longueur caractéristique réelle des effets de corrélation au point \mathbf{r} considéré dans le système inhomogène. Bien sûr, ce paramètre d'interaction effectif utilisé dans la fonctionnelle ne doit être plus petit que le paramètre d'interaction μ utilisé dans la partie fonction d'onde du calcul de façon à éviter tout double comptage des effets de corrélation. Nous prenons donc

$$\bar{\epsilon}_{c,\text{eff}}^{\text{sr},\mu} = \bar{\epsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu_{c,\text{eff}}(\mathbf{r})}, \quad (6.2)$$

où $\bar{\epsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}$ est l'énergie de corrélation de courte portée par particule du gaz homogène d'électrons et

$$\mu_{c,\text{eff}}(\mathbf{r}) = \max[\mu, \mu_l(\mathbf{r})], \quad (6.3)$$

où $\mu_l(\mathbf{r})$ est un paramètre d'interaction local dépendant par exemple de la densité $n(\mathbf{r})$ du système inhomogène. L'utilisation de $\mu_{c,\text{eff}}(\mathbf{r})$ dans la fonctionnelle de corrélation LDA revient alors simplement à éliminer des contributions de longue portée dans les régions de l'espace où $\mu_l(\mathbf{r}) > \mu$.

Nous testerons trois choix possibles pour $\mu_l(\mathbf{r})$. La première longueur caractéristique évidente de l'interaction électronique dans l'espace réel est fournie par le rayon de Wigner-Seitz $r_s = (4\pi n/3)^{-1/3}$, représentant le rayon de la sphère centrée en \mathbf{r} et contenant en moyenne un électron. De manière équivalente, la même échelle de longueur peut être exprimée dans l'espace de Fourier par le vecteur d'onde de Fermi $k_F = 1/(\alpha r_s)$ avec $\alpha = (9\pi/4)^{-1/3}$. Suivant un travail précédent [3], nous prenons

$$\mu_{l,1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r_s(\mathbf{r})} = \alpha k_F(\mathbf{r}). \quad (6.4)$$

Un autre choix possible est basé sur l'observation que, dans le gaz homogène d'électrons, l'écrantage de l'interaction coulombienne conduit à une échelle de longueur de corrélation dans l'espace de Fourier donnée par le vecteur d'onde de Thomas-Fermi $k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$. De manière similaire à l'équation (6.4), nous pouvons donc également choisir

$$\mu_{l,2}(\mathbf{r}) = \alpha k_s(\mathbf{r}) = \frac{2\sqrt{\alpha/\pi}}{\sqrt{r_s(\mathbf{r})}}. \quad (6.5)$$

Des dépendances plus élaborées de μ_l par rapport à r_s suivant d'autres critères sont possibles. Par exemple, Ferrell [4] a déterminé dans le gaz d'électrons le vecteur d'onde correspondant à

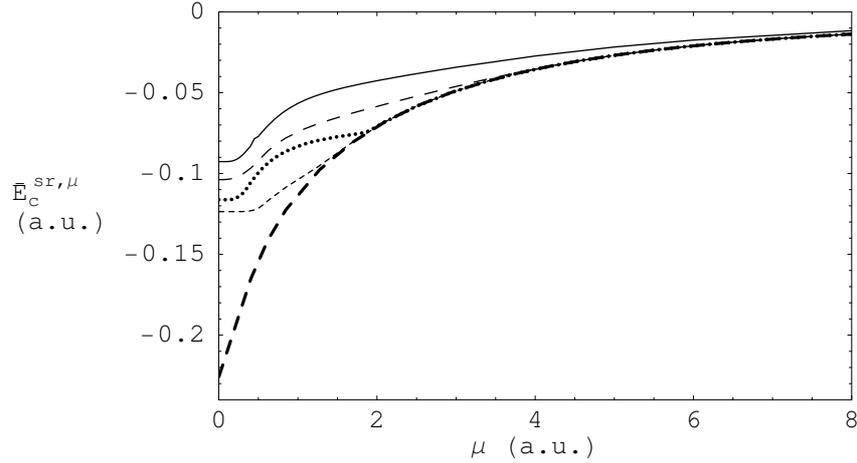


FIG. 6.1: Énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr, \mu}$ le long de la connexion adiabatique erf pour l'atome Be : calcul précis (courbe pleine), LDA avec un μ global (courbe épaisse en tirets longs) et LDA avec divers μ effectifs (semi)locaux : $\mu_{l,1} = \alpha k_F$ (courbe en tirets longs), $\mu_{l,2} = \alpha k_s$ (courbe en tirets courts) et $\mu_{l,3} = |\nabla n|/(4n)$ (courbe en pointillés).

la plus petite longueur d'onde à laquelle une oscillation plasma peut se propager. Il s'est avéré cependant que le paramètre d'interaction local obtenu par ce critère était très similaire à celui de l'équation (6.5) et ne sera pas discuté ici.

Une possibilité plus intéressante consiste à choisir un paramètre d'interaction local dépendant du gradient de la densité. En effet, comme il a été résumé par Svendsen et von Barth [5] à partir des travaux de Langreth et Mehl [1, 2] et Perdew *et al.* [6], « les distances sur lesquelles les électrons sont corrélés dans des systèmes inhomogènes réalistes sont plus déterminées par les variations réelles de la densité que par l'écrantage d'un gaz d'électrons à la valeur locale de la densité ». Nous utilisons un argument géométrique simple similaire à celui de Langreth et Mehl [1] pour déterminer une distance caractéristique d sur laquelle varie la densité dans un système inhomogène. Considérons un prototype d'un atome constitué par une distribution de densité, de gradient constant, formée par un triangle isocèle. L'extension de cette distribution est $d = 4n/|\nabla n|$ où n est la densité sur le milieu d'un côté du triangle, représentant une valeur typique de la densité. Nous définissons donc un paramètre d'interaction (semi)local par

$$\mu_{l,3}(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{4n(\mathbf{r})}. \quad (6.6)$$

Ce dernier paramètre d'interaction local a l'avantage de s'annuler dans la limite d'une densité homogène. Dans ce cas, l'équation (6.3) donne $\mu_{c,\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu$ et nous retrouvons donc correctement l'énergie du gaz homogène d'électrons.

Les constantes multiplicatives dans les équations (6.4), (6.5) et (6.6) sont arbitraires ; l'expérience montre qu'elles sont raisonnables.

Pour le cas de l'atome de béryllium avec l'interaction erf, la figure 6.1 compare les énergies de corrélation obtenues avec l'approximation LDA appliquée avec un paramètre μ global et les paramètres effectifs locaux $\mu_{c,\text{eff}}(\mathbf{r})$ proposés. L'utilisation des paramètres effectifs permet de diminuer nettement l'erreur de l'approximation LDA aux petites valeurs de μ . La figure 6.2 montre une analyse plus détaillée utilisant l'énergie de corrélation locale par particule $\bar{\varepsilon}_c^{sr, \mu}(r)$ [suivant la définition de l'équation (4.4)] et révèle que les choix $\mu_{l,1} = \alpha k_F$ et $\mu_{l,2} = \alpha k_s$ ne permettent pas de décrire correctement la structure de couches de l'atome. Au contraire, le choix $\mu_{l,3} = |\nabla n|/(4n)$ est en bon accord qualitatif avec l'énergie de corrélation locale précise. Nous considérons donc ce choix comme le plus approprié.

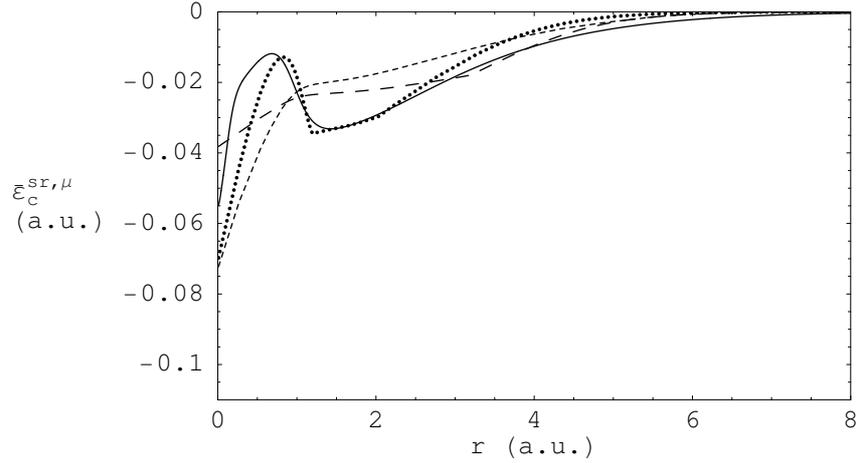


FIG. 6.2: Énergie locale de corrélation de courte portée par particule dans l'atome Be pour l'interaction erf avec $\mu = 0.25$ a.u. : l'énergie locale précise $\bar{\varepsilon}_c^{\text{sr},\mu,\text{pd}}(r)$ [équation (4.4), courbe pleine] est comparée aux énergies locales obtenues en LDA avec des paramètres d'interaction effectifs (semi)locaux : $\mu_{l,1} = \alpha k_F$ (courbe en tirets longs), $\mu_{l,2} = \alpha k_s$ (courbe en tirets courts) et $\mu_{l,3} = |\nabla n|/(4n)$ (courbe en pointillés).

6.2.2 Énergie d'échange de courte portée

À la différence de l'énergie de corrélation, l'énergie d'échange est sous-estimée dans l'approximation locale. Utiliser un paramètre μ effectif local dans la fonctionnelle d'échange LDA plus grand que le paramètre μ global ne conduirait donc qu'à une détérioration de la précision de l'approximation LDA. Nous pouvons au contraire utiliser un paramètre effectif $\mu_{x,\text{eff}}(\mathbf{r})$ plus petit que μ . Nous prenons donc

$$\varepsilon_{x,\text{eff}}^{\text{sr},\mu} = \varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu_{x,\text{eff}}(\mathbf{r})}, \quad (6.7)$$

où $\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}$ est l'énergie d'échange de courte portée par particule du gaz homogène d'électrons et l'esquisse d'un choix possible pour $\mu_{x,\text{eff}}(\mathbf{r})$ est

$$\mu_{x,\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu - \frac{A}{r_s(\mathbf{r})} \text{erfc}(\mu r_s(\mathbf{r})), \quad (6.8)$$

où A est une constante. L'expérience montre que $A = 0.15$ est une valeur raisonnable, mais nous avons pas essayé de l'ajuster systématiquement. Le paramètre effectif $\mu_{x,\text{eff}}(\mathbf{r})$ est donc obtenu par diminution du paramètre μ d'une quantité locale, $A/r_s(\mathbf{r})$, d'autant plus grande que la densité est élevée au point considéré, et pondérée par la fonction $\text{erfc}(\mu r_s(\mathbf{r}))$ qui permet d'annuler la correction aux grandes valeurs de μ . Notons que nous pouvons avoir avec ce choix un paramètre d'interaction effectif négatif, $\mu_{x,\text{eff}}(\mathbf{r}) < 0$. Dans ce cas, la fonctionnelle d'échange LDA est déterminée par la relation de symétrie : $E_x^{\text{sr},-\mu} = 2E_x - E_x^{\text{sr},\mu}$.

L'erreur sur l'énergie d'échange de courte portée dans l'atome de béryllium obtenue en utilisant l'approximation LDA avec le paramètre effectif $\mu_{x,\text{eff}}(\mathbf{r})$ est représentée dans la figure 6.3. Ce simple choix permet d'améliorer significativement l'approximation LDA aux faibles valeurs de μ .

Nous avons montré que l'utilisation de paramètres d'interaction effectifs en conservant la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée LDA a la capacité de réduire l'erreur LDA aux faibles valeurs de μ . La forme très simple des paramètres effectifs proposés devrait être raffinée. Cependant, l'aspect empirique d'une telle approche pour le cas de l'échange nous pousse pour l'instant à explorer d'autres voies.

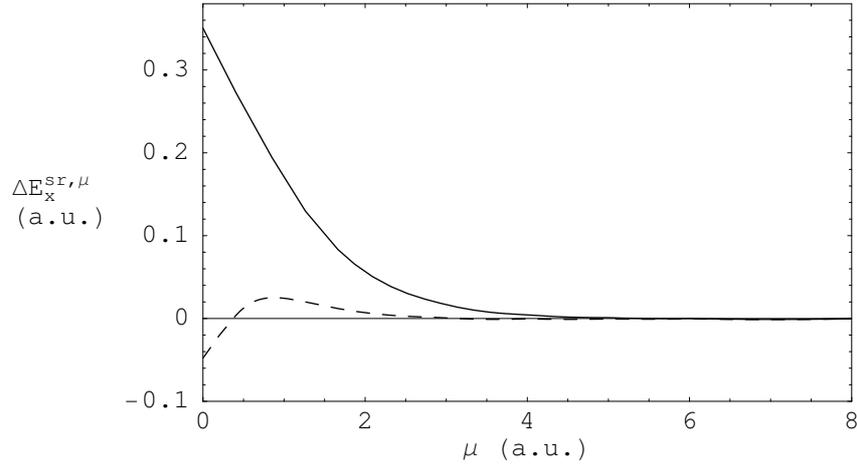


FIG. 6.3: Erreur sur l'énergie d'échange de courte portée $\Delta E_x^{sr,\mu}$ le long de la connexion adiabatique erf pour l'atome Be : LDA avec un μ global (courbe pleine) et LDA avec un μ effectif local (courbe tiretée).

6.3 Interpolations sur la connexion adiabatique

L'approximation locale est précise aux grandes valeurs du paramètre d'interaction μ mais conduit à des erreurs importantes aux petites valeurs de μ . Or, pour $\mu = 0$, c'est-à-dire dans le cas de la méthode de KS, nous disposons dans la littérature de meilleures approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisant par exemple une correction de gradient. Nous pouvons alors envisager de construire une approximation à la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée le long de la connexion adiabatique par interpolation entre une fonctionnelle de la densité approximative (DFA pour *Density Functional Approximation*) déjà disponible à $\mu = 0$ et la fonctionnelle LDA de courte portée dans la limite $\mu \rightarrow \infty$. En suivant l'esprit des approximations habituelles en DFT, cette interpolation sera réalisée localement au niveau de l'énergie locale par particule $\bar{\varepsilon}_{xc}^{sr,\mu}(\mathbf{r})$.

6.3.1 Énergie d'échange de courte portée

Nous considérons trois interpolations possibles pour l'énergie d'échange de courte portée.

Interpolation rationnelle

Une première alternative consiste à construire une interpolation basée sur une approximation à $\mu = 0$ et les développements pour $\mu \rightarrow 0$ et $\mu \rightarrow \infty$ donnés dans le chapitre 5. Considérons ainsi l'approximation rationnelle (RI pour *Rational Interpolation*) suivante pour l'énergie locale d'échange de courte portée par particule

$$\varepsilon_{x,RI}^{sr,\mu} = \frac{\varepsilon_{x,DFA}}{1 + b_1\mu + b_2\mu^2}, \quad (6.9)$$

où $b_{1,erf} = -1/(\varepsilon_{x,DFA}\sqrt{\pi})$ ou $b_{1,erfgau} = 0$ sont choisis de façon à satisfaire le développement exact pour $\mu \rightarrow 0$ à l'ordre 1 [équation (5.1)] et $b_2 = -4\varepsilon_{x,DFA}/(\pi n)$ pour retrouver le premier terme du développement exact pour $\mu \rightarrow \infty$ [équation (5.15)]. Dans l'équation (6.9), $\varepsilon_{x,DFA}$ est l'énergie locale d'échange par particule à $\mu = 0$ donnée par une fonctionnelle de la densité approximative habituelle.

Interpolation pondérée

L'interpolation de l'équation (6.9) n'utilise que le premier terme du développement de l'énergie d'échange pour $\mu \rightarrow \infty$. Il ressort cependant du paragraphe 5.3.5 que la qualité de l'énergie d'échange LDA surpasse celle des premiers termes de son développement ou du développement exact. Afin de mieux exploiter l'approximation LDA, nous pouvons utiliser plutôt son expression complète et le modifier uniquement dans le domaine des faibles valeurs de μ . Nous proposons ainsi l'interpolation pondérée (WI pour *Weighted Interpolation*) suivante pour l'énergie locale d'échange de courte portée par particule

$$\varepsilon_{x,\text{WI}}^{\text{sr},\mu} = (\varepsilon_{x,\text{DFA}} - \varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu=0})w(\mu) + \varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}, \quad (6.10)$$

où $w(\mu)$ est une fonction poids agissant aux petites valeurs de μ uniquement. Plus précisément, $w(\mu)$ doit être une fonction positive satisfaisant $w(\mu = 0) = 1$ de sorte que $\varepsilon_x^{\text{sr},\mu=0} = \varepsilon_{x,\text{DFA}}$, prenant des valeurs significativement non nulles dans la région où l'approximation LDA est imprécise et ayant une décroissance rapide pour $\mu \rightarrow \infty$ de façon à retrouver le comportement correct de $\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}$ dans cette limite. Nous estimons par $1/r_s(\mathbf{r})$ la valeur locale de μ délimitant le domaine dans lequel l'approximation LDA est imprécise et nous prenons alors $w(\mu) = \text{erfc}(\mu r_s)$.

Contrairement à l'interpolation rationnelle, dans la limite d'une densité homogène, l'interpolation pondérée se réduit correctement à l'énergie d'échange de courte portée du gaz homogène d'électrons si l'approximation utilisée à $\mu = 0$ se réduit elle-même à l'énergie d'échange du gaz homogène d'électrons coulombien.

Autre interpolation

Nous mentionnons finalement à des fins comparatives un autre type d'interpolation pour l'énergie d'échange de courte portée due à Iikura, Tsuneda, Yanai et Hirao (ITYH) [7] et basée sur une modification de la fonctionnelle LDA. Leur approximation, formulée avec l'interaction erf, s'écrit

$$\varepsilon_{x,\text{ITYH}}^{\text{sr},\mu,\text{erf}} = \varepsilon_{x,\text{DFA}} \left[1 - \frac{8}{3}A \left(\sqrt{\pi} \text{erf} \left(\frac{1}{2A} \right) + (2A - 4A^3)e^{-1/(4A^2)} - 3A + 4A^3 \right) \right], \quad (6.11)$$

avec $A = \mu/(2k)$, $k = \sqrt{\varepsilon_{x,\text{unif}}/\varepsilon_{x,\text{DFA}}}k_F$. Cette approximation se réduit à $\varepsilon_{x,\text{DFA}}$ pour $\mu = 0$ et à un développement asymptotique pour $\mu \rightarrow \infty$ incorporant correctement le premier terme exact [cf. équation (5.15)]. Utilisant l'énergie d'échange de courte portée du gaz homogène d'électrons avec l'interaction erf_{gau} (cf. annexe F), la même approximation pour cette interaction peut être aussi facilement construite.

Résultats

Nous testons et comparons à présent les différentes interpolations en utilisant comme approximation à $\mu = 0$ la fonctionnelle d'échange PBE [8] : $\varepsilon_{x,\text{DFA}} = \varepsilon_{x,\text{PBE}}$.

La figure 6.4 représente les erreurs sur l'énergie d'échange de courte portée pour l'atome de béryllium obtenues avec l'approximation LDA et avec les diverses interpolations. L'interpolation rationnelle améliore l'approximation LDA aux faibles valeurs de μ mais la détériore dans la région des valeurs intermédiaires. Comme il a déjà été noté, ceci reflète le fait que l'approximation locale est précise sur un domaine de μ plus large que son développement asymptotique pour $\mu \rightarrow \infty$ tronqué au premier ordre. L'interpolation pondérée utilise mieux la qualité de l'approximation LDA et permet son amélioration pour toutes valeurs de μ . L'interpolation de ITYH est comparable à l'interpolation pondérée, la précision de notre interpolation étant légèrement supérieure. Cependant, même avec l'interpolation pondérée, pour $\mu \lesssim 2$ a.u., les erreurs restent importantes ce qui souligne les limitations de cette approche.

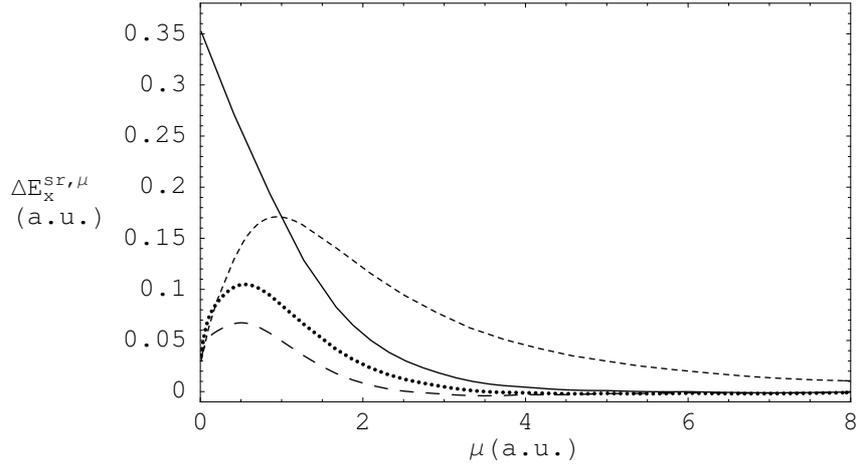


FIG. 6.4: Erreur sur l'énergie d'échange de courte portée $\Delta E_x^{sr,\mu}$ le long de la connexion adiabatique erf pour l'atome Be : LDA (courbe pleine), interpolation rationnelle [équation (6.9), courbe en tirets courts], interpolation pondérée [équation (6.10), courbe en tirets longs] et interpolation de ITYH [équation (6.11), courbe en pointillés].

6.3.2 Énergie de corrélation de courte portée

Parallèlement au cas de l'échange, nous considérons les interpolations suivantes pour l'énergie de corrélation de courte portée.

Interpolation rationnelle

Une interpolation rationnelle possible pour l'énergie locale de corrélation de courte portée par particule est

$$\bar{\varepsilon}_{c,RI}^{sr,\mu} = \frac{\varepsilon_{c,DFA}}{1 + d_1\mu + d_2\mu^2}, \quad (6.12)$$

avec $d_2 = 2\varepsilon_{c,DFA}/(\pi n(g_{xc,unif}^{(0)}(r_s) - 1/2))$ ainsi que pour l'interaction erf

$d_{1,erf} = -2d_2^2\sqrt{\pi}ng_{xc,unif}^{(0)}(r_s)/(3\varepsilon_{c,DFA})$ et pour l'interaction erf_{gau} $d_{1,erfgau} = 26d_{1,erf}$. Dans ces expressions, $g_{xc,unif}^{(0)}(r_s)$ est la fonction de corrélation de paires coalescentes du gaz homogène d'électrons. L'équation (6.12) interpole entre une fonctionnelle de la densité approximative habituelle, $\varepsilon_{c,DFA}$, et les deux premiers termes du développement pour $\mu \rightarrow \infty$ en LDA [équation (5.21)].

Dans la limite d'une densité homogène, même lorsque $\varepsilon_{c,DFA}$ se réduit à l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons coulombien, l'équation (6.12) ne se réduit pas rigoureusement à l'énergie de corrélation de courte portée du gaz d'électrons, mais en pratique les différences sont insignifiantes (des erreurs ponctuelles sur l'énergie étant au maximum de l'ordre de 10^{-3} a.u.).

Interpolation pondérée

La même forme d'interpolation pondérée que celle de l'énergie d'échange est utilisée pour l'énergie corrélation

$$\bar{\varepsilon}_{c,WI}^{sr,\mu} = (\varepsilon_{c,DFA} - \bar{\varepsilon}_{c,unif}^{sr,\mu=0})w(\mu) + \bar{\varepsilon}_{c,unif}^{sr,\mu}, \quad (6.13)$$

avec la même fonction poids $w(\mu) = \text{erfc}(\mu r_s)$. Comme pour le cas de l'échange, dans la limite d'une densité homogène, cette interpolation pondérée se réduit correctement à l'énergie de corrélation de courte portée du gaz homogène d'électrons si l'approximation utilisée à $\mu = 0$ se réduit elle-même à l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons coulombien.

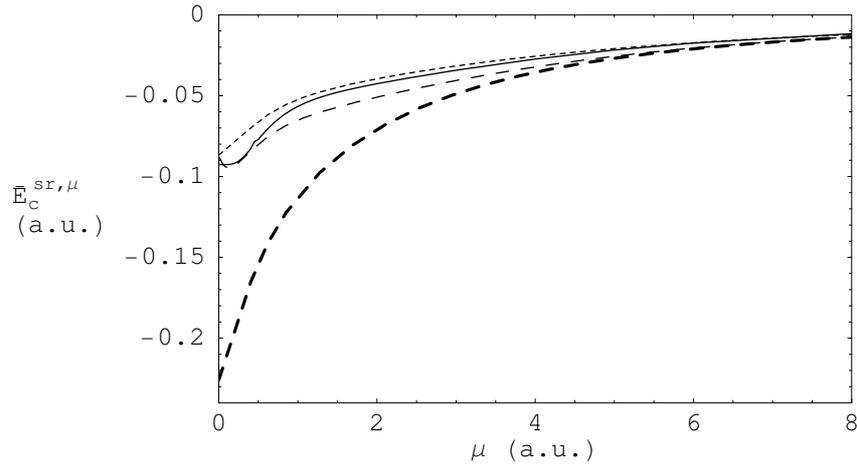


FIG. 6.5: Énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr, \mu}$ le long de la connexion adiabatique erf pour l'atome Be : calcul précis (courbe pleine), LDA (courbe épaisse en tirets longs), interpolation rationnelle [équation (6.12), courbe en tirets courts], interpolation pondérée [équation (6.13), courbe en tirets longs].

Résultats

Comme pour l'échange, nous utilisons comme approximation à $\mu = 0$ la fonctionnelle PBE [8] : $\varepsilon_{c, \text{DFA}} = \varepsilon_{c, \text{PBE}}$.

Les énergie de corrélation de courte portée obtenues avec l'interpolation rationnelle et l'interpolation pondérée sont tracées dans la figure 6.5. Les deux interpolations améliorent l'approximation locale sur toute la connexion adiabatique, les erreurs sur l'énergie de corrélation étant au maximum de l'ordre de 10 mH pour $\mu \lesssim 1$ a.u.. Les interpolations rationnelle et pondérée ont une précision moyenne très similaire ce qui confirme le fait que les deux premiers termes du développement asymptotique pour $\mu \rightarrow \infty$ sont suffisants pour extraire la partie précise de la fonctionnelle de corrélation LDA.

La précision des interpolations aux petites valeurs de μ est tributaire de celle utilisée à $\mu = 0$. La figure 6.6 représente le cas du cation atomique Ne^{6+} . Dans ce système, à cause de la forte quasi-dégénérescence des orbitales $2s$ et $2p$, la fonctionnelle PBE sous-estime largement l'énergie de corrélation. Les interpolations ne permettent de rétablir une erreur raisonnable, de l'ordre 10-20 mH, qu'à partir de $\mu \approx 4$ a.u..

6.4 Développement en gradient

Nous considérons à présent l'approximation du développement en gradient (GEA pour *Gradient Expansion Approximation*).

6.4.1 Énergie d'échange de courte portée

Dans cette approche, l'énergie locale d'échange de courte portée par particule est développée en terme du gradient réduit $s = |\nabla n|/(2k_F n)$ et du laplacien réduit $q = \nabla^2 n/((2k_F)^2 n)$

$$\varepsilon_{x, \text{GEA-Lap}}^{sr, \mu} = \varepsilon_{x, \text{unif}}^{sr, \mu}(n) [1 + a(\tilde{\mu})s^2 + d(\tilde{\mu})q], \quad (6.14)$$

où le paramètre d'interaction réduit $\tilde{\mu} = \mu/(2k_F)$ a été introduit. Les coefficients du gradient et du laplacien $a(\tilde{\mu})$ et $d(\tilde{\mu})$ peuvent être calculés numériquement pour tout μ excepté à $\mu = 0$ où ils ne sont pas définis (voir l'annexe G). Alternativement, une intégration par parties peut être réalisée dans l'expression de l'énergie d'échange ce qui conduit à l'énergie d'échange par

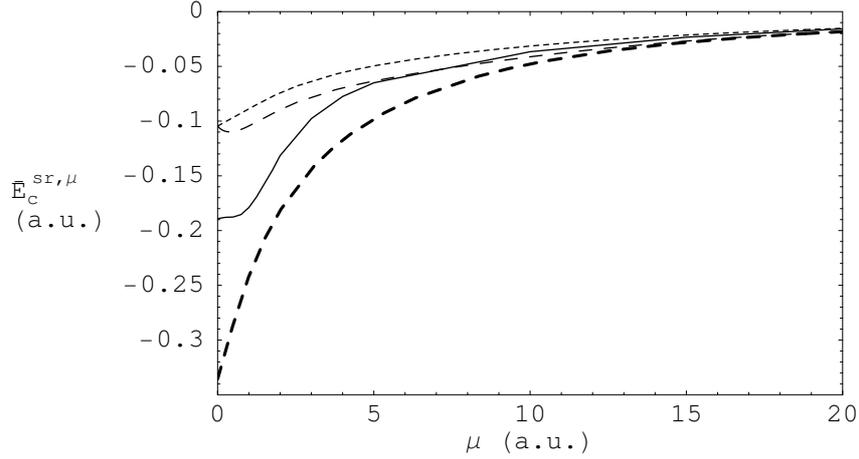


FIG. 6.6: Énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr,\mu}$ le long de la connexion adiabatique erf pour le cation atomique Ne^{6+} : calcul précis (courbe pleine), LDA (courbe épaisse en tirets longs), interpolation rationnelle [équation (6.12), courbe en tirets courts], interpolation pondérée [équation (6.13), courbe en tirets longs].

particule GEA conventionnelle

$$\varepsilon_{x,\text{GEA}}^{sr,\mu} = \varepsilon_{x,\text{unif}}^{sr,\mu}(n) [1 + b(\tilde{\mu})s^2], \quad (6.15)$$

où le coefficient $b(\tilde{\mu})$ a été calculé analytiquement pour les interactions erf et erfgau [voir annexe G, équations (G.18) et (G.19)]. Les approximations des équations (6.14) et (6.15) seront désignés par GEA-Lap et GEA respectivement.

La figure 6.7 compare les densités radiales d'énergie d'échange $4\pi r^2 n(r) \varepsilon_x^{sr,\mu}(r)$ dans les approximations GEA-Lap et GEA pour l'atome de béryllium avec l'interaction erf pour $\mu = 0.2$ a.u.. Un calcul précis [suivant la définition de l'équation (4.3)] et l'approximation LDA y sont également indiqués. Représenter les densités radiales d'énergie permet d'éviter la divergence du laplacien en $r = 0$ dans l'expression GEA-Lap. L'intégration par parties dans l'expression GEA ne change pas qualitativement la forme de la courbe et il est toujours raisonnable de comparer les approximations GEA-Lap et le GEA à l'énergie locale exacte et LDA. Par ailleurs, aux grandes valeurs de μ , les densités d'énergie radiales des approximations GEA-Lap et du GEA deviennent quasiment identiques (non montré). Bien sûr, les approximations GEA-Lap et GEA donnent la même énergie d'échange de courte portée $E_x^{sr,\mu}$ et nous utiliserons en pratique l'approximation GEA en raison de sa plus grande simplicité.

L'erreur sur l'énergie d'échange obtenue avec le GEA est tracée et comparée à celle donnée par l'approximation LDA dans la figure 6.8. Aux grandes valeurs de μ ($\mu \gtrsim 4$ a.u.), la portée de l'interaction est trop courte pour que la correction de gradient ait une influence et l'approximation GEA se réduit à l'approximation LDA. Pour des plus petites valeurs de μ , le GEA permet l'amélioration systématique de l'approximation LDA. En particulier, pour $\mu \gtrsim 2$ a.u., l'erreur du GEA est pratiquement nulle. Proche de $\mu = 0$, le GEA réduit approximativement l'erreur LDA de moitié.

6.4.2 Énergie de corrélation de courte portée

De manière similaire à l'équation (6.15), l'énergie locale de corrélation par particule est développée en terme du gradient réduit $t = |\nabla n|/(2k_s n)$

$$\bar{\varepsilon}_{c,\text{GEA}}^{sr,\mu} = \bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{sr,\mu}(n) + \beta(r_s, \mu)t^2. \quad (6.16)$$

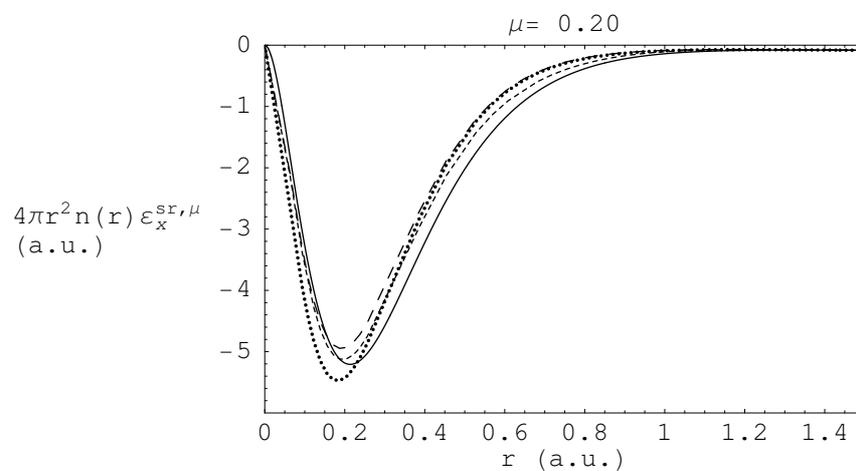


FIG. 6.7: Densité d'énergie radiale $4\pi r^2 n(r) \varepsilon_x^{sr, \mu}$ en fonction de r dans l'atome Be avec l'interaction erf pour $\mu = 0.2$ a.u. : calcul précis [équation (4.3), courbe pleine], LDA (courbe en tirets longs), GEA (courbe en tirets courts) et GEA-Lap (courbe en pointillés).

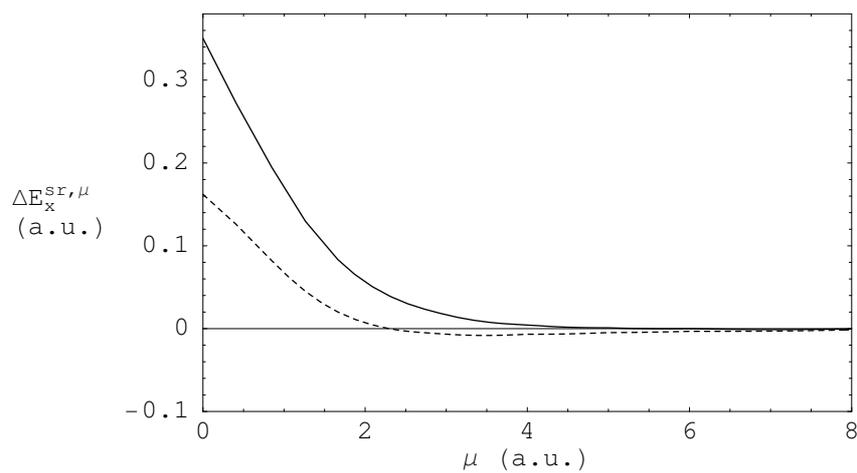


FIG. 6.8: Erreur sur l'énergie d'échange de courte portée $\Delta E_x^{sr, \mu}$ le long de la connexion adiabatique erf pour l'atome Be : LDA (courbe pleine) et GEA (courbe en tirets courts).

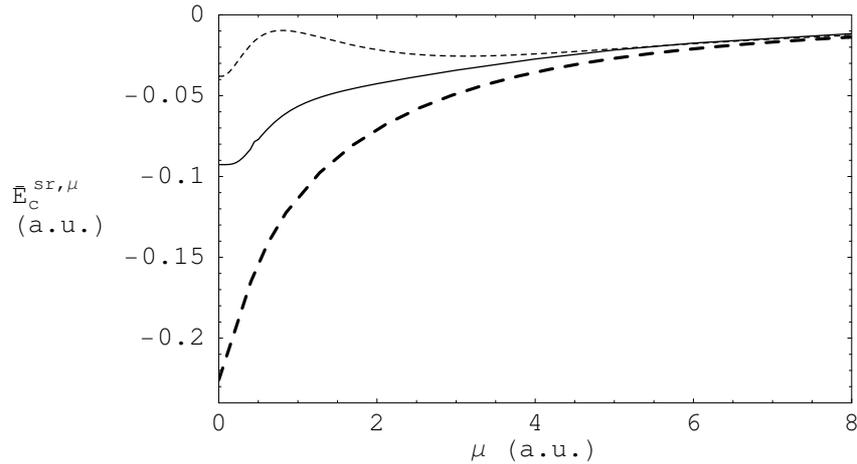


FIG. 6.9: Énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr, \mu}$ le long de la connexion adiabatique erf pour l'atome Be : calcul précis (courbe pleine), LDA (courbe épaisse en tirets longs) et GEA (courbe en tirets courts).

Le coefficient $\beta(r_s, \mu)$ peut être estimé en imposant que le développement de l'énergie de corrélation annule exactement le développement de l'énergie d'échange

$$\beta(r_s, \mu) = -\varepsilon_{x, \text{unif}}^{sr, \mu}(n) b(\tilde{\mu}) (k_s/k_F)^2. \quad (6.17)$$

Ceci est basé sur l'observation que, pour $\mu = 0$, la contribution d'échange-corrélation à la réponse linéaire du gaz homogène d'électrons à une perturbation lentement oscillante (petit vecteur d'onde) s'annule pratiquement [9]. L'intérêt est ici d'évaluer l'amélioration sur l'approximation LDA apporté par le développement GEA pour les énergies d'échange et de corrélation séparément. Il faut noter que, par construction, si nous considérons la somme de l'énergie d'échange et de corrélation, la fonctionnelle GEA construite ici est identique à la fonctionnelle LDA.

La figure 6.9 représente l'énergie de corrélation GEA le long de la connexion adiabatique. Comme pour l'énergie d'échange, en comparaison à l'approximation LDA, l'approximation GEA permet d'étendre le domaine de μ sur lequel l'approximation reste précise. Pour $\mu \lesssim 3$ a.u., la portée de l'interaction devient trop longue et nous sortons du domaine de validité du développement GEA.

Contrairement au cas de la méthode de KS où le GEA détériore généralement l'approximation LDA dans des systèmes inhomogènes [10, 11], l'approximation GEA à la fonctionnelle de corrélation de courte portée peut donc ici être considérée comme une façon systématique d'agrandir le domaine de validité de l'approximation LDA sur la connexion adiabatique. Ce résultat est en accord avec l'analyse en vecteur d'onde du GEA effectuée par Langreth et Perdew [12] révélant que le GEA est correct pour les grands vecteurs d'onde (correspondant à des fluctuations de densité de courte portée dans l'espace réel).

6.5 Corrections de gradient généralisées

Nous considérons à présent des corrections de gradient généralisées (GGA pour *Generalized Gradient Approximation*) explicitement construites pour les fonctionnelles de courte portée.

Dans le contexte de la méthode de KS, Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [8] ont proposé une fonctionnelle GGA basée sur la satisfaction de conditions théoriques. Nous proposons ici d'appliquer la même procédure aux fonctionnelles d'échange et de corrélation de courte portée. Dans le cas de l'énergie d'échange, nous testerons également une approximation proposée par Heyd, Scuseria et Ernzerhof (HSE) [13].

6.5.1 Énergie d'échange de courte portée

Extension de l'approche PBE

Nous introduisons donc une fonctionnelle d'échange PBE de courte portée par

$$\varepsilon_{x,\text{PBE}}^{\text{sr},\mu} = \varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n)F_x(s, \tilde{\mu}), \quad (6.18)$$

où $\tilde{\mu} = \mu/(2k_F)$, $s = |\nabla n|/(2k_F n)$ et $F_x(s, \tilde{\mu})$ est le facteur correctif de la forme PBE

$$F_x(s, \tilde{\mu}) = 1 + \kappa(\tilde{\mu}) - \frac{\kappa(\tilde{\mu})}{1 + b(\tilde{\mu})s^2/\kappa(\tilde{\mu})}. \quad (6.19)$$

Il faut signaler que cette forme fut antérieurement proposée par Becke [14]. Le coefficient $b(\tilde{\mu})$ est lié au développement en gradient de $F_x(s, \tilde{\mu})$ lorsque $s \rightarrow 0$

$$F_x(s, \tilde{\mu}) = 1 + b(\tilde{\mu})s^2 + \dots, \quad (6.20)$$

alors que $\kappa(\tilde{\mu})$ est connecté à la limite de variation rapide de la densité ($s \rightarrow \infty$)

$$\lim_{s \rightarrow \infty} F_x(s, \tilde{\mu}) = 1 + \kappa(\tilde{\mu}). \quad (6.21)$$

Nous fixons $b(\tilde{\mu})$ à la valeur exacte du coefficient du gradient du GEA de l'énergie d'échange de courte portée [voir l'annexe G, équation (G.18) ou (G.19)]. Le coefficient $\kappa(\tilde{\mu})$ est déterminé en imposant la borne de Lieb-Oxford [15] qui reste valable pour l'énergie d'échange de courte portée

$$E_x^{\text{sr},\mu} \geq E_x \geq -C \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}, \quad (6.22)$$

La constante C , pour laquelle Lieb et Oxford ont trouvé initialement 1.6787, a été par la suite abaissée à une valeur de $C = 1.6358$ par Chan et Handy [16]. Une condition suffisante (mais non nécessaire) à la satisfaction de cette borne est

$$F_x(s, \tilde{\mu}) \leq -Cn^{1/3}/\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n). \quad (6.23)$$

Nous prenons alors $\kappa(\tilde{\mu}) = -Cn^{1/3}/\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n) - 1$, c'est-à-dire la valeur maximale respectant la condition (6.23).

Cette fonctionnelle d'échange de courte portée ne se réduit pas à la fonctionnelle PBE habituelle à $\mu = 0$. La raison essentielle est que, alors que le coefficient exact GEA utilisé dans notre approximation se réduit de manière logique dans la limite coulombienne au coefficient de Sham $b(\tilde{\mu} = 0) = 7/81 \approx 0.08642$ [17, 18], le coefficient dans la fonctionnelle PBE habituelle a été choisi à 0.21951 pour compenser exactement le développement en gradient de l'énergie de corrélation.

Approximation de HSE

Heyd, Scuseria et Ernzerhof [13, 19] ont également proposé, dans un autre contexte, une fonctionnelle d'échange GGA de courte portée pour l'interaction erf que nous désignerons ici par HSE. L'énergie d'échange de courte portée par particule HSE est exprimée par

$$\varepsilon_{x,\text{HSE}}^{\text{sr},\mu} = \frac{1}{2} \int \tilde{n}_{x,\text{PBE}}(n, s, r_{12}) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_{12}, \quad (6.24)$$

où $\tilde{n}_{x,\text{PBE}}(n, s, r_{12})$ est un modèle de trou d'échange [20]

$$\tilde{n}_{x,\text{PBE}}(n, s, r_{12}) = -\frac{8k_F^4}{18\pi} \varepsilon_{x,\text{unif}}(n) J_{\text{PBE}}(s, k_F r_{12}), \quad (6.25)$$

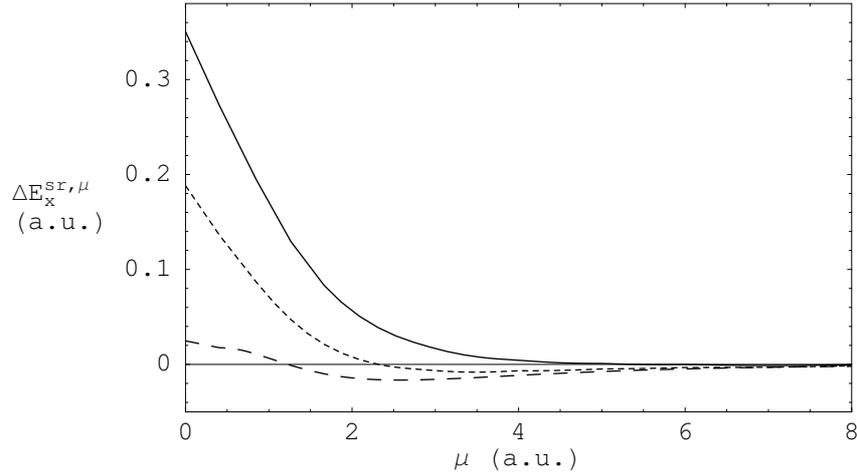


FIG. 6.10: Erreur sur l'énergie d'échange de courte portée $\Delta E_x^{sr,\mu}$ le long de la connexion adiabatique erf pour l'atome Be : LDA (courbe pleine), extension de PBE (courbe en tirets courts) et approximation de HSE (courbe en tirets longs).

avec

$$J_{\text{PBE}}(s, y) = \left[-\frac{\mathcal{A}}{y^2} \frac{1}{1 + (4/9)\mathcal{A}y^2} + \left(\frac{\mathcal{A}}{y^2} + \mathcal{B} + \mathcal{C} + [1 + s^2\mathcal{F}(s)] y^2 \right. \right. \\ \left. \left. + \mathcal{E} [1 + s^2\mathcal{G}(s)] y^4 \right) \exp(-\mathcal{D}y^2) \right] \exp(-s^2\mathcal{H}(s)y^2), \quad (6.26)$$

Dans l'équation (6.26), \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} , \mathcal{D} et \mathcal{E} sont des constantes ajustées pour redonner le trou d'échange du gaz homogène d'électrons à $s = 0$. La fonction $\mathcal{F}(s)$ est déterminée par le développement du trou pour $y \rightarrow 0$ et $s \rightarrow 0$, la fonction $\mathcal{G}(s)$ est donnée par la condition de normalisation du trou et la fonction $\mathcal{H}(s)$ est ajustée pour retrouver à partir du trou d'échange l'énergie d'échange coulombienne par particule de la fonctionnelle PBE.

Cette approximation se réduit donc par construction à la fonctionnelle d'échange PBE à $\mu = 0$ et constitue un autre type d'extension de cette dernière le long de la connexion adiabatique. L'approximation correspondante à l'interaction erf-gau peut être construite à partir du même modèle du trou d'échange.

Résultats

Les erreurs sur l'énergie d'échange de courte portée données par les approximations des équations (6.18) et (6.24) sont représentées pour l'atome de béryllium dans la figure 6.10. Notre extension de PBE utilisant le développement GEA conduit à une énergie quasiment identique à l'approximation GEA pour ce système. En particulier, pour $\mu \gtrsim 2$ a.u., l'erreur est faible, ne dépassant pas 5 mH. Cependant, proche de $\mu = 0$, l'erreur reste importante et nous concluons que la forme de l'équation (6.19) ne permet pas de reproduire avec précision l'énergie d'échange de courte portée à la fois dans le domaine des petites valeurs de μ et dans celui des grandes valeurs de μ . L'approximation de HSE, qui n'incorpore pas le développement GEA exact, conduit à une amélioration de l'approximation LDA légèrement moins systématique, les erreurs pour $\mu \gtrsim 2$ a.u. pouvant atteindre 15 mH. Cependant, pour $\mu \lesssim 2$ a.u., HSE améliore fortement l'approximation LDA et notre propre extension de PBE, l'erreur maximale étant atteinte à $\mu = 0$ avec 25 mH correspondant à la fonctionnelle PBE habituelle.

6.5.2 Énergie de corrélation courte portée

Extension de l'approche PBE

Une fonctionnelle de corrélation PBE de courte portée est introduite par

$$\bar{\varepsilon}_{c,\text{PBE}}^{\text{sr},\mu} = \bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s) + H(r_s, t, \mu), \quad (6.27)$$

avec $t = |\nabla n|/(2k_s n)$ et la correction de gradient suivant la forme PBE

$$H(r_s, t, \mu) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta(r_s, \mu)t^2}{\gamma} \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \right], \quad (6.28)$$

où

$$A = \frac{\beta(r_s, \mu)/\gamma}{e^{-\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s)/\gamma} - 1}. \quad (6.29)$$

La correction $H(r_s, t, \mu)$ a été choisie de façon à respecter trois conditions.

(a) Le développement en gradient dans la limite $t \rightarrow 0$ est

$$H(r_s, t, \mu) = \beta(r_s, \mu)t^2 + \dots. \quad (6.30)$$

où le coefficient $\beta(r_s, \mu)$ est estimé à partir du coefficient correspondant pour l'énergie d'échange de courte portée suivant l'équation (6.17).

(b) L'énergie de corrélation s'annule dans la limite $t \rightarrow \infty$, c'est-à-dire

$$\lim_{t \rightarrow \infty} H(r_s, t, \mu) = -\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s). \quad (6.31)$$

(c) Sous transformation d'échelle uniforme des coordonnées dans la limite des hautes densités, c'est-à-dire $n(\mathbf{r}) \rightarrow \lambda^3 n(\lambda \mathbf{r})$, $r_s \rightarrow \lambda^{-1} r_s$, $t \rightarrow \lambda^{1/2} t$ et $\lambda \rightarrow \infty$, l'énergie de corrélation tend vers une constante en l'absence de dégénérescences. Cette propriété bien connue dans le cas coulombien [21] est aussi vérifiée pour l'énergie de corrélation de courte portée. $H(r_s, t, \mu)$ doit donc compenser la divergence logarithmique de l'énergie de corrélation de courte portée du gaz homogène d'électrons, $\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(\lambda^{-1} r_s) = -\gamma \ln(\lambda) + \dots$, où $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2$, apparaissant comme dans le cas coulombien lorsque la transformation d'échelle n'est pas appliquée au paramètre μ (voir paragraphe 5.4.5). Cette condition s'écrit donc, pour $\lambda \rightarrow \infty$,

$$H(\lambda^{-1} r_s, \lambda^{1/2} t, \mu) = \gamma \ln(\lambda) + \dots. \quad (6.32)$$

Comme dans le cas de l'énergie d'échange, cette fonctionnelle de courte portée ne se réduit pas à la fonctionnelle de corrélation PBE habituelle à $\mu = 0$, une simple estimation du coefficient $\beta(r_s, \mu)$ ayant été utilisée dans notre cas.

Résultats

La figure 6.11 présente la courbe de l'énergie de corrélation de courte portée dans notre extension de PBE le long de la connexion adiabatique pour l'atome de béryllium. Cette approximation permet d'améliorer de manière importante l'approximation locale et conduit pour ce système à une énergie de corrélation relativement précise le long de toute la connexion adiabatique excepté au voisinage de $\mu = 0$. Il est probable que la forme de la fonctionnelle PBE ne permette pas de décrire le rapide changement de variation de l'énergie de corrélation autour de $\mu = 0.5$ a.u.. Cette supposition reste néanmoins à vérifier en déterminant le coefficient exact du GEA de l'énergie de corrélation de courte portée et en l'utilisant à la place de la simple estimation qui a été employée.

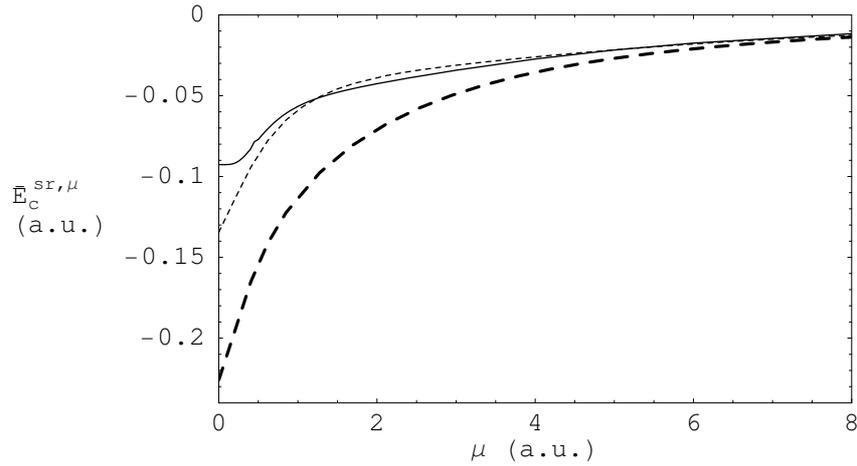


FIG. 6.11: Énergie de corrélation de courte portée $\bar{E}_c^{sr, \mu}$ le long de la connexion adiabatique erf pour l'atome Be : calcul précis (courbe pleine), LDA (courbe épaisse en tirets longs) et extension de PBE (courbe en tirets courts).

6.6 Approximation non-locale

Nous considérons à présent une approximation non-locale à la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc}^{sr, \mu}[n]$ basée sur un développement de cette fonctionnelle autour d'une densité homogène n_0 . Ce développement est justifié dans les cas où la densité $n(\mathbf{r})$ du système inhomogène s'écarte faiblement de n_0 , le gradient de cette densité $|\nabla n(\mathbf{r})|$ ne devant pas nécessairement être petit, par opposition à l'approximation GEA. Pour le cas coulombien, cette approche a en fait été imaginée dès les débuts de la théorie de la fonctionnelle de la densité [22–24]. Récemment, elle a été réexaminée et appliquée à des calculs de structure électronique de solides [25, 26]. Sa performance est modeste et ne semble pas concurrencer les approximations de type GGA. Il est néanmoins légitime de se demander si la situation est similaire pour le cas de l'interaction modifiée.

Nous rappelons la façon dont cette approximation est obtenue pour la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc}^{sr, \mu}[n]$. Le développement au second ordre de cette fonctionnelle autour d'une densité homogène n_0 s'écrit

$$\bar{E}_{xc}^{sr, \mu}[n] = \bar{E}_{xc}^{sr, \mu}[n_0] + \int \frac{\delta \bar{E}_{xc}^{sr, \mu}[n_0]}{\delta n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta^2 \bar{E}_{xc}^{sr, \mu}[n_0]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \Delta n(\mathbf{r}) \Delta n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots, \quad (6.33)$$

où $\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_0$ est la variable du développement mesurant les écarts locaux de la densité par rapport à n_0 , $\bar{E}_{xc}^{sr, \mu}[n_0] = \bar{E}_{xc, \text{unif}}^{sr, \mu}(n_0)$ est l'énergie (infinie) d'échange-corrélation de courte portée d'un gaz homogène d'électrons avec interaction modifiée, $\delta \bar{E}_{xc}^{sr, \mu}[n_0] / \delta n(\mathbf{r}) = v_{xc, \text{unif}}^{sr, \mu}(n_0)$ est le potentiel d'échange-corrélation de courte portée associé (indépendant de \mathbf{r} de par la symétrie de translation du gaz d'électrons) et $\delta^2 \bar{E}_{xc}^{sr, \mu}[n_0] / \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') = f_{xc, \text{unif}}^{sr, \mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; n_0)$ est le noyau d'échange-corrélation de courte portée correspondant. Par la conservation du nombre de particule, nous avons $\int \Delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$ et donc l'équation (6.33) se simplifie en

$$\bar{E}_{xc}^{sr, \mu}[n] = \bar{E}_{xc, \text{unif}}^{sr, \mu}(n_0) + \frac{1}{2} \iint f_{xc, \text{unif}}^{sr, \mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; n_0) \Delta n(\mathbf{r}) \Delta n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots \quad (6.34)$$

De même, la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée LDA se développe suivant

$$\bar{E}_{xc, \text{LDA}}^{sr, \mu}[n] = \bar{E}_{xc, \text{unif}}^{sr, \mu}(n_0) + \frac{1}{2} \iint f_{xc, \text{LDA}}^{sr, \mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; n_0) \Delta n(\mathbf{r}) \Delta n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots, \quad (6.35)$$

où $f_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|;n_0) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \int f_{xc,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|;n_0)d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \left(\frac{dv_{xc,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n)}{dn} \right)_{n=n_0}$ est le noyau d'échange-corrélation de courte portée LDA. L'équation (6.35) peut donc être réexprimée en utilisant $\bar{E}_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n]$ suivant

$$\begin{aligned} \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n] &= \bar{E}_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n] + \frac{1}{2} \iint \left[f_{xc,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|;n_0) - \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \frac{dv_{xc,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(n)}{dn} \right] \Delta n(\mathbf{r}) \Delta n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &\quad + \dots, \\ &= \bar{E}_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n] + \frac{1}{2} \iint f_{xc,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|;n_0) [\Delta n(\mathbf{r}) \Delta n(\mathbf{r}') - \Delta n(\mathbf{r})^2] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots \end{aligned} \quad (6.36)$$

En utilisant la symétrie en \mathbf{r} et \mathbf{r}' , il vient finalement

$$\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n] = \bar{E}_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n] - \frac{1}{4} \iint f_{xc,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|;n_0) [n(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}')]^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots, \quad (6.37)$$

où n_0 reste à choisir. Suivant la référence [25], nous prenons $n_0 = [n(\mathbf{r}) + n(\mathbf{r}')]/2$ et la fonctionnelle de la densité approximative non-locale (NLDA pour *Non-Local Density Approximation*) s'écrit donc

$$\bar{E}_{xc,\text{NLDA}}^{\text{sr},\mu}[n] = \bar{E}_{xc,\text{LDA}}^{\text{sr},\mu}[n] - \frac{1}{4} \iint f_{xc,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|; [n(\mathbf{r}) + n(\mathbf{r}')]/2) [n(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}')]^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (6.38)$$

Une estimation simple du noyau d'échange-corrélation de courte portée $f_{xc,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}$ dans l'espace réel et l'espace de Fourier obtenue par interpolation à partir de ses comportements asymptotiques aux petits et aux grands vecteurs d'onde est donnée dans l'annexe I [équations (I.11) et (I.12)].

La figure 6.12 compare pour l'atome d'hélium et l'interaction erf les erreurs des approximations LDA et NLDA commises sur $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}$. L'erreur NLDA est toujours supérieure à l'erreur LDA. Ces résultats ne permettent cependant pas de rejeter d'emblée l'approximation NLDA, puisqu'il convient de s'interroger également sur la précision de notre estimation du noyau $f_{xc,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}$.

Dans l'annexe I, il est montré que, dans la limite de l'interaction coulombienne, notre estimation rudimentaire du noyau d'échange-corrélation coulombien statique $f_{xc,\text{unif}}$ donne une énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons, calculée en utilisant le théorème de fluctuation-dissipation, en bon accord avec celles obtenues avec d'autres paramétrisations disponibles pour $f_{xc,\text{unif}}$ (voir la figure I.4). De même, notre estimation du noyau d'échange-corrélation avec l'interaction modifiée semble tout aussi raisonnable pour le calcul de l'énergie de corrélation de longue portée du gaz homogène d'électrons (voir la figure I.5). Dans l'application aux systèmes inhomogènes par l'équation (6.38), la sensibilité vis-à-vis du modèle de noyau d'échange-corrélation choisi semble au contraire être importante. Par exemple, pour le cas de l'interaction coulombienne, la correction NLDA par rapport à l'énergie d'échange-corrélation LDA, $E_{xc,\text{NLDA}} - E_{xc,\text{LDA}}$, vaut 0.0295 a.u. avec la paramétrisation de Moroni, Ceperley et Senatore [9] de $f_{xc,\text{unif}}$ et -0.0149 a.u. avec la paramétrisation de Corradini, Del Sole, Onida et Palumbo [27], pourtant basée sur les mêmes données Monte Carlo quantique. Notre estimation de $f_{xc,\text{unif}}$ conduit à $E_{xc,\text{NLDA}} - E_{xc,\text{LDA}} = 0.0176$ a.u. . En l'absence de paramétrisation plus fiable du noyau $f_{xc,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}$, il nous est donc impossible de conclure définitivement sur la pertinence de l'approximation NLDA à la fonctionnelle $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n]$.

6.7 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre des approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n]$ dépassant l'approximation LDA.

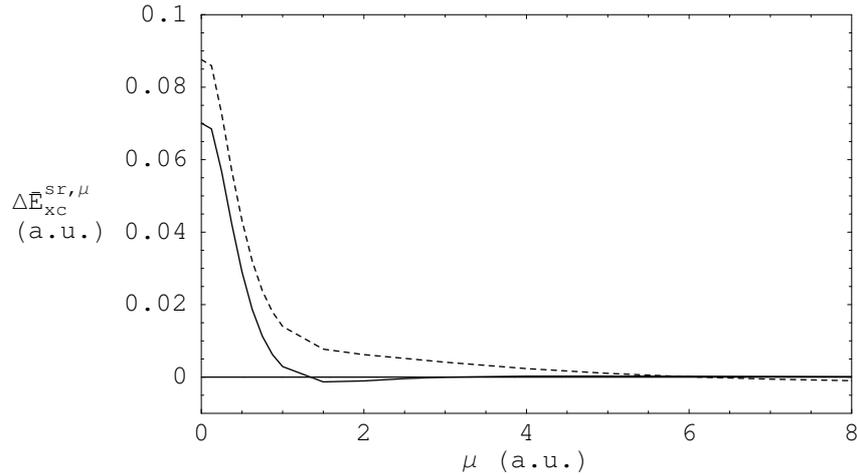


FIG. 6.12: Erreur sur l'énergie d'échange-corrélation de courte portée $\Delta\bar{E}_{xc}^{sr,\mu}$ le long de la connexion adiabatique erf pour l'atome He : LDA (courbe pleine) et NLDA (courbe en tirets courts).

L'approche corrigeant l'approximation locale en utilisant un paramètre d'interaction effectif local dans la fonctionnelle de courte portée LDA est séduisante par sa simplicité. Cependant, aussi bien pour l'énergie d'échange que pour l'énergie de corrélation, la forme du paramètre d'interaction effectif doit être raffinée pour améliorer quantitativement les résultats et si possible diminuer les arbitraires.

Une autre procédure simple de construction d'approximations aux fonctionnelles de courte portée consiste à interpoler les énergies d'échange et de corrélation entre une fonctionnelle approchée de la méthode de KS, à $\mu = 0$, et la fonctionnelle de courte portée LDA dans la limite $\mu \rightarrow \infty$. Les formes d'interpolation choisies conduisent à une correction modeste de l'énergie d'échange de courte portée LDA, les résultats pour l'énergie de corrélation de courte portée étant plus favorables.

Nous avons également construit et testé des approximations plus traditionnelles. Il s'est ainsi avéré que le développement en gradient des fonctionnelles d'échange et de corrélation de courte portée permet d'étendre systématiquement le domaine de μ sur lequel l'approximation LDA est précise. En partant de l'approximation GEA et en suivant les préceptes de construction de la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE, nous avons proposé une fonctionnelle de courte portée GGA. Proche de $\mu = 0$ cette fonctionnelle conduit cependant à des erreurs sur l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation plus importantes que celles obtenues avec la fonctionnelle PBE originale. Pour le cas de l'énergie d'échange, la fonctionnelle de courte portée de HSE constitue une autre extension possible de PBE au cas d'une interaction de courte portée, qui a l'avantage de se réduire à PBE à $\mu = 0$. Enfin, une approximation non-locale à la fonctionnelle de courte portée a été testée mais, dans sa forme actuelle, elle ne permet pas de corriger l'approximation locale.

Dans les applications du chapitre suivant, nous utiliserons la fonctionnelle d'échange de courte portée de HSE [équation (6.24)] et la fonctionnelle de corrélation de courte portée obtenue par interpolation rationnelle entre PBE à $\mu = 0$ et du développement asymptotique de l'approximation LDA dans la limite $\mu \rightarrow \infty$ [équation (6.12)]. Cette approximation a l'avantage de se réduire exactement à la fonctionnelle PBE à $\mu = 0$ et semble au moins de même qualité que la fonctionnelle PBE tout le long de la connexion adiabatique.

Bibliographie

- [1] D. C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. Lett. **47**, 446 (1981).
- [2] D. C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. B **28**, 1809 (1983).

- [3] R. Pollet, A. Savin, T. Leininger and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **116**, 1250 (2002).
- [4] R. A. Ferrell, *Phys. Rev.* **107**, 450 (1957).
- [5] P. S. Svendsen and U. von Barth, *Int. J. Quantum. Chem.* **56**, 351 (1995).
- [6] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [7] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 3540 (2001).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [9] S. Moroni, D. M. Ceperley and G. Senatore, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 689 (1995).
- [10] S.-K. Ma and K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **165**, 165 (1968).
- [11] J. P. Perdew, D. C. Langreth and V. Sahni, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1030 (1977).
- [12] D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **21**, 5469 (1980).
- [13] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1986).
- [15] E. H. Lieb and S. Oxford, *Int. J. Quantum. Chem.* **19**, 427 (1981).
- [16] G. K.-L. Chan and N. C. Handy, *Phys. Rev. A* **59**, 3075 (1999).
- [17] L. J. Sham, in *Computational Methods in Band Theory*, edited by P. Marcus, J. F. Janak and A. R. Williams (Plenum, New York, 1971).
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1985).
- [19] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120**, 7274 (2004).
- [20] M. Ernzerhof and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **109**, 3313 (1998).
- [21] M. Levy, *Phys. Rev. A* **43**, 4637 (1991).
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964).
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [24] O. Gunnarsson, M. Jonson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **20**, 3136 (1979).
- [25] M. Palumbo, G. Onida, R. D. Sole, M. Corradini and L. Reining, *Phys. Rev. B* **60**, 11329 (1999).
- [26] V. Olevano, M. Palumbo, G. Onida and R. D. Sole, *Phys. Rev. B* **60**, 14224 (1999).
- [27] M. Corradini, R. D. Sole, G. Onida, and M. Palumbo, *Phys. Rev. B* **57**, 14569 (1998).

Chapitre 7

Applications de l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham

Ce chapitre présente quelques applications atomiques et moléculaires de l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham. En vue du traitement de systèmes (quasi-)dégénérés, cette approche est appliquée dans une implémentation de type MCSCF+DFT utilisant une fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée dépassant l'approximation locale.

7.1 Introduction

Rappelons que dans l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique s'écrit en principe exactement suivant

$$E_0 = \min_{\Psi \in \mathcal{E}_A} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle + E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi}] + \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi}] \right\}, \quad (7.1)$$

où les notations des chapitres 2 et 3 ont été conservées. Pour des systèmes présentant des états (quasi-)dégénérés, l'implémentation optimale de l'équation (7.1) consiste à rechercher la fonction d'onde multidéterminantale Ψ sous la forme approximative d'une combinaison linéaire des fonctions de configuration construites par occupations des orbitales (quasi-)dégénérées du système, les coefficients et les orbitales de ce développement étant optimisés simultanément. Cette méthode peut être vue comme la combinaison d'un calcul MCSCF pour la partie de longue portée de l'énergie et d'une fonctionnelle de la densité pour la partie de courte portée. Pour cette raison, elle est appelée MCSCF+DFT. Dans le cas limite où la fonction d'onde Ψ est limité à un seul déterminant, nous parlerons de méthode HF+DFT.

Cette méthode MCSCF+DFT a été implémentée dans le logiciel de chimie quantique DALTON [1] par Pedersen et Jensen [2]. Cette implémentation repose sur l'algorithme MCSCF préexistant de Jensen *et al.* [3–8]. Cet algorithme utilise des techniques standard d'optimisation basées sur un développement de l'énergie au deuxième ordre par rapport aux variables à optimiser. Il est « direct » dans le sens où l'évaluation explicite du hessien est évitée en le projetant sur un ensemble de vecteurs d'essai générés itérativement. Enfin, le pas d'optimisation est restreint à une « région de confiance », mise à jour au cours des itérations afin de garantir la convergence. La méthode MCSCF+DFT nécessite simplement de remplacer la liste d'intégrales biélectroniques coulombiennes par la liste d'intégrales calculées avec l'interaction de longue portée $w_{ee}^{\text{lr},\mu}$ et à ajouter à l'expression de l'énergie les contributions de Hartree et d'échange-corrélation de courte portée, qui donnent évidemment aussi des contributions additionnelles au gradient et au hessien électroniques.

La méthode MCSCF+DFT est illustrée dans ce chapitre par le calcul d'énergies de quelques systèmes électroniques pour lesquels peuvent se manifester des effets de (quasi-)dégénérescence : atomes, molécules diatomiques, molécule d'éthylène. La fonction d'onde MCSCF sera toujours choisie comme une combinaison linéaire de toutes les fonctions de configuration de symétrie adaptée, pouvant être générées à partir d'un espace orbitalaire actif (CAS pour *Complete Active Space*), souvent désigné par CAS(n,p) où n est le nombre d'électrons dans l'espace actif et p est le nombre d'orbitales de l'espace actif. Nous utiliserons la fonctionnelle d'échange de courte portée de HSE [équation (6.24)] et la fonctionnelle de corrélation de courte portée obtenue par interpolation rationnelle (RI) entre la fonctionnelle PBE [9] à $\mu = 0$ et du développement asymptotique du LDA dans la limite $\mu \rightarrow \infty$ [équation (6.12)]. Nous avons implémenté dans le programme DALTON cette fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée que nous appellerons PBEHSERI; elle se réduit à la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE à $\mu = 0$. Seul le cas de l'interaction erf est considéré dans ce chapitre. Tous les calculs présentés ont été réalisés avec la base monoélectronique cc-pVTZ [10, 11].

7.2 Atomes

Nous considérons pour commencer quelques systèmes atomiques simples, faisant suite aux calculs CI+DFT utilisant l'approximation locale présentés dans le chapitre 3. Ceci nous permettra de rappeler les résultats obtenus avec l'approximation LDA et d'apprécier l'amélioration apportée par la fonctionnelle PBEHSERI.

7.2.1 Série isoélectronique de l'hélium

Commençons par la série isoélectronique de l'hélium qui est non quasi-dégénérée.

La figure 7.1 représente, en fonction du paramètre d'interaction μ , l'énergie totale de l'état fondamental de l'atome d'hélium, calculée par les méthodes HF+DFT et MCSCF+DFT avec plusieurs espaces actifs, utilisant les fonctionnelles de courte portée LDA et PBEHSERI. Les énergies FCI pour la base cc-pVTZ et « exacte non-relativiste » [12] sont également indiquées. L'énergie d'un calcul KS avec la fonctionnelle PBE correspond sur chaque graphique à la courbe de PBEHSERI en $\mu = 0$. La fonctionnelle PBEHSERI atteint l'objectif souhaité de diminution de l'erreur LDA aux petites valeurs de μ . Comparée à l'approximation LDA, la fonctionnelle PBEHSERI permet aussi de diminuer la valeur du paramètre d'interaction au minimum d'énergie, μ_{\min} . Par exemple, au niveau HF+DFT, nous passons de $\mu_{\min} = 1$ a.u. en LDA à $\mu_{\min} = 0.6$ a.u. avec PBEHSERI. À ce minimum, l'énergie HF+DFT avec la fonctionnelle PBEHSERI est plus précise que le calcul KS avec la fonctionnelle PBE. Le passage de HF+DFT à MCSCF+DFT avec un espace actif $1s2s$ [CAS(2,2)], puis $1s2s2p$ [CAS(2,5)] change peu l'énergie au minimum, l'abaissement d'énergie étant de l'ordre 2 mH à $\mu = 0.5$ a.u. . Ceci montre bien l'absence de double comptage de l'énergie de corrélation entre la partie MCSCF et DFT. Enfin, nous avons vérifié que l'énergie MCSCF+DFT est relativement bien convergée par rapport à la base monoélectronique, le passage à la base cc-pVQZ [11] n'apportant qu'un gain d'énergie de l'ordre 0.5 mH.

Les figures 7.2 et 7.3 montrent les cas des cations Be^{2+} et Ne^{8+} . Les courbes d'énergie HF+DFT de ces systèmes sont qualitativement similaires à celle obtenue pour l'atome d'hélium. Rappelons que, dans cette série isoélectronique, l'énergie d'échange croît linéairement avec la charge nucléaire Z alors que l'énergie de corrélation tend rapidement vers une constante, de sorte que l'échange domine sur la corrélation dans la limite $Z \rightarrow \infty$. En conséquence, la précision d'un calcul HF s'améliore avec Z alors que celle d'un calcul KS avec les fonctionnelles LDA ou PBE se détériore, ces fonctionnelles sous-estimant de plus en plus l'énergie d'échange. Lorsque Z augmente, la valeur du paramètre d'interaction au minimum d'énergie HF+DFT augmente

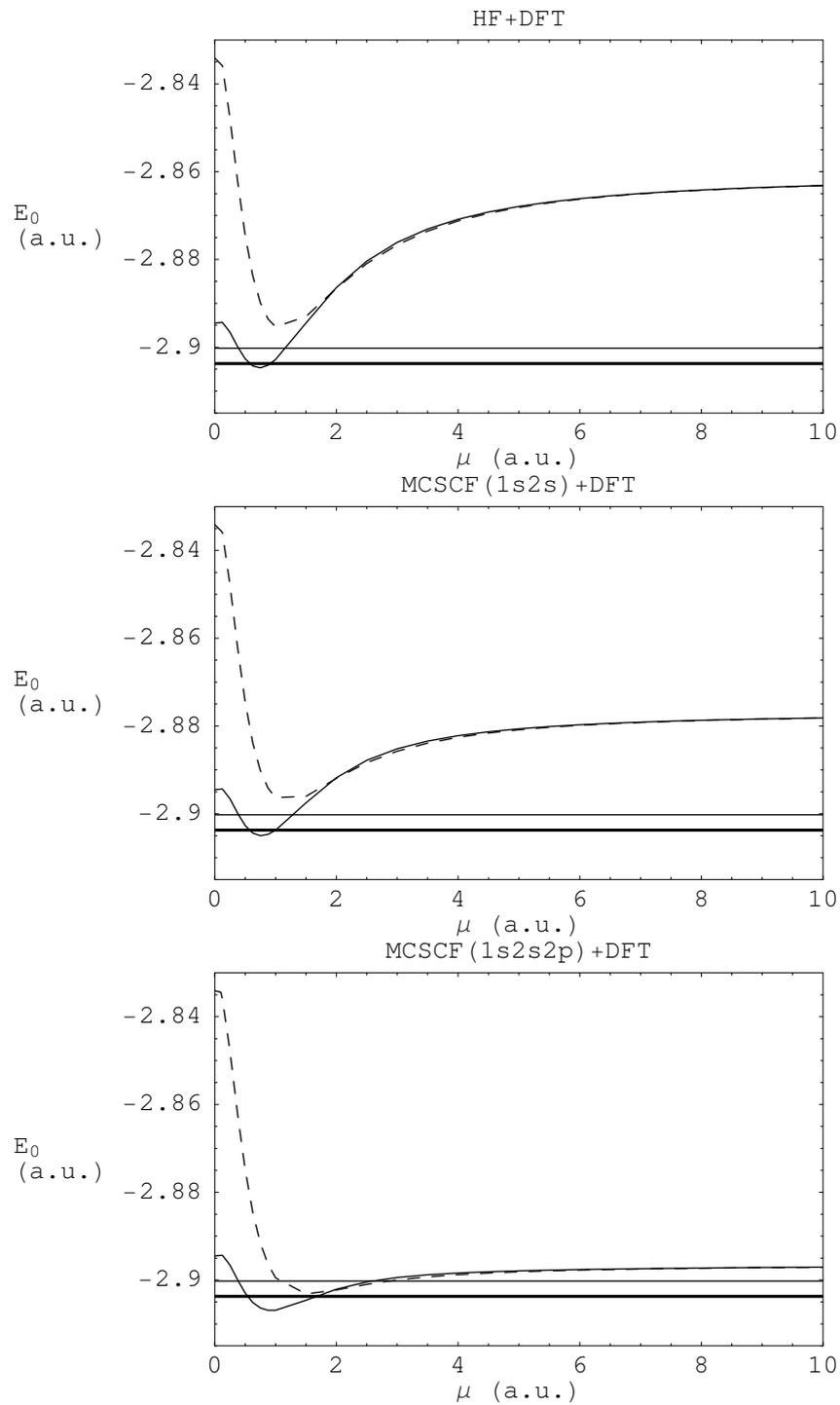


FIG. 7.1: Énergie totale de l'atome He calculée par les méthodes HF+DFT (haut), MCSCF+DFT avec un espace actif $1s2s$ (milieu) et $1s2s2p$ (bas), utilisant les fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée LDA (courbes tiretées) et PBEHSE (courbes pleines), pour l'interaction erf et avec la base cc-pVTZ. Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » [12], $E_{0,\text{exact}} = -2.9037$ a.u. (ligne épaisse), et l'énergie FCI, $E_{0,\text{FCI}} = -2.9002$ a.u. (ligne fine).

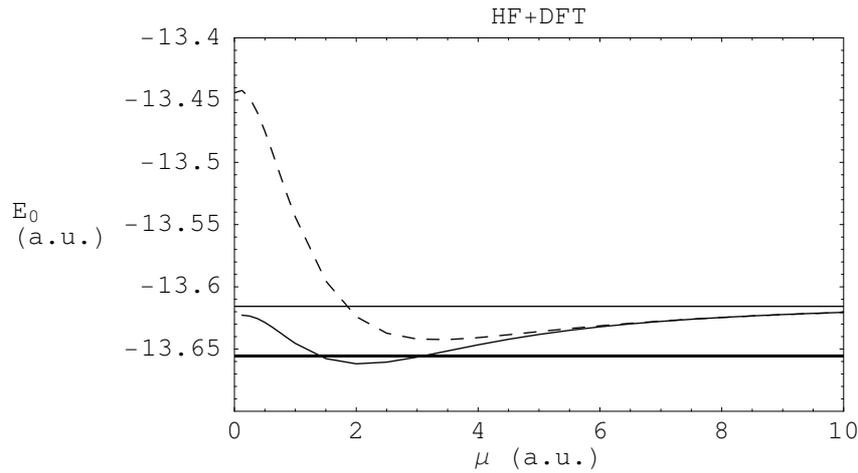


FIG. 7.2: Énergie totale du cation Be^{2+} calculée par la méthode HF+DFT utilisant les fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée LDA (courbe tiretée) et PBEHSE (courbe pleine), pour l'interaction erf et avec la base cc-pVTZ. Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » [12], $E_{0,\text{exact}} = -13.6556$ a.u. (ligne épaisse), et l'énergie FCI, $E_{0,\text{FCI}} = -13.6157$ a.u. (ligne fine).

mais la précision se détériore peu. Notons que cette augmentation du paramètre d'interaction au minimum d'énergie est moindre avec la fonctionnelle PBEHSE en comparaison avec la fonctionnelle de courte portée LDA. Pour Be^{2+} , nous passons de $\mu_{\text{min}} = 3.2$ a.u. en LDA à $\mu_{\text{min}} = 2.0$ a.u. avec PBEHSE et pour Ne^{8+} de $\mu_{\text{min}} = 11.2$ a.u. en LDA à $\mu_{\text{min}} = 6.4$ a.u. avec PBEHSE. L'amélioration de la fonctionnelle permet donc de déplacer la frontière de la séparation longue portée/courte portée, augmentant la proportion de la partie de l'énergie traitée par une fonctionnelle de la densité. De plus, avec la fonctionnelle PBEHSE, le choix du paramètre μ est moins crucial puisque nous n'avons plus à éviter l'erreur importante de l'approximation LDA aux petites valeurs de μ .

7.2.2 Série isoélectronique du béryllium

Nous considérons à présent la série isoélectronique du béryllium qui est quasi-dégénérée.

Dans la figure 7.4 est indiquée l'énergie de l'atome de béryllium calculée par HF+DFT et MCSCF+DFT avec plusieurs espaces actifs. Au niveau HF+DFT avec la fonctionnelle PBEHSE, l'énergie reste à peu près égale à l'énergie du calcul KS avec la fonctionnelle PBE jusqu'à $\mu \approx 3$ a.u., puis l'erreur commence à augmenter de par l'utilisation d'une fonction d'onde monodéterminante. La méthode MCSCF+DFT avec l'espace actif $2s2p$ [CAS(2,4)] et la fonctionnelle PBEHSE permet de s'approcher de l'énergie exacte avec une précision de l'ordre du millihartree à $\mu_{\text{min}} = 2.1$ a.u.. En augmentant l'espace actif à $1s2s2p3s3p3d$ [CAS(4,14)], l'énergie MCSCF+DFT ne varie que de 3 mH à $\mu = 2$ a.u., ce qui permet de s'assurer encore une fois de l'absence de double comptage de l'énergie de corrélation.

La figure 7.5 montre le cas de Ne^{6+} . Comme pour la série de l'hélium, le calcul KS avec les fonctionnelles LDA ou PBE a tendance à se détériorer en augmentant Z . La méthode MCSCF+DFT avec l'espace actif $2s2p$ [CAS(2,5)] et la fonctionnelle PBEHSE permet au contraire d'atteindre toujours une énergie précise au minimum d'énergie pour $\mu_{\text{min}} = 7.1$ a.u..

7.2.3 Néon

L'énergie HF+DFT de l'atome de néon est rapportée dans la figure 7.6. L'énergie « exacte non-relativiste » et un calcul CCSD(T) (*Coupled-Cluster Single Double and perturbative Triple excitations*) sont également indiqués. Comme déjà constaté au chapitre 3, il n'est pas possible

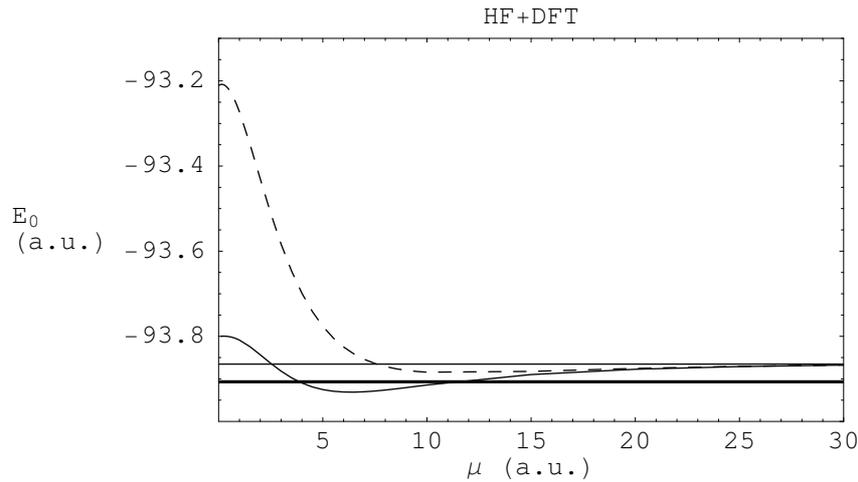


FIG. 7.3: Énergie totale du cation Ne^{8+} calculée par la méthode HF+DFT utilisant les fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée LDA (courbe tiretée) et PBEHSE (courbe pleine), pour l'interaction erf et avec la base cc-pVTZ. Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » [12], $E_{0,\text{exact}} = -93.9068$ a.u. (ligne épaisse), et l'énergie FCI, $E_{0,\text{FCI}} = -93.8653$ a.u. (ligne fine).

de trouver avec la fonctionnelle de courte portée LDA un paramètre d'interaction μ donnant une énergie correcte. L'erreur est notamment importante pour $\mu \approx 1$ pour lequel la région de cœur est traitée entièrement en LDA, ce qui conduit à une forte sous-estimation de l'énergie. En traitant plus correctement la région de cœur, la fonctionnelle PBEHSE réduit l'erreur LDA, atteignant une précision de l'ordre de 60 mH à $\mu \approx 1$ a.u.. Pour $\mu \lesssim 1$ a.u., la fonctionnelle PBEHSE conduit donc à une précision similaire à celle d'un calcul KS avec la fonctionnelle PBE.

7.3 Molécules diatomiques

Nous testons à présent la méthode MCSCF+DFT sur quelques molécules diatomiques homonucléaires. Lors de la dissociation de ces molécules, des effets de (quasi-)dégénérescence importants apparaissent entre les orbitales liantes et antiliantes de la liaison. Par ailleurs, la dissociation d'une paire d'électrons lors de la rupture d'une liaison se traduit aussi par une diminution de la partie de l'énergie de corrélation dite « dynamique », non due aux (quasi-)dégénérescences. Pour obtenir une bonne surface d'énergie potentielle, il est alors en général important de mettre en oeuvre une méthode capable de rendre compte correctement à la fois de l'énergie de corrélation due à la (quasi-)dégénérescence et de l'énergie de corrélation « dynamique ».

Nous appliquons la méthode MCSCF+DFT avec la fonctionnelle PBEHSE, que nous comparons à des calculs MCSCF, *Restricted* KS (RKS) et *Unrestricted* KS (UKS) avec la même fonctionnelle PBE. N'ayant pas introduit de dépendance de la polarisation de spin, ou d'une quantité équivalente, dans la fonctionnelle PBEHSE, nous préférons nous limiter à des systèmes d'état de spin singulet. Le choix du paramètre d'interaction μ , fixant la séparation entre la partie MCSCF et la partie DFT du calcul, relève d'un compromis entre une bonne description de la molécule à la distance interatomique d'équilibre, souvent bien obtenue en RKS, et une bonne description à la dissociation, souvent mieux obtenue en MCSCF. Nous choisissons $\mu = 1$ a.u., l'expérience montrant qu'il s'agit d'une valeur raisonnable pour calculer des propriétés de valence des molécules formées par des atomes de la deuxième ligne du tableau périodique. Nous n'avons pas tenté d'optimiser la valeur de μ . Enfin, nous choisissons systématiquement pour chaque molécule un espace actif incluant toutes les orbitales de valence.

La figure 7.7 représente, en fonction de la distance interatomique R , l'énergie de l'état fonda-

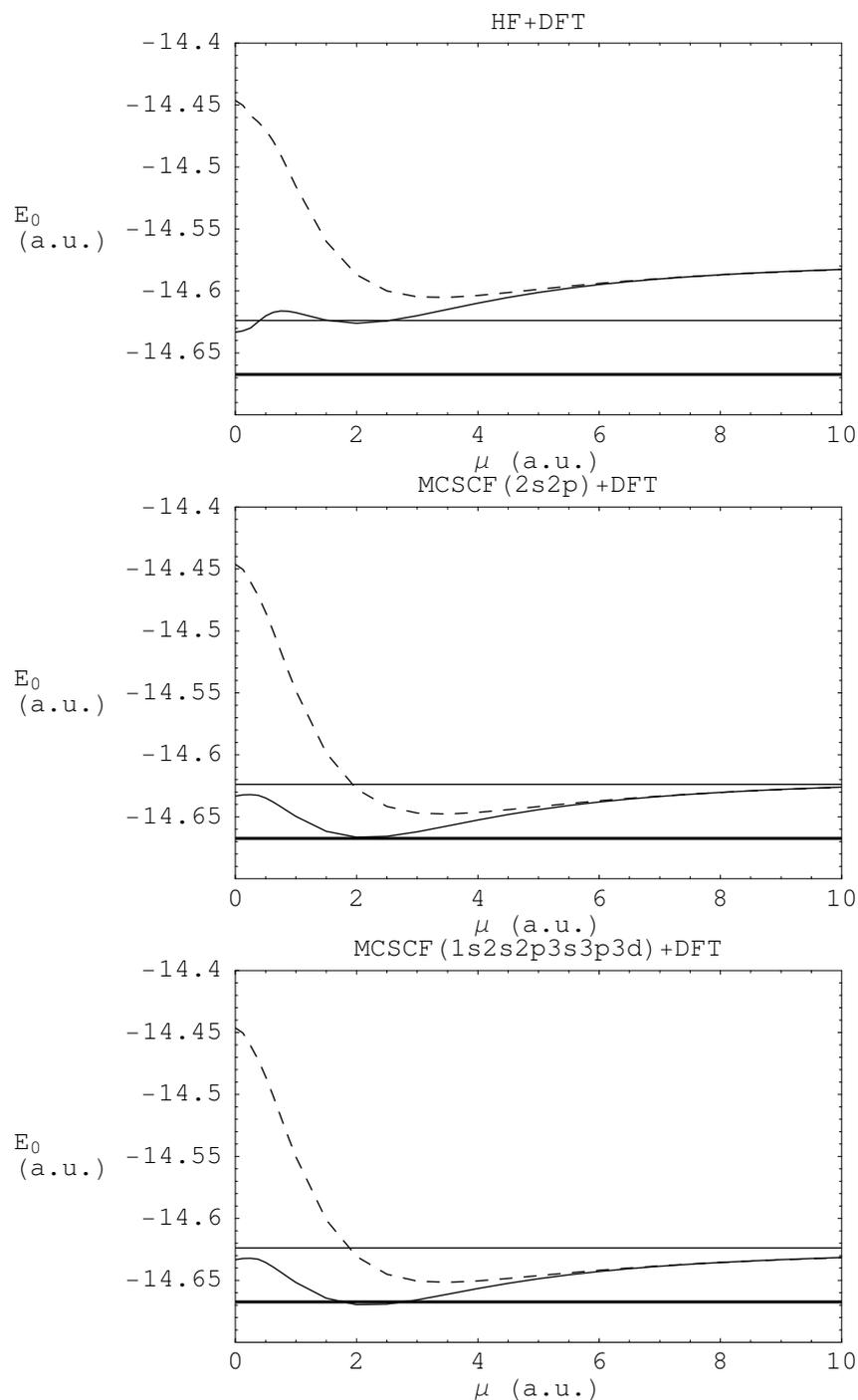


FIG. 7.4: Énergie totale de l'atome Be calculée par les méthodes HF+DFT (haut), MCSCF+DFT avec un espace actif $2s2p$ (milieu) et $1s2s2p3s3p3d$ (bas), utilisant les fonctionnelles d'échange-corrélation de courte portée LDA (courbes tiretées) et PBEHSE (courbes pleines), pour l'interaction erf et avec la base cc-pVTZ. Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » [13], $E_{0,\text{exact}} = -14.6674$ a.u. (ligne épaisse), et l'énergie FCI, $E_{0,\text{FCI}} = -14.6238$ a.u. (ligne fine).

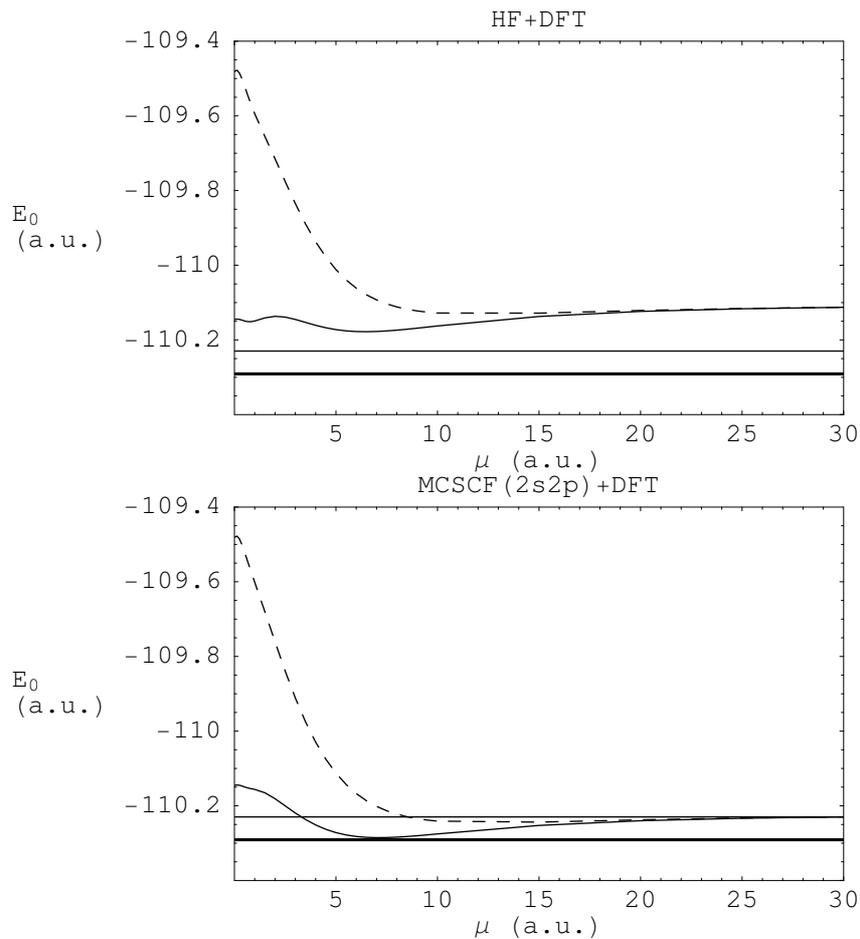


FIG. 7.5: Énergie totale du cation Ne^{6+} calculée par les méthodes HF+DFT (haut) et MCSCF+DFT avec un espace actif $2s2p$ (bas), utilisant les fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée LDA (courbe tiretée) et PBEHSERI (courbe pleine), pour l'interaction erf et avec la base cc-pVTZ. Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » [12], $E_{0,\text{exact}} = -110.2910$ a.u. (ligne épaisse), et l'énergie FCI, $E_{0,\text{FCI}} = -110.2298$ a.u. (ligne fine).

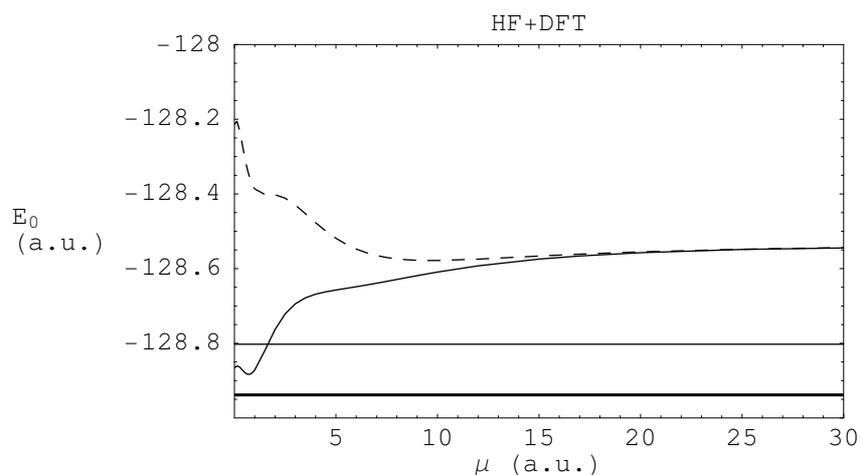


FIG. 7.6: Énergie totale de l'atome Ne calculée par la méthode HF+DFT utilisant les fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée LDA (courbe tiretée) et PBEHSERI (courbe pleine), pour l'interaction erf et avec la base cc-pVTZ. Les droites horizontales indiquent l'énergie « exacte non-relativiste » [13], $E_{0,\text{exact}} = -128.9383$ a.u. (ligne épaisse), et l'énergie CCSD(T), $E_{0,\text{CCSD(T)}} = -128.8025$ a.u. (ligne fine).

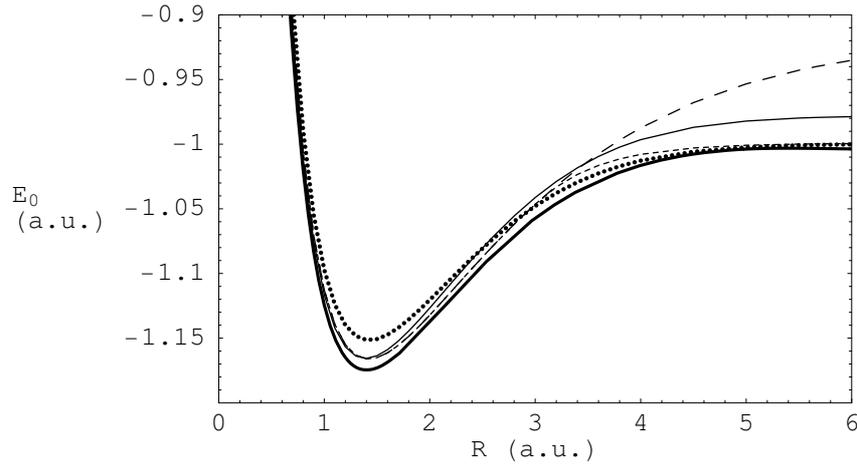


FIG. 7.7: Énergie totale de l'état fondamental de la molécule H_2 en fonction de la distance interatomique R : énergie « exacte non-relativiste » [14] (courbe pleine épaisse), calculs RKS (courbe en tirets longs) et UKS (courbe en tirets courts) avec la fonctionnelle PBE, MCSCF avec l'espace actif $1\sigma_g 1\sigma_u$ (courbe pointillée), MCSCF+DFT avec le même espace actif et la fonctionnelle de courte portée PBEHSERI pour l'interaction erf avec $\mu = 1$ a.u. (courbe pleine fine). La base monoélectronique utilisée est cc-pVTZ.

mental de la molécule H_2 ($X^1\Sigma_g^+$), calculée par les méthodes RKS, UKS, MCSCF avec l'espace actif $1\sigma_g 1\sigma_u$ [CAS(2,2)] et MCSCF+DFT avec le même espace actif. L'énergie « exacte non-relativiste » estimée par Lie et Clementi [14] à partir de données expérimentales est également indiquée. La méthode RKS PBE conduit à une énergie relativement bonne à la distance d'équilibre (erreur de 8 mH à $R = 1.401$ a.u.) mais sous-estime de façon importante l'énergie à la dissociation (erreur de 69 mH à $R = 6$ a.u.), lorsque les orbitales $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ deviennent dégénérées. Au contraire, le calcul MCSCF sous-estime l'énergie exacte à la distance d'équilibre (erreur de 23 mH) mais devient correct à la dissociation, en donnant des poids égaux aux configurations dégénérées $1\sigma_g^2$ et $1\sigma_u^2$. En relâchant les contraintes de symétries spatiale et de spin du système physique dans la fonction d'onde KS, le calcul UKS PBE permet de lever la dégénérescence à la dissociation et d'éliminer pratiquement complètement l'erreur de la fonctionnelle, le prix à payer étant l'introduction d'une densité de spin $n_\alpha(\mathbf{r}) - n_\beta(\mathbf{r})$ non nulle, ce qui est non physique pour un état de spin singulet. La méthode MCSCF+DFT est proche du calcul RKS PBE à l'équilibre, mais conduit à une meilleure dissociation que celle obtenue avec cette dernière méthode, l'énergie tendant plus rapidement vers une constante. La fonction d'onde multiconfigurationnelle $\Psi^{I,\mu}$ obtenue dans cette approche a les mêmes propriétés de symétries spatiale et de spin que la fonction d'onde exacte. Toutefois, à la dissociation, l'énergie MCSCF+DFT s'écarte de la valeur exacte, -1 a.u., une erreur de 25 mH à $R = 6$ a.u. demeurant dans la fonctionnelle PBEHSERI. Pour ce système, selon un critère énergétique, le calcul UKS PBE est donc supérieur au calcul MCSCF+DFT.

L'énergie de l'état fondamental de la molécule Li_2 ($X^1\Sigma_g^+$) est donnée dans la figure 7.8. L'espace actif pour les méthodes MCSCF et MCSCF+DFT est $2\sigma_g 2\sigma_u 1\pi_{u,x} 1\pi_{u,y} 3\sigma_g 1\pi_{g,x} 1\pi_{g,y} 3\sigma_u$ [CAS(2,8)]. Contrairement à la méthode RKS, les approches UKS, MCSCF et MCSCF+DFT donnent un comportement correct à la dissociation, l'énergie atteignant une constante pour $R \gtrsim 10$ a.u.. L'énergie totale en MCSCF est très sous-estimée, principalement à cause de la non prise en compte de la corrélation de cœur. Le calcul UKS sous-estime aussi l'énergie totale ce qui reflète un traitement incorrect des effets de corrélation de quasi-dégénérescence des orbitales de valence, présents dans ce système à toute distance interatomique. En prenant en compte à la fois la corrélation de cœur et la quasi-dégénérescence, la méthode MCSCF+DFT conduit à une surface d'énergie potentielle proche de la surface exacte, l'erreur étant par exemple de 6 mH à

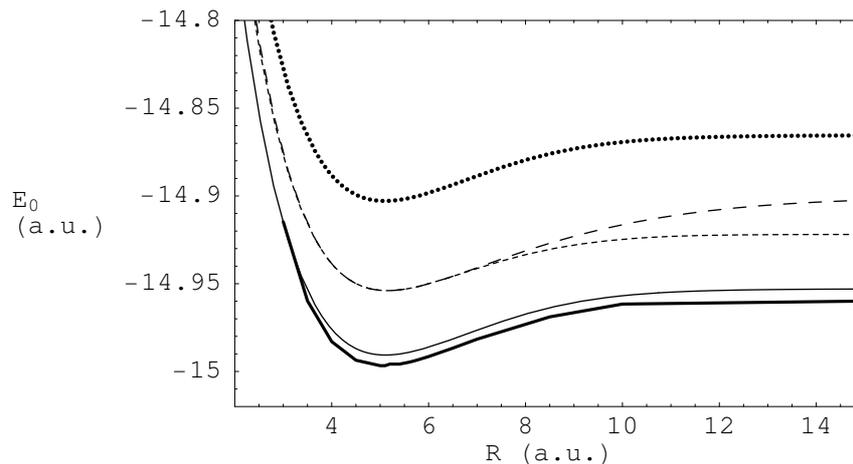


FIG. 7.8: Énergie totale de l'état fondamental de la molécule Li_2 en fonction de la distance interatomique R : énergie « exacte non-relativiste » [14] (courbe pleine épaisse), calculs RKS (courbe en tirets longs) et UKS (courbe en tirets courts) avec la fonctionnelle PBE, MCSCF avec l'espace actif $2\sigma_g 2\sigma_u 1\pi_{u,x} 1\pi_{u,y} 3\sigma_g 1\pi_{g,x} 1\pi_{g,y} 3\sigma_u$ (courbe pointillée), MCSCF+DFT avec le même espace actif et la fonctionnelle de courte portée PBEHSERI pour l'interaction erf avec $\mu = 1$ a.u. (courbe pleine fine). La base monoélectronique utilisée est cc-pVTZ.

la distance d'équilibre.

L'énergie de l'état fondamental de la molécule N_2 ($X^1\Sigma_g^+$) est donnée dans la figure 7.9. L'espace actif pour les méthodes MCSCF et MCSCF+DFT est $2\sigma_g 2\sigma_u 3\sigma_g 1\pi_{u,x} 1\pi_{u,y} 1\pi_{g,x} 1\pi_{g,y} 3\sigma_u$ [CAS(10,8)]. Comme pour les cas précédents, les méthodes UKS, MCSCF et MCSCF+DFT prédisent correctement la constance de l'énergie pour $R \gtrsim 5$ a.u.. À la dissociation, les approches RKS et MCSCF+DFT surestiment fortement l'énergie, ce qui souligne la difficulté de décrire l'état dissocié $\text{N}(^4S) + \text{N}(^4S)$ en se limitant à une fonctionnelle de la seule densité électronique. En brisant les symétries d'espace et de spin, l'approche UKS améliore l'énergie à la dissociation.

La figure 7.10 montre la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule F_2 ($X^1\Sigma_g^+$). L'espace actif choisi pour les méthodes MCSCF et MCSCF+DFT est $2\sigma_g 2\sigma_u 1\pi_{u,x} 1\pi_{u,y} 3\sigma_g 1\pi_{g,x} 1\pi_{g,y} 3\sigma_u$ [CAS(14,8)]. Pour ce système, la surface d'énergie potentielle obtenue en MCSCF+DFT est relativement bien parallèle à la surface d'énergie potentielle exacte.

Pour une analyse plus quantitative, le tableau 7.1 regroupe les distances interatomiques à l'équilibre et les énergies de dissociation des molécules H_2 , Li_2 , N_2 et F_2 . À l'exception de Li_2 , la méthode MCSCF+DFT conduit à des distances d'équilibre plus courtes que celles obtenues en MCSCF. Pour H_2 et Li_2 , les distances d'équilibre MCSCF+DFT sont meilleures que celles calculées en RKS. En revanche, pour N_2 et F_2 le calcul RKS donne des distances d'équilibre plus précises. Les énergies de dissociation obtenues en MCSCF+DFT sont toujours meilleures que celles calculées en RKS. Pour Li_2 et F_2 , elles sont aussi plus précises que celles déterminées par un calcul UKS.

7.4 Molécule d'éthylène

Pour finir, nous abordons le problème du calcul de la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule d'éthylène C_2H_4 lors de la rotation de l'angle dièdre HCCH, noté α (voir par exemple les références [16, 17]).

Pour un angle α quelconque ($\alpha \neq 0^\circ$ et $\alpha \neq 90^\circ$), le groupe de symétrie de la molécule est D_2 (la liaison CC est choisie suivant l'axe z). L'orbitale moléculaire HF la plus haute occupée est $2b_3$, de caractère π liant pour la liaison CC. L'orbitale moléculaire HF la plus basse vacante est $2b_2$,

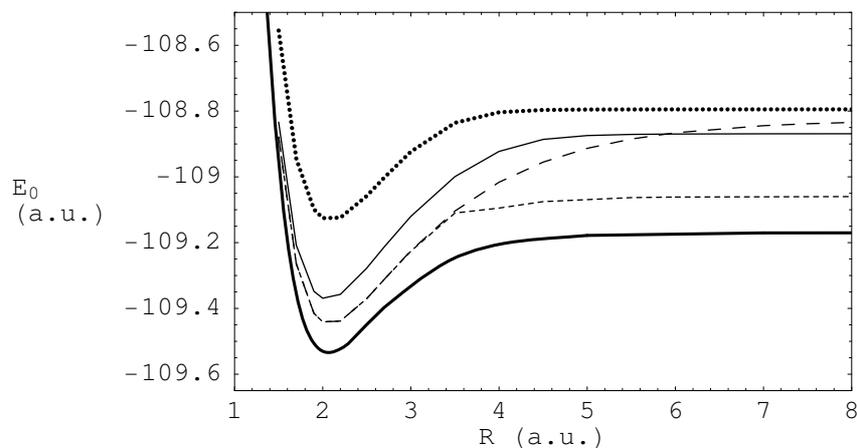


FIG. 7.9: Énergie totale de l'état fondamental de la molécule N_2 en fonction de la distance interatomique R : énergie « exacte non-relativiste » [15] (courbe pleine épaisse), calculs RKS (courbe en tirets longs) et UKS (courbe en tirets courts) avec la fonctionnelle PBE, MCSCF avec l'espace actif $2\sigma_g 2\sigma_u 3\sigma_g 1\pi_{u,x} 1\pi_{u,y} 1\pi_{g,x} 1\pi_{g,y} 3\sigma_u$ (courbe pointillée), MCSCF+DFT avec le même espace actif et la fonctionnelle de courte portée PBEHSERI pour l'interaction erf avec $\mu = 1$ a.u. (courbe pleine fine). La base monoélectronique utilisée est cc-pVTZ.

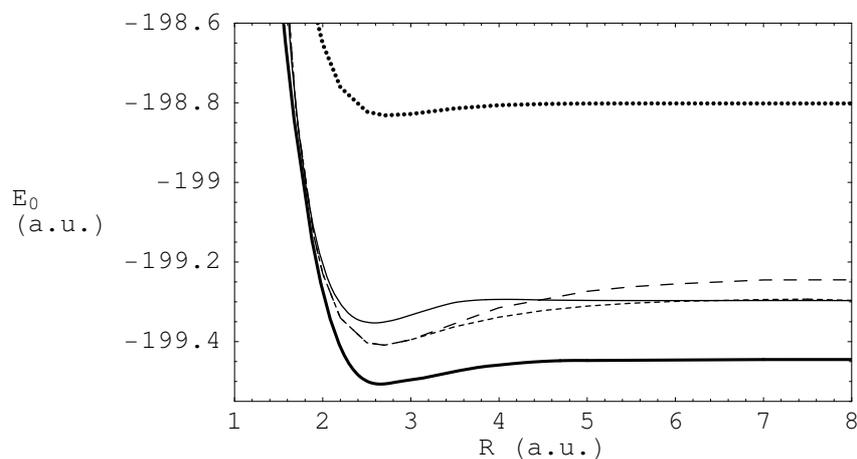


FIG. 7.10: Énergie totale de l'état fondamental de la molécule F_2 en fonction de la distance interatomique R : énergie « exacte non-relativiste » [15] (courbe pleine épaisse), calculs RKS (courbe en tirets longs) et UKS (courbe en tirets courts) avec la fonctionnelle PBE, MCSCF avec l'espace actif $2\sigma_g 2\sigma_u 1\pi_{u,x} 1\pi_{u,y} 3\sigma_g 1\pi_{g,x} 1\pi_{g,y} 3\sigma_u$ (courbe pointillée), MCSCF+DFT avec le même espace actif et la fonctionnelle de courte portée PBEHSERI pour l'interaction erf avec $\mu = 1$ a.u. (courbe pleine fine). La base monoélectronique utilisée est cc-pVTZ.

Molécule		R_e (a.u.)	D_e (eV)
H_2 ($X^1\Sigma_g^+$)	MCSCF	1.428	4.13
	RKS PBE	1.419	6.79
	UKS PBE		4.54
	MCSCF+DFT	1.390	5.11
	Exp.	1.401	4.75
Li_2 ($X^1\Sigma_g^+$)	MCSCF	5.104	1.01
	RKS PBE	5.151	1.46
	UKS PBE		0.87
	MCSCF+DFT	5.109	1.02
	Exp.	5.051	1.14
N_2 ($X^1\Sigma_g^+$)	MCSCF	2.091	9.19
	RKS PBE	2.087	18.11
	UKS PBE		10.56
	MCSCF+DFT	2.058	13.69
	Exp.	2.073	9.91
F_2 ($X^1\Sigma_g^+$)	MCSCF	2.776	0.83
	RKS PBE	2.663	4.48
	UKS PBE		2.36
	MCSCF+DFT	2.589	1.53
	Exp.	2.679	1.66

TAB. 7.1: Distance interatomique à l'équilibre (R_e) et énergie de dissociation (D_e) des molécules H_2 , Li_2 , N_2 et F_2 dans leur état fondamental, calculées avec les méthodes MCSCF, RKS et UKS avec la fonctionnelle PBE, MCSCF+DFT avec la fonctionnelle PBEHSERI et l'interaction erf pour $\mu = 1$ a.u.. Les données expérimentales (voir la référence [15]) sont également indiquées.

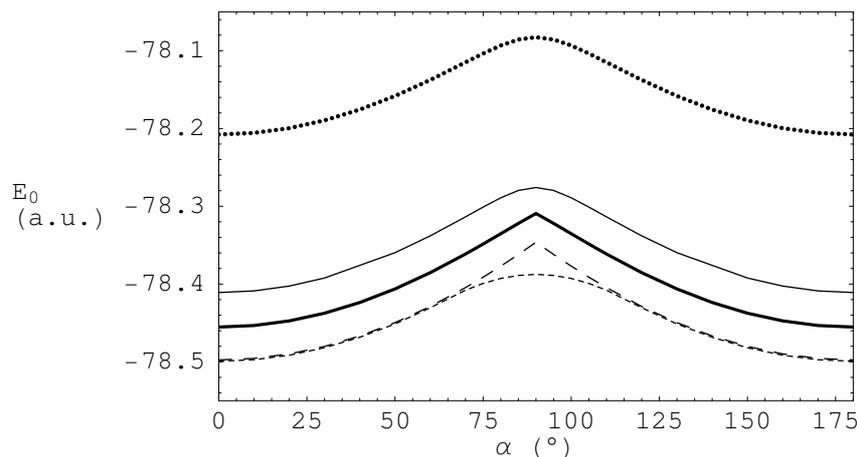


FIG. 7.11: Énergie totale de l'état fondamental de la molécule d'éthylène C_2H_4 en fonction de l'angle dièdre HCCH (α) : calculs RKS (courbe en tirets longs) et UKS (courbe en tirets courts) avec la fonctionnelle PBE, CCSD(T) (courbe pleine épaisse), MCSCF avec l'espace actif $2a2b_11b_23a1b_32b_32b_24a3b_13b_23b_34b_1$ (courbe pointillée), MCSCF+DFT avec le même espace actif et la fonctionnelle de courte portée PBEHSERI pour l'interaction erf avec $\mu = 1$ a.u. (courbe pleine fine). La base monoélectronique utilisée est cc-pVTZ.

de caractère π antiliant pour la liaison CC. À $\alpha = 0^\circ$, ces orbitales sont énergétiquement bien séparées. À $\alpha = 90^\circ$, elles deviennent dégénérées par raison de symétrie et un biradical est obtenu par brisure de la liaison π CC. Il se produit alors un croisement évité entre les configurations $\dots 2b_3^2 2b_2^0$ et $\dots 2b_3^0 2b_2^2$, qui nécessite l'emploi d'une méthode multiconfigurationnelle.

La figure 7.11 représente l'énergie de l'état fondamental de la molécule d'éthylène en fonction de l'angle α , calculée par les méthodes RKS et UKS avec la fonctionnelle PBE, CCSD(T), MCSCF avec l'espace actif de valence complet $2a2b_11b_23a1b_32b_32b_24a3b_13b_23b_34b_1$ [CAS(12,12)] et MCSCF+DFT avec le même espace actif, utilisant la fonctionnelle PBEHSERI pour $\mu = 1$ a.u.. Les autres paramètres géométriques ont été gelés à la géométrie d'équilibre expérimentale [18] : $R_{CC} = 2.521$ a.u., $R_{CH} = 2.043$ a.u. et $\theta_{HCH} = 117.36^\circ$.

La méthode RKS conduit à une courbe de l'énergie en fonction de α présentant un point anguleux à $\alpha = 90^\circ$, reflétant le fait que l'approximation PBE est manifestement incapable de rendre compte du croisement évité. La méthode CCSD(T) basée sur la référence monodéterminantale $\dots 2b_1^2 2b_3^0$ ne donne pas le même poids aux configurations $\dots 2b_1^2 2b_3^0$ et $\dots 2b_1^0 2b_3^2$ et est tout aussi incapable de décrire le croisement évité. Au contraire, la méthode MCSCF décrit correctement le croisement évité, sans point anguleux. Le calcul UKS donne aussi un profil d'énergie correct. La méthode MCSCF+DFT permet également de décrire le croisement évité, tout en améliorant l'énergie totale MCSCF grâce à la prise en compte de l'énergie de corrélation « dynamique » par la fonctionnelle de la densité.

Les valeurs de la barrière de rotation, $\Delta E = E_0(\alpha = 90^\circ) - E_0(\alpha = 0^\circ)$, calculées par RKS, UKS, CCSD(T), MCSCF et MCSCF+DFT (avec le même espace actif que précédemment) sont données dans la tableau 7.2 et comparées à la valeur expérimentale [19]. Dans ces calculs, les géométries en $\alpha = 0^\circ$ et $\alpha = 90^\circ$ optimisées au niveau MCSCF avec un espace actif $2b_3 2b_2$ [CAS(2,2)] ont été utilisées. Les calculs RKS ($\Delta E_{RKS} = 91.3$ kcal/mol) et CCSD(T) ($\Delta E_{CCSD(T)} = 86.6$ kcal/mol) surestiment fortement la valeur de la barrière d'énergie expérimentale ($\Delta E_{exp} = 65.0$ kcal/mol). Au contraire, la méthode MCSCF ($\Delta E_{MCSCF} = 69.2$ kcal/mol) est relativement en bon accord avec l'expérience, suggérant que la hauteur de la barrière est largement déterminée par la partie de l'énergie de corrélation due à la dégénérescence. Le calcul UKS ($\Delta E_{UKS} = 64.5$ kcal/mol) est en très bon accord avec l'expérience. La méthode MCSCF+DFT ($\Delta E_{MCSCF+DFT} = 79.7$ kcal/mol) donne une valeur de barrière intermédiaire entre les cas limites

	ΔE (kcal/mol)
MCSCF	69.2
RKS PBE	91.3
UKS PBE	64.5
CCSD(T)	86.6
MCSCF+DFT	79.7
Exp.	65.0

TAB. 7.2: Barrière énergétique de rotation $\Delta E = E_0(\alpha = 90^\circ) - E_0(\alpha = 0^\circ)$ de la molécule d'éthylène C_2H_4 , calculée par les méthodes MCSCF, RKS et UKS avec la fonctionnelle PBE, CCSD(T), MCSCF+DFT avec la fonctionnelle PBEHSERI et l'interaction erf pour $\mu = 1$ a.u.. La barrière mesurée expérimentalement [19] est également indiquée.

RKS ($\mu = 0$) et MCSCF ($\mu \rightarrow \infty$).

7.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons testé sur quelques systèmes atomiques et moléculaires les méthodes HF+DFT et MCSCF+DFT, combinant un calcul HF ou MCSCF de longue portée avec une fonctionnelle de la densité de courte portée.

Il a été vérifié sur des systèmes atomiques simples que la fonctionnelle de courte portée PBEHSERI permet de corriger les manques de la fonctionnelle de courte portée LDA. Pour des atomes non quasi-dégénérés tels que l'atome d'hélium ou de néon, l'énergie totale calculée par la méthode HF+DFT avec la fonctionnelle PBEHSERI est alors, à la valeur optimale du paramètre d'interaction μ , soit plus précise, soit aussi précise que celle obtenue par un calcul KS avec la fonctionnelle PBE. Dans le cas d'un système quasi-dégénéré comme l'atome de béryllium, la méthode MCSCF+DFT conduit à une meilleure énergie totale que celle donnée par un calcul KS avec la fonctionnelle PBE.

Le calcul de surfaces d'énergie potentielle de quelques molécules diatomiques homonucléaires suggère que, dans ce domaine, la méthode MCSCF+DFT a la capacité d'améliorer le calcul RKS avec la fonctionnelle PBE, aboutissant à un meilleur comportement de l'énergie à la dissociation. Les exemples présentés ici ne permettent pas de dégager une tendance générale dans la comparaison des méthodes UKS et MCSCF+DFT, cette dernière pouvant parfois améliorer et parfois détériorer l'énergie de dissociation calculée en UKS. Par exemple, pour le cas de H_2 et surtout N_2 , la méthode MCSCF+DFT conduit à une erreur sur l'énergie à la dissociation plus grande que celle obtenue par un calcul UKS avec la fonctionnelle PBE. Il a été argumenté que, dans ce cas, les densités de spin $n_\alpha(\mathbf{r})$ et $n_\beta(\mathbf{r})$ introduites dans la méthode UKS doivent être vues comme des quantités intermédiaires sans signification physique permettant d'imposer une bonne densité de paires coalescentes dans la fonctionnelle d'échange-corrélation [20]. L'introduction de la densité de paires coalescentes dans la fonctionnelle PBEHSERI pourrait améliorer de la même manière les courbes de dissociation MCSCF+DFT.

La détermination du profil d'énergie au cours de la torsion de la molécule d'éthylène, lors de laquelle s'opère un croisement évité, fournit un exemple simple de problème où le caractère multiconfigurationnel de la méthode de calcul est crucial. Dans ce cas, contrairement à un calcul RKS, la méthode MCSCF+DFT permet d'obtenir un profil d'énergie qualitativement correct, similaire à ceux obtenus par des calculs MCSCF et UKS. D'un point de vue quantitatif, la valeur de la barrière d'énergie calculée par l'approche MCSCF+DFT est meilleure que celle donnée par un calcul RKS mais reste trop grande comparée aux valeurs plus précises obtenues en MCSCF et UKS, ce qui souligne encore une fois les limitations de la fonctionnelle PBEHSERI.

Ces premiers tests de la méthode MCSCF+DFT avec la fonctionnelle PBEHSERI suggèrent donc bien que cette approche permet d'introduire les effets de corrélation de (quasi-)dégénérescence et améliore la méthode RKS avec la fonctionnelle PBE pour des systèmes où ceux-ci sont importants. Dans les systèmes moléculaires envisagés, les résultats ne sont néanmoins pas encore satisfaisants d'un point de vue quantitatif, la précision de la méthode n'atteignant pas toujours celle de l'approche UKS. Il conviendrait dans un premier temps d'élargir l'ensemble des tests afin de pouvoir tirer des conclusions plus sûres et dans un deuxième temps de perfectionner les approximations mises en jeu dans la méthode.

Bibliographie

- [1] T. Helgaker, H. J. A. Jensen, P. Jorgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Agren, A. A. Auer, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Hättig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. Mikkelsen, P. Norman, M. Packer, T. B. Pedersen, T. A. Ruden, A. Sanchez, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor and O. Vahtras, DALTON, a molecular electronic structure program, Release 1.2 (2001).
- [2] J. K. Pedersen and H. J. A. Jensen, to appear in *J. Chem. Phys.*
- [3] H. J. A. Jensen and P. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **80**, 1204 (1984).
- [4] H. J. A. Jensen and H. Agren, *Chem. Phys. Lett.* **110**, 140 (1984).
- [5] H. J. A. Jensen and H. Agren, *Chem. Phys.* **104**, 229 (1986).
- [6] H. J. A. Jensen, P. Jorgensen and H. Agren, *J. Chem. Phys.* **87**, 451 (1987).
- [7] H. J. A. Jensen, P. Jorgensen, H. Agren and J. Olsen, *J. Chem. Phys.* **88**, 3834 (1988).
- [8] H. J. A. Jensen, in *Relativistic and Electron Correlation Effects in Molecules and Solids*, edited by G. L. Malli (Plenum, New York, 1994), p. 179.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [10] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [11] D. Woon and T. Dunning, *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994).
- [12] E. R. Davidson, S. A. Hagstrom, S. J. Chakravorty, V. M. Umar and C. F. Fischer, *Phys. Rev. A* **44**, 7071 (1991).
- [13] S. J. Chakravorty, S. R. Gwaltney, E. R. Davidson, F. A. Parpia and C. F. Fischer, *Phys. Rev. A* **47**, 3649 (1993).
- [14] G. C. Lie and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **60**, 1275 (1974).
- [15] G. C. Lie and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **60**, 1288 (1974).
- [16] A. I. Krylov, C. D. Sherrill, E. F. C. Byrd and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **109**, 10669 (1998).
- [17] K. Y. R. Takeda, S. Yamanaka, *Int. J. Quantum. Chem.* **93**, 317 (2003).
- [18] G. Herzberg, *Molecular spectroscopy and molecular structure; Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules, vol. III* (van Nostrand Reinhold, New York, 1966).
- [19] J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch and F. S. Looney, *J. Chem. Phys.* **23**, 315 (1955).
- [20] J. P. Perdew, A. Savin and K. Burke, *Phys. Rev. A* **51**, 4531 (1995).

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse constitue une contribution à l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham basée sur une décomposition longue portée/courte portée de l'interaction électronique, visant à améliorer le traitement des effets de corrélation de (quasi-)dégénérescence des systèmes atomiques et moléculaires en théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette approche met en jeu un calcul de type fonction d'onde pour la contribution de longue portée à l'énergie complété de façon autocohérente par une fonctionnelle de la densité pour la contribution de courte portée. La méthode avait déjà été essayée sur quelques systèmes atomiques et moléculaires en appliquant un calcul de type interaction de configuration pour la partie de longue portée et l'approximation locale pour la partie de courte portée. Ces essais étaient à la fois encourageants concernant le traitement de la (quasi-)dégénérescence et révélateurs de limitations importantes de la méthode relatives notamment à l'obtention de l'énergie totale.

Partant de ces études, nous avons réexaminé cette approche et poursuivi son développement afin d'étendre son domaine d'application. Les apports de ce travail sont de trois types.

Premièrement, nous avons renforcé la justification du choix de la décomposition longue portée/courte portée de l'énergie. Pour une décomposition de l'interaction électronique donnée, il existe au moins deux décompositions possibles de l'énergie suivant que les termes mixtes longue portée/courte portée sont attribués à la contribution de longue portée ou de courte portée de l'énergie. Des résultats sur l'atome d'hélium suggèrent que la décomposition dans laquelle ces termes mixtes sont attribués à la fonctionnelle de courte portée, qui avait été à l'origine retenue simplement pour faciliter l'application pratique de la méthode, est aussi la décomposition optimale vis-à-vis de la performance de l'approximation locale. Nous avons aussi étudié l'arbitraire dans la forme de l'interaction choisie pour la décomposition, en comparant l'interaction qui avait été utilisée jusqu'à présent, l'interaction erf, à une nouvelle interaction, l'interaction erfgau. Des résultats sur quelques systèmes atomiques montrent que la forme de l'interaction choisie peut avoir une influence significative sur la précision de l'approximation locale, particulièrement pour l'énergie d'échange, la situation pouvant être plus favorable avec l'interaction erfgau mais pas d'une manière systématique.

Deuxièmement, nous avons permis de mieux comprendre la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée exacte, la quantité centrale de la méthode, et contribué à l'explication des succès et des échecs de son approximation locale. Il avait déjà été constaté dans des travaux antérieures que cette approximation donnait des énergies d'échange-corrélation d'autant plus précises que la portée de l'interaction électronique associée était courte. L'étude de potentiels et d'énergies locales par particule d'échange-corrélation calculés de manière précise pour quelques systèmes atomiques que nous avons menée a confirmé ce fait au niveau local et a permis, de surcroît, de mieux comprendre les limitations de l'approximation locale pour les systèmes comportant plusieurs couches électroniques. Lorsque la portée de l'interaction est suffisamment courte pour que cette approximation décrive bien les effets de corrélation dans la partie de valence du système, cette portée est encore trop longue pour que les effets de corrélation de la partie de cœur, correspondant à des densités électroniques plus fortes, soient bien pris en compte. L'étude de propriétés théoriques de la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée exacte a aussi

contribué à mieux comprendre l'approximation locale. Ainsi, nous avons montré que la forme du développement de la fonctionnelle de courte portée exacte lorsque l'interaction associée approche l'interaction coulombienne diffère de celle du développement de son approximation locale. Au contraire, dans la limite d'une interaction de très courte portée, la fonctionnelle d'échange-corrélation exacte et son approximation locale admettent la même forme de développement déterminé par la densité de paires à la coalescence, le succès de l'approximation locale pouvant alors être expliqué par une bonne transférabilité de cette quantité du gaz homogène d'électrons au système inhomogène. L'étude de relations de transformation d'échelle satisfaites par la fonctionnelle de courte portée exacte a permis d'expliquer pourquoi son approximation locale ne se dégrade pas dans la limite des hautes densités, contrairement au cas coulombien. Certaines des relations théoriques que nous avons établies, comme le théorème du viriel généralisé aux fonctionnelles de courte portée, restent à exploiter.

Troisièmement, nous avons exploré diverses approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée dépassant l'approximation locale. Nos propres tentatives d'amélioration de la fonctionnelle d'échange restant insatisfaisantes, nous avons opté pour une fonctionnelle d'échange de courte portée, proposée par d'autres auteurs dans un contexte différent, construite à partir d'un modèle du trou d'échange ajusté sur la fonctionnelle d'échange PBE de la méthode de Kohn-Sham. Concernant la fonctionnelle de corrélation, nous avons construit une approximation par interpolation entre la fonctionnelle de corrélation PBE de la méthode de Kohn-Sham et le développement asymptotique de l'approximation locale dans la limite d'une interaction de très courte portée. Cette fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée étend le domaine d'application de l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham en ajoutant à l'ambition du traitement correct de la (quasi-)dégénérescence celle de l'obtention d'une bonne énergie totale, ce qui restait hors de portée avec l'approximation locale. Quelques exemples sur des systèmes atomiques et moléculaires - série isoélectronique de l'atome de béryllium, dissociations de molécules diatomiques homonucléaires, croisement évité lors de la torsion de la molécule d'éthylène - ont confirmé que l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham, dans sa présente implémentation utilisant les techniques MCSCF, peut apporter une amélioration au traitement des effets de corrélation de (quasi-)dégénérescence en comparaison à la méthode *Restricted* Kohn-Sham. Dans les cas où la (quasi-)dégénérescence peut être artificiellement levée par brisure de la symétrie du système, la méthode *Unrestricted* Kohn-Sham reste parfois supérieure.

Les essais de l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham sont à poursuivre; d'autres développements seront sans doute nécessaires pour que cette approche puisse être utilisée en routine. Un perfectionnement immédiat de la méthode pourrait probablement être obtenu en construisant des fonctionnelles d'échange-corrélation de courte portée dépendantes, en plus de la densité électronique, de la densité de spin ou d'une autre quantité comme la densité de paires à la coalescence afin d'améliorer le traitement des systèmes à caractère couches ouvertes, apparaissant souvent avec les effets de (quasi-)dégénérescence. À plus long terme, il serait intéressant de poursuivre l'idée, rapidement abordé dans ce travail, de l'utilisation d'un terme d'échange de courte portée « exact », calculé à l'aide d'une fonction d'onde au lieu d'une fonctionnelle. Il semble également possible d'optimiser de façon plus systématique la forme de la décomposition de l'interaction électronique vis-à-vis de la performance des approximations pour la fonctionnelle de courte portée. Enfin, même si l'amélioration de la fonctionnelle de courte portée nous a permis de rendre la méthode moins sensible à la valeur choisie de la portée de la décomposition, ce choix reste arbitraire et d'avantage d'expérience est nécessaire pour le rationaliser et l'optimiser.

Pour finir, mentionnons que, outre le traitement des effets de (quasi-)dégénérescence, l'approche générale de la décomposition longue portée/courte portée de l'énergie en théorie de la fonctionnelle de la densité peut être aussi utile dans les situations où la physique du système étudié est déterminée par des effets de corrélation de longue portée telles que les interactions de van

der Waals, qui sont ne pas décrites par la méthode de Kohn-Sham utilisant des approximations locales ou semilocales. En marge de cette thèse, le formalisme de l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham a ainsi été adapté au calcul d'interactions de van der Waals dans des dimères de gaz rares en employant une méthode perturbative, plus adaptée à la physique du problème, pour le calcul de la partie de longue portée de l'énergie.

Annexes

Annexe A

Intégrales biélectroniques modifiées

Dans cette annexe, nous donnons des détails sur le calcul des éléments de matrice des interactions modifiées erf et erfau sur une base de fonctions gaussiennes (« intégrales biélectroniques »). Ces intégrales modifiées ont été implémentées dans le module Seward [1] du programme MOLPRO [2] suivant la méthode de la quadrature de Rys [3] (voir aussi la référence [4]). Pour d'autres implémentations d'intégrales biélectroniques associées à diverses interactions modifiées, voir les références [5–7].

La forme générale d'une intégrale biélectronique à quatre centres atomiques est

$$[\mathbf{ab}|w_{ee}(r_{12})|\mathbf{cd}] = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi(\mathbf{r}_1, \zeta_a, \mathbf{a}, \mathbf{A}) \phi(\mathbf{r}_1, \zeta_b, \mathbf{b}, \mathbf{B}) w_{ee}(r_{12}) \phi(\mathbf{r}_2, \zeta_c, \mathbf{c}, \mathbf{C}) \phi(\mathbf{r}_2, \zeta_d, \mathbf{d}, \mathbf{D}), \quad (\text{A.1})$$

où $w_{ee}(r_{12})$ est l'interaction électronique et ϕ est une fonction de base gaussienne primitive non-normalisée cartésienne

$$\phi(\mathbf{r}, \zeta, \mathbf{n}, \mathbf{R}) = (x - R_x)^{n_x} (y - R_y)^{n_y} (z - R_z)^{n_z} e^{-\zeta(\mathbf{r}-\mathbf{R})^2}. \quad (\text{A.2})$$

En réalité, il est nécessaire de ne calculer explicitement que les intégrales du type

$$[\mathbf{e0}|w_{ee}(r_{12})|\mathbf{f0}] = \kappa_{AB}\kappa_{CD} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (x_1 - A_x)^{e_x} (y_1 - A_y)^{e_y} (z_1 - A_z)^{e_z} e^{-\zeta(\mathbf{r}_1-\mathbf{P})^2} w_{ee}(r_{12}) (x_2 - C_x)^{f_x} (y_2 - C_y)^{f_y} (z_2 - C_z)^{f_z} e^{-\eta(\mathbf{r}_2-\mathbf{Q})^2}, \quad (\text{A.3})$$

où $\zeta = \zeta_a + \zeta_b$, $\eta = \zeta_c + \zeta_d$, $\mathbf{P} = (\zeta_a \mathbf{A} + \zeta_b \mathbf{B}) / (\zeta_a + \zeta_b)$, $\mathbf{Q} = (\zeta_c \mathbf{C} + \zeta_d \mathbf{D}) / (\zeta_c + \zeta_d)$, $\kappa_{AB} = \exp\{-[\zeta_a \zeta_b / (\zeta_a + \zeta_b)](\mathbf{A} - \mathbf{B})^2\}$ et $\kappa_{CD} = \exp\{-[\zeta_c \zeta_d / (\zeta_c + \zeta_d)](\mathbf{C} - \mathbf{D})^2\}$. Les intégrales générales $[\mathbf{ab}|w_{ee}(r_{12})|\mathbf{cd}]$ sont alors obtenues en appliquant la relation de transfert [1] aux intégrales $[\mathbf{e0}|w_{ee}(r_{12})|\mathbf{f0}]$ avec $\mathbf{e} = \max(\mathbf{a}, \mathbf{b}) \dots \mathbf{a} + \mathbf{b}$ et $\mathbf{f} = \max(\mathbf{c}, \mathbf{d}) \dots \mathbf{c} + \mathbf{d}$.

Pour l'interaction coulombienne $w_{ee}(r_{12}) = 1/r_{12}$, ces intégrales peuvent s'écrire

$$[\mathbf{e0}|1/r_{12}|\mathbf{f0}] = \int_0^1 dt P_n(t) e^{-t^2 \rho (\mathbf{P}-\mathbf{Q})^2}, \quad (\text{A.4})$$

avec $\rho = \zeta \eta / (\zeta + \eta)$ et $P_n(t)$ sont les polynômes de Rys de degré $n = e_x + e_y + e_z + f_x + f_y + f_z$ en t^2

$$P_n(t) = 2 \left(\frac{\rho}{\pi}\right)^{1/2} \kappa_{AB}\kappa_{CD} \left(\frac{\rho}{\zeta}\right)^{3/2} \left(\frac{\rho}{\eta}\right)^{3/2} I'_x(e_x, f_x, t) I'_y(e_y, f_y, t) I'_z(e_z, f_z, t), \quad (\text{A.5})$$

où I'_λ ($\lambda = x, y, z$) sont les intégrales 2D satisfaisant à la relation de récurrence

$$I'_\lambda(e_\lambda + 1, f_\lambda) = \left((P_\lambda - A_\lambda) + \frac{\rho t^2}{\zeta} (Q_\lambda - P_\lambda) \right) I'_\lambda(e_\lambda, f_\lambda) + \frac{e_\lambda}{2\zeta} \left(1 - \frac{\rho t^2}{\zeta} \right) I'_\lambda(e_\lambda - 1, f_\lambda) + \frac{f_\lambda \rho t^2}{2\zeta \eta} I'_\lambda(e_\lambda, f_\lambda - 1), \quad (\text{A.6})$$

avec la valeur initiale $I'_\lambda(0, 0) = 1$. L'équation (A.4) peut être évaluée exactement par la quadrature de Rys

$$[\mathbf{e0}|1/r_{12}|\mathbf{f0}] = 2 \left(\frac{\rho}{\pi} \right)^{1/2} \kappa_{AB} \kappa_{CD} \left(\frac{\rho}{\zeta} \right)^{3/2} \left(\frac{\rho}{\eta} \right)^{3/2} \sum_{\alpha=1}^{n_{\text{Rys}}} I'_x(e_x, f_x, t_\alpha) I'_y(e_y, f_y, t_\alpha) I'_z(e_z, f_z, t_\alpha) w_\alpha, \quad (\text{A.7})$$

où t_α et $w_\alpha = \exp\{-t_\alpha^2 \rho (\mathbf{P} - \mathbf{Q})^2\}$ sont les racines et les poids des polynômes de Rys et $n_{\text{Rys}} > n/2$.

Les intégrales modifiées pour l'interaction erf, $[\mathbf{e0}|\text{erf}(\mu r_{12})/r_{12}|\mathbf{f0}]$, peuvent être facilement calculées suivant la même procédure en appliquant partout la simple modification [8, 9] : $1/\rho \rightarrow 1/\rho + 1/\mu^2$. Par rapport au cas coulombien, dans l'équation (A.6) les coefficients de la récurrence sont donc modifiés, et dans l'équation (A.7) les préfacteurs, les poids w_α et les racines t_α , dépendant de ρ , sont également modifiés.

Pour calculer les intégrales associées à l'interaction erf_{gau}, des intégrales supplémentaires du type $[\mathbf{e0}|C \exp(-ar_{12}^2)|\mathbf{f0}]$ sont requises. Ces intégrales peuvent être calculées comme une quadrature de Rys à un seul point de racine $t_a = \sqrt{a^2/(\rho + a^2)}$ et de poids $w_a = \exp\{-t_a^2 \rho (\mathbf{P} - \mathbf{Q})^2\}$, et avec un préfacteur modifié dépendant de t_a

$$[\mathbf{e0}|C \exp(-ar_{12}^2)|\mathbf{f0}] = C(1 - t_a^2)^{3/2} \kappa_{AB} \kappa_{CD} \left(\frac{\rho}{\zeta} \right)^{3/2} \left(\frac{\rho}{\eta} \right)^{3/2} \times I'_x(e_x, f_x, t_a) I'_y(e_y, f_y, t_a) I'_z(e_z, f_z, t_a) w_a. \quad (\text{A.8})$$

Bibliographie

- [1] R. Lindh, U. Ryu and B. Liu, *J. Chem. Phys.* **95**, 5889 (1991).
- [2] R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson and H.-J. Werner, *MOLPRO, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.2* (2002).
- [3] M. Dupuis, J. Rys and H. F. King, *The Journal of Chemical Physics* **65**, 111 (1976).
- [4] T. Helgaker, P. Jorgensen and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley, Chichester, 2002).
- [5] P. M. W. Gill and R. D. Adamson, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 105 (1996).
- [6] P. M. W. G. Ross D. Adamson, Jeremy P. Dombroski, *J. Comp. Chem.* **20**, 921 (1999).
- [7] D. Prendergast, M. Nolan, C. Filippi, S. Fahy and J. C. Greer, *J. Chem. Phys.* **115**, 1626 (2001).
- [8] A. Savin, in *Recent Developments of Modern Density Functional Theory*, edited by J. M. Seminario (Elsevier, Amsterdam, 1996), pp. 327–357.
- [9] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner and A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).

Annexe B

Calculs précis le long des connexions adiabatiques

Nous présentons dans cette annexe la méthode de calcul utilisée pour déterminer de façon précise (à environ 1 millihartree), le long des connexions adiabatiques erf et erfgau pour des systèmes atomiques donnés, la valeur des fonctionnelles de longue portée ou de courte portée ainsi que les potentiels externes associés maintenant la densité constante. Le principe général de cette méthode a déjà été exposé dans les références [1] et [2].

Dans la décomposition longue portée pure/courte portée complémentaire du paragraphe (2.3.1), la fonctionnelle universelle de longue portée $F^{\text{lr},\mu}[n]$ est obtenue par maximisation par rapport au potentiel suivant la formulation en terme de transformée de Legendre [3,4]

$$F^{\text{lr},\mu}[n] = \sup_{\tilde{v}^{\text{sr},\mu}} \left\{ E^{\text{lr},\mu}[\tilde{v}^{\text{sr},\mu}] - \int \tilde{v}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\}, \quad (\text{B.1})$$

où $E^{\text{lr},\mu}[\tilde{v}^{\text{sr},\mu}]$ est l'énergie de l'état fondamental de l'hamiltonien $\hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \int \tilde{v}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. En pratique, nous supposons que la borne supérieure dans l'équation (B.1) est un maximum. Si n est la densité du système physique, ce maximum est alors atteint pour le potentiel de courte portée $v^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) = v_{ne}(\mathbf{r}) + \delta E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}/\delta n(\mathbf{r}) + \delta \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu}/\delta n(\mathbf{r})$ et la valeur de la fonctionnelle universelle de longue portée $F^{\text{lr},\mu}$ recherchés. La fonctionnelle universelle coulombienne F et le potentiel KS v_{KS} (et donc le déterminant KS Φ) sont obtenus dans le cas particulier $\mu = 0$. La fonctionnelle complémentaire de courte portée $\bar{F}^{\text{sr},\mu} = F - F^{\text{lr},\mu}$ peut donc être également déterminée, ainsi que les énergies d'échange et de corrélation de courte portée, $E_x^{\text{sr},\mu}$ et $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}$.

La densité du système physique n est calculée de manière précise par un calcul d'interaction de configurations multiréférence avec excitations simples et doubles (MRCISD) [5,6] et le potentiel à optimiser $\tilde{v}^{\text{sr},\mu}(r)$ est développé suivant

$$\tilde{v}^{\text{sr},\mu}(r) = \sum_{i=1}^n c_i^\mu r^{p_i} e^{-\gamma_i r^2} + \frac{C}{r}, \quad (\text{B.2})$$

où c_i^μ sont les coefficients à optimiser, p_i sont des nombres entiers fixés (-1 ou 2), γ_i sont des exposants fixés choisis pour former une base *even-tempered* (typiquement, $\gamma_i \in [10^{-3}, 5.10^4]$), et C est une constante imposant le comportement asymptotique correct pour $r \rightarrow \infty$, $\tilde{v}^{\text{sr},\mu}(r) \sim C/r$. À $\mu = 0$, le potentiel se réduit au potentiel KS dont le comportement asymptotique est déterminé par le potentiel électron-noyau, le potentiel de Hartree et d'échange, donnant $C = -Z + N - 1$ (N et Z sont le nombre d'électrons et la charge nucléaire). Pour une valeur finie de μ , le potentiel de Hartree et d'échange de courte portée décroissent de façon exponentielle à l'infini, et il ne reste donc que la contribution du potentiel électron-noyau, conduisant à $C = -Z$. En plus du comportement asymptotique pour $r \rightarrow \infty$, le comportement du potentiel au voisinage

du noyau en $r = 0$, $\tilde{v}^{\text{sr},\mu}(r) \sim -Z/r$, est aussi imposé au cours de l'optimisation. À chaque itération, $E^{\text{lr},\mu}[\tilde{v}^{\text{sr},\mu}]$ est calculé au niveau MRCISD avec le programme MOLPRO [7] modifié pour utiliser les intégrales biélectroniques associées aux interactions modifiées (voir l'annexe A). De grandes bases de fonctions gaussiennes *even-tempered* sont utilisés pour tous les systèmes (voir les détails dans les références [1] et [2]). La maximisation dans l'équation (B.1) est effectuée par la méthode du Simplex [8]. La qualité des potentiels obtenus est estimée suivant le critère de Zhao-Parr [9] en calculant la quantité

$$\Delta = \frac{1}{2} \iint \frac{(\tilde{n}(\mathbf{r}_1) - n(\mathbf{r}_1))(\tilde{n}(\mathbf{r}_2) - n(\mathbf{r}_2))}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{B.3})$$

mesurant un écart énergétique entre la densité de référence n et la densité \tilde{n} donnée par le potentiel approché $\tilde{v}^{\text{sr},\mu}$. Les plus grandes valeurs de Δ obtenues avec les potentiels calculés ici sont de l'ordre de 10^{-8} a.u..

De manière similaire, dans la décomposition courte portée pure/longue portée complémentaire du paragraphe (2.3.2), la fonctionnelle universelle de courte portée $F^{\text{sr},\mu}[n]$ est obtenue par

$$F^{\text{sr},\mu}[n] = \sup_{\tilde{v}^{\text{lr},\mu}} \left\{ E^{\text{sr},\mu}[\tilde{v}^{\text{lr},\mu}] - \int \tilde{v}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\}, \quad (\text{B.4})$$

où $E^{\text{sr},\mu}[\tilde{v}^{\text{lr},\mu}]$ est l'énergie de l'état fondamental de l'hamiltonien $\hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} + \int \tilde{v}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})$. Si n est la densité du système physique, ce maximum est alors atteint pour le potentiel $v^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}) = v_{ne}(\mathbf{r}) + \delta E_{\text{H}}^{\text{lr},\mu}/\delta n(\mathbf{r}) + \delta \bar{E}_{xc}^{\text{lr},\mu}/\delta n(\mathbf{r})$ et la valeur de la fonctionnelle universelle $F^{\text{sr},\mu}$ recherchés. Le potentiel à optimiser est recherché sous la même forme (B.2). À présent, lorsque $\mu = 0$, le potentiel se réduit au potentiel électron-noyau et donc $C = -Z$, et pour toute valeur finie de μ , le comportement asymptotique quand $r \rightarrow \infty$ est déterminé par le potentiel électron-noyau et les contributions de Hartree et d'échange de longue portée ce qui conduit à $C = -Z + N - 1$.

Bibliographie

- [1] F. Colonna and A. Savin, J. Chem. Phys. **110**, 2828 (1999).
- [2] R. Pollet, F. Colonna, T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner and A. Savin, Int. J. Quantum. Chem. **91**, 84 (2003).
- [3] E. H. Lieb, Int. J. Quantum. Chem. **24**, 24 (1983).
- [4] R. F. Nalewajski and R. G. Parr, J. Chem. Phys. **77**, 399 (1982), [In Eq. (70) of this paper the minimization over potentials should actually be a maximization.].
- [5] P. J. Knowles and H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. **514**, 145 (1988).
- [6] H.-J. Werner and P. J. Knowles, J. Chem. Phys. **89**, 5003 (1988).
- [7] R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson and H.-J. Werner, MOLPRO, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.2 (2002).
- [8] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling and B. Flannery, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [9] Q. Zhao and R. G. Parr, Phys. Rev. A. **46**, 2337 (1992).

Annexe C

Connexion adiabatique au voisinage du système de Kohn-Sham

Dans cette annexe, nous étudions les connexions adiabatiques erf et erfgau au voisinage du système de KS, c'est-à-dire dans la limite d'un faible paramètre d'interaction μ . Le système fictif le long de ces connexions est décrit par l'hamiltonien

$$\hat{H}^\mu = \hat{T} + \frac{1}{2} \iint \hat{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int v^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{C.1})$$

où $w_{ee}^{\text{lr},\mu}$ est l'interaction de longue portée erf ou erfgau et $v^{\text{sr},\mu}$ et le potentiel externe associé aux fonctionnelles de courte portée de Hartree, d'échange et de corrélation $v^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) = v_{ne}(\mathbf{r}) + \delta E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n]/\delta n(\mathbf{r}) + \delta E_x^{\text{sr},\mu}[n]/\delta n(\mathbf{r}) + \delta \bar{E}_c^{\text{sr},\mu}[n]/\delta n(\mathbf{r})$. Le comportement quand $\mu \rightarrow 0$ de toutes les quantités associées à ce système fictif peut être déduit en partant du développement en série de Maclaurin de l'interaction de longue portée $w_{ee}^{\text{lr},\mu}$

$$w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n a_n}{n!} r_{12}^{2n} \mu^{2n+1}, \quad (\text{C.2})$$

où $a_{n,\text{erf}} = 1/(2n+1)$ pour l'interaction erf et $a_{n,\text{erfgau}} = c^{2n+1}[1/(2n+1) - 1/3^n]$ ($= 0$ pour $n \leq 1$ par construction) où $c = (1 + 6\sqrt{3})^{1/2}$ pour l'interaction erfgau. Les développements que nous allons donner sont valables pour des systèmes finis confinés dans une partie de l'espace, mais ne s'appliquent pas à des systèmes infinis tel que le gaz homogène d'électrons (voir le chapitre 5).

C.1 Énergie de Hartree de courte portée pour $\mu \rightarrow 0$

L'équation (C.2) conduit immédiatement au développement de l'énergie de Hartree de courte portée

$$\begin{aligned} E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu} &= \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= E_{\text{H}} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n a_n}{n!} \mu^{2n+1} \iint n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) r_{12}^{2n} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

où E_{H} est l'énergie de Hartree coulombienne usuelle. Pour obtenir l'équation (C.3), l'intégration et la sommation ont été permutées. Ceci est raisonnable pour un système fini dans lequel r_{12} est toujours borné puisque dans ce cas la série (C.2) converge uniformément et peut donc être intégrée terme à terme.

C.2 Énergie d'échange de courte portée pour $\mu \rightarrow 0$

De la même façon, le développement pour $\mu \rightarrow 0$ de l'énergie d'échange de courte portée s'obtient immédiatement

$$\begin{aligned} E_x^{\text{sr},\mu} &= \frac{1}{2} \iint n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= E_x - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n a_n}{n!} \mu^{2n+1} \iint n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) r_{12}^{2n} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

où E_x est l'énergie d'échange KS usuelle et $n_{2,x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ la contribution d'échange à la densité de paires.

C.3 Énergie de corrélation de courte portée pour $\mu \rightarrow 0$

L'énergie de corrélation de courte portée peut être écrite avec la contribution de corrélation à la densité de paires $n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ pour l'interaction $w_{ee}^{\text{lr},\mu}$ [équation (3.15)]

$$\bar{E}_c^{\text{sr},\mu} = \frac{1}{2} \int_{\mu}^{\infty} d\xi \iint n_{2,c}^{\text{lr},\xi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{\partial w_{ee}^{\text{lr},\xi}(r_{12})}{\partial \xi} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{C.5})$$

Le développement de $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}$ aux petits μ est obtenu en utilisant la dérivée de $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}$ par rapport à μ qui s'écrit, suivant le théorème de Hellmann-Feynman,

$$\frac{\partial \bar{E}_c^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu} = -\frac{1}{2} \iint n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{\partial w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12})}{\partial \mu} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{C.6})$$

et en supposant que $n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ admet autour de $\mu = 0$ le développement

$$n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mu^k} \right)_{\mu=0} \mu^k, \quad (\text{C.7})$$

puisque, pour le système de KS, $n_{2,c}^{\text{lr},\mu=0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$. L'insertion de l'équation (C.7) et de la dérivée (C.2) dans (C.6) conduit, en supposant la commutativité de la sommation et de l'intégration, à

$$\frac{\partial \bar{E}_c^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu} = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n+1) a_n}{n! k!} \mu^{2n+k} \iint \left(\frac{\partial^k n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mu^k} \right)_{\mu=0} r_{12}^{2n} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{C.8})$$

où le terme $n = 0$ peut être supprimé puisque $n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ s'intègre à zéro. Après intégration, nous obtenons le développement de l'énergie de corrélation de courte portée

$$\bar{E}_c^{\text{sr},\mu} = E_c - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n+1) a_n}{n! k! (2n+k+1)} \mu^{2n+k+1} \iint \left(\frac{\partial^k n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mu^k} \right)_{\mu=0} r_{12}^{2n} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{C.9})$$

où E_c est l'énergie de corrélation KS usuelle. En réalité, nous allons montrer que plusieurs termes de ce développement sont nuls.

C.4 Fonction d'onde de l'état fondamental pour $\mu \rightarrow 0$

En utilisant le développement de l'interaction $w_{ee}^{\text{lr},\mu}$ [équation (C.2)] et en prenant les dérivées fonctionnelles des développements des énergies de Hartree, d'échange et de corrélation de courte portée [équations (C.3), (C.4) et (C.9)] afin d'obtenir le développement du potentiel $v^{\text{sr},\mu}$, nous arrivons au développement formel suivant pour l'hamiltonien du système fictif

$$\hat{H}^\mu = \hat{H}_{KS} + \sum_{n=0}^{\infty} \hat{w}_{ee}^{(2n+1)} \mu^{2n+1} + \sum_{n=0}^{\infty} \hat{v}_{hx}^{(2n+1)} \mu^{2n+1} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \hat{v}_c^{(2n+1,k)} \mu^{2n+1+k}. \quad (\text{C.10})$$

Dans cette équation, \hat{H}_{KS} est l'hamiltonien de KS, les coefficients $\hat{w}_{ee}^{(2n+1)}$ proviennent du développement de l'interaction électronique, les coefficients $\hat{v}_{hx}^{(2n+1)}$ proviennent du développement de la contribution de Hartree et d'échange de $v^{\text{sr},\mu}$ et les coefficients $\hat{v}_c^{(2n+1,k)}$ proviennent de la contribution de corrélation. Les deux indices en exposants dans $\hat{v}_c^{(2n+1,k)}$ reflètent le fait que les termes du développement de l'énergie de corrélation [équation (C.9)] ont deux origines : l'interaction $w_{ee}^{\text{lr},\mu}$ et la densité de paires $n_{2,c}^{\text{lr},\mu}$. La fonction d'onde de l'état fondamental $\Psi^{\text{lr},\mu}$ de cet hamiltonien peut être aussi développée par rapport à μ

$$\Psi^{\text{lr},\mu} = \Phi + \sum_{k=1}^{\infty} \Psi^{(k)} \mu^k, \quad (\text{C.11})$$

où Φ est le déterminant de KS. Nous allons montrer à présent que plusieurs termes dans ce développement sont nuls.

Avec l'interaction erf, $\hat{w}_{ee}^{(1)}$ et $\hat{v}_{hx}^{(1)}$ sont constants [cf. équations (C.2), (C.3) et (C.4)], et donc $\hat{v}_c^{(1,k)} = 0$ pour tout $k \geq 1$, ce qui implique $\Psi^{(1)} = 0$. Comme il n'y a pas de termes en μ^2 dans (C.10), on a aussi $\Psi^{(2)} = 0$. Ceci implique maintenant que dans l'équation (C.7) les termes $k \leq 2$ sont nuls, et donc, en utilisant l'équation (C.9), $\hat{v}_c^{(2n+1,k)} = 0$ pour $k \leq 2$ et tout $n \geq 1$. En particulier, nous avons $\hat{v}_c^{(3,1)} = \hat{v}_c^{(3,2)} = 0$, ce qui conduit au développement de l'hamiltonien

$$\hat{H}_{\text{erf}}^\mu = \hat{H}_{KS} + \left(\hat{w}_{ee}^{(3)} + \hat{v}_{hx}^{(3)} \right) \mu^3 + \left(\hat{w}_{ee}^{(5)} + \hat{v}_{hx}^{(5)} \right) \mu^5 + v_c^{(3,3)} \mu^6 + \dots. \quad (\text{C.12})$$

Le développement de la fonction d'onde est donc

$$\Psi_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu} = \Phi + \mu^3 \Psi^{(3)} + \mu^5 \Psi^{(5)} + \mu^6 \Psi^{(6)} + \dots. \quad (\text{C.13})$$

Ainsi, les termes $k = 1, 2, 4$ dans les équations (C.7) et (C.9) sont nuls pour l'interaction erf.

Pour l'interaction erfgau, $\hat{w}_{ee}^{(1)} = \hat{w}_{ee}^{(3)} = 0$, et donc $\hat{v}_{hx}^{(1)} = \hat{v}_{hx}^{(3)} = 0$ et $\hat{v}_c^{(3,k)} = 0$ pour tout $k \geq 1$, ce qui implique $\Psi^{(1)} = \Psi^{(2)} = \Psi^{(3)} = \Psi^{(4)} = 0$. Ceci implique maintenant que dans l'équation (C.7) les termes $k \leq 4$ sont nuls, et donc, par l'équation (C.9), $\hat{v}_c^{(2n+1,k)} = 0$ pour $k \leq 4$ et tout $n \geq 1$. En particulier, nous avons $\hat{v}_c^{(5,1)} = \hat{v}_c^{(5,2)} = \hat{v}_c^{(5,3)} = \hat{v}_c^{(5,4)} = \hat{v}_c^{(6,1)} = \hat{v}_c^{(6,2)} = \hat{v}_c^{(6,3)} = \hat{v}_c^{(6,4)} = \hat{v}_c^{(7,1)} = \hat{v}_c^{(7,2)} = \hat{v}_c^{(7,3)} = \hat{v}_c^{(8,1)} = \hat{v}_c^{(8,2)} = \hat{v}_c^{(9,1)} = 0$, ce qui conduit au développement de l'hamiltonien

$$\hat{H}_{\text{erfgau}}^\mu = \hat{H}_{KS} + \left(\hat{w}_{ee}^{(5)} + \hat{v}_{hx}^{(5)} \right) \mu^5 + \left(\hat{w}_{ee}^{(7)} + \hat{v}_{hx}^{(7)} \right) \mu^7 + \left(\hat{w}_{ee}^{(9)} + \hat{v}_{hx}^{(9)} \right) \mu^9 + v_c^{(5,5)} \mu^{10} + \dots. \quad (\text{C.14})$$

Le fonction d'onde à donc le développement suivant

$$\Psi_{\text{erfgau}}^{\text{lr},\mu} = \Phi + \mu^5 \Psi^{(5)} + \mu^7 \Psi^{(7)} + \mu^9 \Psi^{(9)} + \mu^{10} \Psi^{(10)} + \dots. \quad (\text{C.15})$$

Donc, les termes $k = 1, 2, 3, 4, 6, 8$ dans les équations (C.7) et (C.9) sont nuls pour l'interaction erfgau.

Annexe D

Connexion adiabatique au voisinage du système physique

Nous étudions dans cette annexe les connexions adiabatiques erf et erfgau au voisinage du système physique c'est-à-dire pour de grandes valeurs du paramètre d'interaction μ . À partir du développement asymptotique de l'interaction pour $\mu \rightarrow \infty$, nous allons déduire les développements asymptotiques des énergies de Hartree, d'échange et de corrélation de courte portée. Ces développements sont valables aussi bien pour un système fini que pour un système infini tel que le gaz homogène d'électrons (voir le chapitre 5).

D.1 Interaction de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$

Nous allons donner, pour $\mu \rightarrow \infty$, un développement asymptotique au sens des distributions de l'interaction électronique de courte portée $w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r) = 1/r - w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r)$ pour les interactions erf et erfgau

$$w_{ee,\text{erf}}^{\text{sr},\mu}(r) = \frac{\text{erfc}(\mu r)}{r}, \quad (\text{D.1})$$

$$w_{ee,\text{erfgau}}^{\text{sr},\mu}(r) = \frac{\text{erfc}(c\mu r)}{r} + \frac{2c\mu}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{3}\mu^2 r^2}. \quad (\text{D.2})$$

Prenons une fonction test $f : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}$ (c'est-à-dire de support borné et infiniment différentiable) et considérons l'intégrale suivante

$$I = \int f(r) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r) d\mathbf{r}. \quad (\text{D.3})$$

Le développement de Maclaurin de f s'écrit

$$f(r) = \sum_{n=0}^m \frac{f^{(n)}(0)}{n!} r^n + R_m(r), \quad (\text{D.4})$$

où le reste de Lagrange $R_m(r)$ est

$$R_m(r) = \frac{f^{(m+1)}(\theta r)}{(m+1)!} r^{m+1}, \quad (\text{D.5})$$

avec $0 \leq \theta \leq 1$. L'insertion du premier terme du second membre de l'équation (D.4) dans (D.3) donne une première contribution à l'intégrale I

$$I_1 = \sum_{n=0}^m \frac{f^{(n)}(0)}{n!} \int r^n w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r) d\mathbf{r}, \quad (\text{D.6})$$

où la dernière intégrale est évaluée facilement

$$\int r^n w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r) d\mathbf{r} = 4\pi \int r^{n+2} w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r) dr = \frac{4\sqrt{\pi}}{(n+2)\mu^{n+2}} A_n, \quad (\text{D.7})$$

avec $A_{n,\text{erf}} = \Gamma(\frac{n+3}{2})$ pour l'interaction erf et $A_{n,\text{erfgau}} = A_{n,\text{erf}}[1 + 3^{\frac{n+3}{2}}(n+2)]/c^{n+2}$ pour l'interaction erfgau. L'équation (D.6) devient donc

$$I_1 = 4\sqrt{\pi} \sum_{n=0}^m \frac{A_n f^{(n)}(0)}{n!(n+2)\mu^{n+2}}. \quad (\text{D.8})$$

La seconde contribution à I vient du reste et s'écrit

$$I_2 = \int \frac{f^{(m+1)}(\theta r)}{(m+1)!} r^{m+1} w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r) d\mathbf{r}. \quad (\text{D.9})$$

Si on suppose que, pour tout m , la dérivée d'ordre $m+1$ de f est bornée, c'est-à-dire $|f^{(m+1)}(r)| \leq M_m$, alors

$$\begin{aligned} |I_2| &\leq \frac{M_m}{(m+1)!} \int r^{m+1} w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r) d\mathbf{r} \\ &= \frac{4\sqrt{\pi} M_m A_{m+1}}{(m+1)!(m+3)\mu^{m+3}}, \end{aligned} \quad (\text{D.10})$$

impliquant que $I_2 = \mathcal{O}(1/\mu^{m+3})$. Finalement, utilisant la définition de la dérivée d'ordre n de la distribution de Dirac tridimensionnelle $\delta^{(n)}(\mathbf{r})$,

$$\int f(r) \delta^{(n)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = (-1)^n f^{(n)}(0), \quad (\text{D.11})$$

nous obtenons le développement asymptotique au sens des distributions de $w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r)$ quand $\mu \rightarrow \infty$

$$w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r) = 4\sqrt{\pi} \sum_{n=0}^m \frac{(-1)^n A_n}{n!(n+2)\mu^{n+2}} \delta^{(n)}(\mathbf{r}) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^{m+3}}\right). \quad (\text{D.12})$$

La constante $c = (1 + 6\sqrt{3})^{1/2}$ dans l'interaction erfgau a été choisie pour que $A_{0,\text{erf}} = A_{0,\text{erfgau}}$, c'est-à-dire pour que les développements asymptotiques des deux interactions coïncident à l'ordre le plus bas et faciliter ainsi les comparaisons.

En suivant la même procédure pour les dérivées des interactions modifiées par rapport à μ qui s'écrivent

$$\frac{\partial w_{ee,\text{erf}}^{\text{sr},\mu}(r)}{\partial \mu} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\mu^2 r^2}, \quad (\text{D.13})$$

pour l'interaction erf, et

$$\frac{\partial w_{ee,\text{erfgau}}^{\text{sr},\mu}(r)}{\partial \mu} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-c^2 \mu^2 r^2} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{3} c^2 \mu^2 r^2} - \frac{4c^2 \mu^2 r^2}{3\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{3} c^2 \mu^2 r^2}, \quad (\text{D.14})$$

pour l'interaction erfgau, nous arrivons à un développement asymptotique similaire

$$\frac{\partial w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r)}{\partial \mu} = -4\sqrt{\pi} \sum_{n=0}^m \frac{(-1)^n A_n}{n! \mu^{n+3}} \delta^{(n)}(\mathbf{r}) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^{m+4}}\right). \quad (\text{D.15})$$

qui est juste la dérivée terme à terme du développement (D.12). Nous allons appliquer les équations (D.12) et (D.15) pour déterminer les développements des énergies de Hartree, d'échange et de corrélation.

D.2 Énergie de Hartree de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$

Effectuant le changement de variable trivial $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_{12}$ et utilisant la moyenne sphérique de la densité $n(\mathbf{r}_{12})$

$$\tilde{n}(r_{12}) = \frac{1}{4\pi} \int n(\mathbf{r}_{12}) d\Omega_{\mathbf{r}_{12}}, \quad (\text{D.16})$$

l'énergie de Hartree de courte portée s'écrit

$$E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu} = \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}_1) \tilde{n}(r_{12}) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_{12}. \quad (\text{D.17})$$

En utilisant à présent le développement asymptotique quand $\mu \rightarrow \infty$ de l'interaction de courte portée [équation (D.12)] et en remarquant que $\tilde{n}(r_{12})$ peut être développé en puissances paires de r_{12} autour de $r_{12} = 0$, nous obtenons la série asymptotique de l'énergie de Hartree de courte portée

$$E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu} = 2\sqrt{\pi} \sum_{n=0}^m \frac{A_{2n}}{(2n)!(2n+2)\mu^{2n+2}} \int n(\mathbf{r}) n^{(2n)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^{2m+3}}\right), \quad (\text{D.18})$$

où la notation $n^{(2n)}(\mathbf{r}) = (d^{2n}\tilde{n}(r_{12})/dr_{12}^{2n})_{r_{12}=0}$ a été utilisée pour la densité et ses dérivées en moyenne sphérique.

D.3 Énergie d'échange de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$

De manière similaire, l'énergie d'échange de courte portée s'écrit

$$E_x^{\text{sr},\mu} = \frac{1}{2} \iint \tilde{n}_{2,x}(\mathbf{r}_1, r_{12}) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_{12}, \quad (\text{D.19})$$

où $\tilde{n}_{2,x}(\mathbf{r}_1, r_{12})$ est la moyenne sphérique de la densité de paires d'échange qui, comme la densité, admet un développement en puissances paires de r_{12} autour de $r_{12} = 0$ (« pas de *cusp* pour l'échange »). Nous obtenons donc le développement asymptotique de l'énergie d'échange de courte portée

$$E_x^{\text{sr},\mu} = 2\sqrt{\pi} \sum_{n=0}^m \frac{A_{2n}}{(2n)!(2n+2)\mu^{2n+2}} \int n_{2,x}^{(2n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^{2m+3}}\right), \quad (\text{D.20})$$

avec la densité de paires coalescentes (*on-top*) d'échange et ses dérivés en moyenne sphérique $n_{2,x}^{(2n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = (\partial^{2n}\tilde{n}_{2,x}(\mathbf{r}, r_{12})/\partial r_{12}^{2n})_{r_{12}=0}$.

D.4 Énergie de corrélation de courte portée pour $\mu \rightarrow \infty$

Le développement asymptotique de l'énergie de corrélation de courte portée quand $\mu \rightarrow \infty$ est obtenu en partant de la dérivée [cf. équation (C.6)]

$$\frac{\partial \bar{E}_c^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu} = \frac{1}{2} \iint \tilde{n}_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, r_{12}) \frac{\partial w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12})}{\partial \mu} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_{12}, \quad (\text{D.21})$$

où $\tilde{n}_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, r_{12})$ est la moyenne sphérique de $n_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, en insérant le développement asymptotique de $\partial w_{ee}^{\text{sr},\mu}/\partial \mu$ [équation (D.15)], puis le développement asymptotique de $\tilde{n}_{2,c}^{\text{lr},\mu}(\mathbf{r}_1, r_{12})$ et en réintégrant par rapport à μ . Le premier terme du développement ne fait intervenir exactement

que la limite coulombienne de la densité de paires de corrélation, $\tilde{n}_{2,c}^{\text{lr},\mu\rightarrow\infty}(\mathbf{r}_1, r_{12}) = \tilde{n}_{2,c}(\mathbf{r}_1, r_{12})$, ce qui donne

$$\frac{\partial \bar{E}_c^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu} = -\frac{2\sqrt{\pi}A_0}{\mu^3} \int n_{2,c}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{D.22})$$

où $n_{2,c}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ est la densité de paires coalescentes de corrélation coulombienne. Ce résultat a déjà été utilisé pour l'interaction erf [1]. Le terme suivant dans le développement peut être estimé en ne retenant encore que la densité de paires coulombienne, $\tilde{n}_{2,c}^{\text{lr},\mu\rightarrow\infty}(\mathbf{r}_1, r_{12}) \approx \tilde{n}_{2,c}(\mathbf{r}_1, r_{12})$, ce qui donne

$$\frac{\partial \bar{E}_c^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu} \approx -\frac{2\sqrt{\pi}A_0}{\mu^3} \int n_{2,c}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{2\sqrt{\pi}A_1}{\mu^4} \int n'_{2,c}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots, \quad (\text{D.23})$$

où $n'_{2,c}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ est la dérivée de la moyenne sphérique de la densité de paires coalescentes de corrélation qui, suivant la condition de *cusp* électronique [2], est égale à la densité de paires coalescentes totale : $n'_{2,c}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r})$. Ainsi, pour grand μ , l'énergie de corrélation de courte portée à le comportement approximatif

$$\bar{E}_c^{\text{sr},\mu} \approx \frac{\sqrt{\pi}A_0}{\mu^2} \int n_{2,c}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{2\sqrt{\pi}A_1}{3\mu^3} \int n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots. \quad (\text{D.24})$$

Bibliographie

- [1] R. Pollet, F. Colonna, T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner and A. Savin, *Int. J. Quantum. Chem.* **91**, 84 (2003).
- [2] J. C. Kimball, *Phys. Rev. A* **7**, 1648 (1973).

Annexe E

Relation du viriel pour les fonctionnelles de Hartree et d'échange avec interaction électronique modifiée

Dans cette annexe, nous donnons les démonstrations des relations du viriel pour les fonctionnelles de Hartree et d'échange associées aux interactions électroniques modifiées erf et erfgau. Ces relations sont aussi bien valables pour les fonctionnelles de longue portée que celles de courte portée.

E.1 Relation du viriel pour la fonctionnelle de Hartree

Nous allons montrer que l'énergie de Hartree de courte portée satisfait à la relation du viriel

$$-E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu} + \mu \frac{\partial E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu} = \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{E.1})$$

où $v_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree de courte portée. Pour cela écrivons explicitement ce potentiel

$$v_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}_1) = \int n(\mathbf{r}_2) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) d\mathbf{r}_2, \quad (\text{E.2})$$

et le gradient de l'interaction modifiée de courte portée $w_{ee}^{\text{sr},\mu}$

$$\nabla_{\mathbf{r}_1} w_{ee}^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}_{12}) = \frac{\partial w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12})}{\partial r_{12}} \frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}}. \quad (\text{E.3})$$

Le membre de droite de l'équation (E.1) s'écrit

$$I = \int d\mathbf{r}_1 n(\mathbf{r}_1) \mathbf{r}_1 \cdot \int d\mathbf{r}_2 n(\mathbf{r}_2) \frac{\partial w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12})}{\partial r_{12}} \frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}}. \quad (\text{E.4})$$

I peut être calculé en échangeant \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2

$$I = \int d\mathbf{r}_2 n(\mathbf{r}_2) \mathbf{r}_2 \cdot \int d\mathbf{r}_1 n(\mathbf{r}_1) \frac{\partial w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12})}{\partial r_{12}} \frac{-\mathbf{r}_{12}}{r_{12}}, \quad (\text{E.5})$$

et en ajoutant les équations (E.4) et (E.5)

$$I = \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) \frac{\partial w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12})}{\partial r_{12}} r_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{E.6})$$

En remarquant que les interactions erf et erf_{gau} sont de la forme commune $w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) = f(\mu r_{12})/r_{12}$, nous avons

$$\frac{\partial w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12})}{\partial r_{12}} r_{12} = -w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) + \mu \frac{\partial w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12})}{\partial \mu}, \quad (\text{E.7})$$

ce qui donne

$$I = -E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu} + \mu \frac{\partial E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu}, \quad (\text{E.8})$$

et prouve l'équation (E.1). L'énergie de Hartree de longue portée satisfait la même relation.

E.2 Relation du viriel pour la fonctionnelle d'échange

Nous allons montrer que l'énergie d'échange de courte portée satisfait à la relation du viriel

$$E_x^{\text{sr},\mu} - \mu \frac{\partial E_x^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu} = - \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_x^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{E.9})$$

Pour cela, nous généralisons la démonstration originalement donnée pour le cas coulombien par Levy et Perdew [1] aux cas des interactions modifiées.

Partons du théorème du viriel pour l'énergie d'échange-corrélation [voir l'équation (5.61)] le long d'une double connexion adiabatique, λ référant à la connexion linéaire et μ à la connexion erf ou erf_{gau},

$$\bar{T}_c^{\text{sr},\mu,\lambda} + \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu,\lambda} - \mu \frac{\partial \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu,\lambda}}{\partial \mu} = - \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_{xc}^{\text{sr},\mu,\lambda}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{E.10})$$

Puisque la fonctionnelle universelle le long de cette double connexion adiabatique s'exprime par

$$\begin{aligned} \bar{F}^{\text{sr},\mu,\lambda} &= F^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} - F^{\text{lr},\mu,\lambda} \\ &= \langle \Psi^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} | \Psi^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} \rangle - \langle \Psi^{\text{lr},\mu,\lambda} | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu,\lambda} | \Psi^{\text{lr},\mu,\lambda} \rangle \\ &= E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu,\lambda} + \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu,\lambda}, \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

l'énergie cinétique de corrélation $\bar{T}_c^{\text{sr},\mu,\lambda}$ est

$$\begin{aligned} \bar{T}_c^{\text{sr},\mu,\lambda} &= \langle \Psi^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} | \hat{T} | \Psi^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} \rangle - \langle \Psi^{\text{lr},\mu,\lambda} | \hat{T} | \Psi^{\text{lr},\mu,\lambda} \rangle \\ &= - \left(\langle \Psi^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} | \Psi^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} \rangle - \langle \Psi^{\text{lr},\mu,\lambda} | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu,\lambda} | \Psi^{\text{lr},\mu,\lambda} \rangle \right) + E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu,\lambda} + \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu,\lambda}. \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

L'insertion de l'équation (E.12) dans l'équation (E.10) donne

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} | \Psi^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} \rangle - \langle \Psi^{\text{lr},\mu,\lambda} | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu,\lambda} | \Psi^{\text{lr},\mu,\lambda} \rangle = \\ E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu,\lambda} + 2\bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu,\lambda} - \mu \frac{\partial \bar{E}_{xc}^{\text{sr},\mu,\lambda}}{\partial \mu} + \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_{xc}^{\text{sr},\mu,\lambda}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

c'est-à-dire, en divisant par λ et en séparant les contributions d'échange et de corrélation,

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} | \Psi^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty,\lambda} \rangle - \langle \Psi^{\text{lr},\mu,\lambda} | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu,\lambda} | \Psi^{\text{lr},\mu,\lambda} \rangle = \\ E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu} + 2E_x^{\text{sr},\mu} + 2\lambda^{-1} \bar{E}_c^{\text{sr},\mu,\lambda} - \mu \frac{\partial E_x^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu} - \mu \lambda^{-1} \frac{\partial \bar{E}_c^{\text{sr},\mu,\lambda}}{\partial \mu} \\ + \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_x^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \lambda^{-1} \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla \frac{\delta \bar{E}_c^{\text{sr},\mu,\lambda}}{\delta n(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (\text{E.14})$$

Dans la limite $\lambda \rightarrow 0$, les termes de corrélation disparaissent

$$\lambda^{-1} \bar{E}_c^{\text{sr},\mu,\lambda}[n] = \lambda \bar{E}_c^{\text{sr},\mu/\lambda}[n_{1/\lambda}] \rightarrow 0, \quad (\text{E.15})$$

où le relation de transformation de d'échelle (5.43) a été utilisée ainsi que $\lim_{\gamma \rightarrow \infty} \bar{E}_c^{\text{sr},\mu\gamma}[n_\gamma] > -\infty$. Par ailleurs, à $\lambda = 0$,

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty, \lambda=0} | \hat{W}_{ee} | \Psi^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty, \lambda=0} \rangle - \langle \Psi^{\text{lr},\mu, \lambda=0} | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi^{\text{lr},\mu, \lambda=0} \rangle = \\ \langle \Phi | \hat{W}_{ee} | \Phi \rangle - \langle \Phi | \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Phi \rangle = E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu} + E_x^{\text{sr},\mu}, \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

et il reste donc

$$E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu} + E_x^{\text{sr},\mu} = E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu} + 2E_x^{\text{sr},\mu} - \mu \frac{\partial E_x^{\text{sr},\mu}}{\partial \mu} = - \int n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_x^{\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{E.17})$$

ce qui prouve l'équation (E.9). L'énergie d'échange de longue portée satisfait la même relation.

Bibliographie

- [1] M. Levy and J. P. Perdew, Phys. Rev. A **32**, 2010 (1985).

Annexe F

Énergies d'échange et de corrélation du gaz homogène d'électrons avec interaction électronique modifiée

Le gaz homogène d'électrons est un système infini d'électrons en interaction coulombienne plongés dans un fond uniforme de charge positive assurant la neutralité électrique totale. À température nulle, toutes les propriétés de ce système ne dépendent que de la densité électronique n , ou de manière équivalente du rayon de Wigner-Seitz, $r_s = (3/(4\pi n))^{1/3}$, représentant la distance moyenne entre électrons. Ce modèle jouit de la simplicité apportée par l'invariance par translation dans l'espace tout en arborant une physique de la corrélation électronique non triviale. Le gaz homogène d'électrons est ainsi un modèle relativement réaliste des propriétés électroniques des métaux alcalins par exemple. Ce système fut et reste encore aujourd'hui un modèle important pour comprendre la corrélation électronique et tester les nouvelles approches de calcul en physique de la matière condensée ou en chimie quantique.

En théorie de la fonctionnelle de la densité, le gaz homogène d'électrons joue un rôle essentiel puisqu'il constitue, depuis l'historique approximation locale, le modèle dont sont extraits les ingrédients utilisés dans la construction d'approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ainsi, afin de construire une approximation locale pour la fonctionnelle d'échange de courte portée $E_x^{\text{sr},\mu}$ [équation (2.14)] et pour la fonctionnelle de corrélation de courte portée complémentaire $\bar{E}_c^{\text{sr},\mu}$ [équation (2.15)] associées aux interactions électroniques modifiées erf et erfgau [équations (2.2) et (2.3)], il est nécessaire de disposer des énergies d'échange et de corrélation de gaz homogène d'électrons avec ces interactions.

Après une brève description du système, nous donnons l'expression analytique de l'énergie d'échange calculée avec les interactions erf ou erfgau, puis nous exposons le calcul numérique de l'énergie de corrélation et proposons une paramétrisation analytique.

F.1 Description du système

Le gaz homogène d'électrons est décrit par N électrons dans une boîte de volume Ω (avec conditions aux limites périodiques) remplie d'un fond uniforme de charge positive, et étudié dans la limite thermodynamique (c'est-à-dire $N \rightarrow \infty$ et $\Omega \rightarrow \infty$ en maintenant la densité $n = N/\Omega$ constante). En seconde quantification, l'hamiltonien du système s'écrit

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}, \tag{F.1}$$

où \hat{T} est l'opérateur d'énergie cinétique

$$\hat{T} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon(k) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (\text{F.2})$$

avec la relation de dispersion $\varepsilon(k) = k^2/2$, et \hat{W} est l'opérateur d'interaction électronique

$$\hat{W} = \frac{1}{2\Omega} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} w(q) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (\text{F.3})$$

Le terme constant $\mathbf{q} = 0$ a été omis ; il compense exactement l'énergie d'interaction des électrons avec le fond uniforme et l'énergie d'interaction du fond avec lui-même. Dans l'équation (F.3), $w(q)$ est la transformée de Fourier de l'interaction électronique. Dans le cas habituel de l'interaction coulombienne, cette transformée de Fourier s'écrit

$$w_{\text{coul}}(q) = \frac{4\pi}{q^2}. \quad (\text{F.4})$$

Dans le cas de l'interaction de longue portée erf, la transformée de Fourier est

$$w_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(q) = \frac{4\pi}{q^2} e^{-q^2/(4\mu^2)}, \quad (\text{F.5})$$

tandis que pour l'interaction de longue portée erf_{gau}, nous avons

$$w_{\text{erfgau}}^{\text{lr},\mu}(q) = \frac{4\pi}{q^2} e^{-q^2/(4c^2\mu^2)} - \frac{6\sqrt{3}\pi}{c^2\mu^2} e^{-3q^2/(4c^2\mu^2)}. \quad (\text{F.6})$$

où $c = (1 + 6\sqrt{3})^{1/2}$. Si on néglige l'interaction électronique, l'état fondamental du gaz homogène d'électrons est formé par occupation des états monoélectroniques, repérés par l'impulsion \mathbf{k} et la coordonnée de spin σ , situés dans la sphère de Fermi, $k < k_F$ où $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ est le vecteur d'onde de Fermi,

$$|\Phi\rangle = \prod_{k < k_F, \sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |0\rangle. \quad (\text{F.7})$$

Dans l'espace réel, un état monoélectronique est une onde plane multipliée par une fonction de spin

$$\phi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}, s) = \langle \mathbf{r}, s | c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \chi_\sigma(s). \quad (\text{F.8})$$

F.2 Énergie d'échange

L'énergie d'échange correspond au premier ordre de perturbation par rapport à l'interaction

$$E_x = \langle \Phi | \hat{W} | \Phi \rangle, \quad (\text{F.9})$$

Un calcul explicite pour une interaction électronique $w(q)$ quelconque donne [1]

$$E_x = -\frac{1}{12\pi^4} k_F^3 \int_0^\infty q^2 w(q) \left(1 - \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x^3 \right) \theta(1-x) dq, \quad (\text{F.10})$$

où $x = q/(2k_F)$, et $\theta(y) = 1$ si $y > 0$ et $\theta(y) = 0$ si $y < 0$.

Dans le cas de l'interaction coulombienne (F.4), l'équation (F.10) conduit après intégration sur x à l'expression bien connue de l'énergie d'échange par particule $\varepsilon_{x,\text{unif}} = E_x/N$

$$\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{coul}}(r_s) = -\frac{3}{8} \left(\frac{18}{\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s}. \quad (\text{F.11})$$

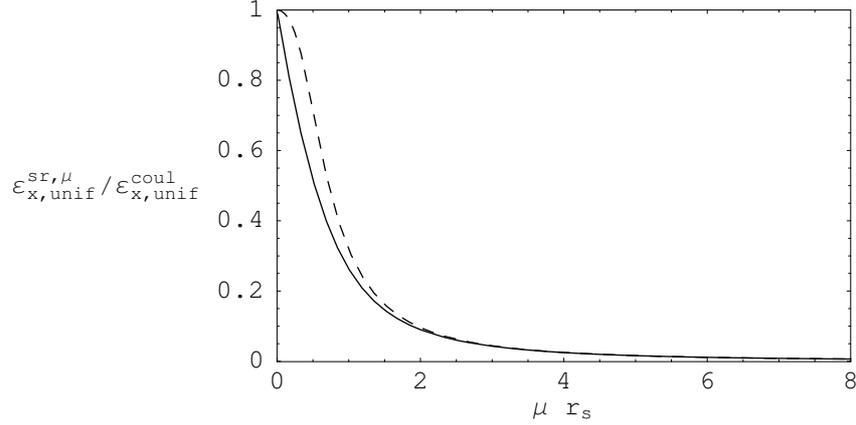


FIG. F.1: Rapport de l'énergie d'échange de courte portée par particule à l'énergie d'échange par particule coulombienne du gaz homogène d'électrons $\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s)/\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{coul}}(r_s)$ en fonction de μr_s , pour les interactions erf (courbe pleine) et erf-gau (courbe tiretée).

Dans le cas de l'interaction erf, l'insertion de l'équation (F.5) dans l'équation (F.10) conduit à l'énergie d'échange de longue portée $\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{lr},\mu,\text{erf}}(r_s)$, puis par différence avec $\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{coul}}(r_s)$, à l'énergie d'échange de courte portée [2]

$$\begin{aligned} \varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu,\text{erf}}(r_s) &= \varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{coul}}(n) - \varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{lr},\mu,\text{erf}}(n) \\ &= -\left(\frac{18}{\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \left[\frac{3}{8} - A \left(\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2A}\right) + (2A - 4A^3)e^{-1/(4A^2)} - 3A + 4A^3 \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{F.12})$$

où $A = \mu/(2k_F)$. De manière similaire, l'interaction erf-gau (F.6) conduit à l'énergie de courte portée suivante

$$\begin{aligned} \varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu,\text{erfgau}}(r_s) &= -\left(\frac{18}{\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \left[\frac{3}{8} - A' \left(\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2A'}\right) + (2A' - 4A'^3)e^{-1/(4A'^2)} - 3A' + 4A'^3 \right) \right. \\ &\quad \left. + A' \left(\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2B}\right) + (2B - 16B^3)e^{-1/(4B^2)} - 6B + 16B^3 \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{F.13})$$

où $A' = c\mu/(2k_F)$ et $B = c\mu/(2\sqrt{3}k_F)$.

Ces énergies sont en réalité fonction de la seule variable μr_s , qui peut être vue comme le rapport entre r_s , longueur caractéristique de l'énergie d'échange dans le gaz coulombien, et $1/\mu$, représentant la portée de l'interaction modifiée. La figure F.1 montre le rapport de l'énergie d'échange de courte portée, pour les interactions erf et erf-gau, et de l'énergie d'échange coulombienne $\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s)/\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{coul}}(r_s)$.

F.3 Énergie de corrélation

Les énergies de corrélation de longue portée par particule $\varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{lr},\mu}(r_s)$ ont été calculées pour plusieurs valeurs de r_s (de $r_s = 0.2$ à 10 a.u.) et μ (de $\mu = 0$ à 10 a.u.) pour les interactions erf et erf-gau par la méthode *Coupled-Cluster* avec excitations doubles (CCD) introduite pour le gaz homogène d'électrons par Freeman [3]. Pour l'interaction erf-gau, les résultats ont également été comparés à ceux obtenus à partir d'un calcul *Fermi-HyperNetted-Chain* (FHNC) [4]. Concernant

l'interaction erf, des données étaient par ailleurs déjà disponibles [2]. Après un rapide exposé de la méthode CCD, nous discutons l'énergie de corrélation de courte portée complémentaire et proposons une paramétrisation analytique.

F.3.1 Calcul de l'énergie de corrélation longue portée par la méthode *Coupled-Cluster*

Freeman [3] a calculé l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons coulombien en sommant les diagrammes de boucles (*ring*) et d'échange écrantés (*screened exchange*) en utilisant la méthode CCD. Nous rappelons rapidement le principe de cette méthode pour une interaction électronique quelconque $w(q)$.

La fonction d'onde CCD est construite à partir du déterminant d'ondes planes Φ du système sans interaction suivant

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}_2}|\Phi\rangle, \quad (\text{F.14})$$

où l'opérateur d'excitation \hat{T}_2 est exprimé en seconde quantification par, en oubliant les indices de spin,

$$\hat{T}_2 = \sum_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j, \mathbf{q}} t_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j) c_{\mathbf{k}_i+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}_j-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}_j} c_{\mathbf{k}_i}. \quad (\text{F.15})$$

Ne retenant que les diagrammes de boucles, les amplitudes $t_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j)$ sont solutions des équations (avec les impulsions en unités k_F)

$$\begin{aligned} t_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j) = & \frac{w(q)}{3\pi^2 k_F D_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j)} \left[1 + 6\pi^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} (t_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}) + t_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_j, \mathbf{k})) \theta(1-k) \theta(|\mathbf{k} + \mathbf{q}| - 1) \right. \\ & + 18\pi^4 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} (t_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}) t_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_j, \mathbf{k}') + t_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}') t_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_j, \mathbf{k})) \\ & \left. \times \theta(1-k) \theta(1-k') \theta(|\mathbf{k} + \mathbf{q}| - 1) \theta(|\mathbf{k}' + \mathbf{q}| - 1) \right], \quad (\text{F.16}) \end{aligned}$$

avec $D_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j) = -(q^2 + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j))$. En comparaison avec les équations données par Freeman, la seule modification apparaît dans l'interaction électronique $w(q)$. Une fois que les amplitudes ont été calculées, l'énergie de corrélation par particule est obtenue par

$$\varepsilon_{c,\text{unif}} = \varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{dir}} + \varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{ex}}, \quad (\text{F.17})$$

où $\varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{dir}}$ et $\varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{ex}}$ sont les contribution directe et d'échange données par

$$\begin{aligned} \varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{dir}} = & 18\pi^4 k_F \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{k}_i}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{k}_j}{(2\pi)^3} w(q) t_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j) \\ & \times \theta(1-k_i) \theta(1-k_j) \theta(|\mathbf{k}_i + \mathbf{q}| - 1) \theta(|\mathbf{k}_j + \mathbf{q}| - 1), \quad (\text{F.18}) \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{ex}} = & -9\pi^4 k_F \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{k}_i}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{k}_j}{(2\pi)^3} v(|\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j + \mathbf{q}|) t_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j) \\ & \times \theta(1-k_i) \theta(1-k_j) \theta(|\mathbf{k}_i + \mathbf{q}| - 1) \theta(|\mathbf{k}_j + \mathbf{q}| - 1). \quad (\text{F.19}) \end{aligned}$$

La contribution directe, correspondant aux diagrammes de boucles, est l'énergie de corrélation dans l'approximation des phase aléatoire (RPA pour *Random Phase Approximation*). La contribution d'échange inclut en plus des diagrammes d'échange écrantés. Dans la limite des hautes densités ($r_s \rightarrow 0$), la méthode se réduit au RPA et devient exacte.

En pratique, la quantité intermédiaire suivant est introduite

$$T_q(\mathbf{k}_i) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} t_q(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}) \theta(1-k) \theta(|\mathbf{k} + \mathbf{q}| - 1), \quad (\text{F.20})$$

et l'intégration est effectuée par quadrature de Gauss-Legendre. L'équation (F.16) devient alors

$$\sum_j A_{ij} T_j = B_i, \quad (\text{F.21})$$

avec $T_j = T_q(\mathbf{k}_j)$ et

$$A_{ij} = \delta_{ij} \left(1 - \frac{2}{k_F} \sum_m W_m D_{im} \right) - \frac{2}{k_F} W_j D_{ij}, \quad (\text{F.22})$$

$$B_i = \sum_m W_m \left(\frac{D_{im}}{3\pi^2 k_F} + \frac{12\pi^2}{k_F} T_i T_m D_{im} \right), \quad (\text{F.23})$$

où $D_{ij} = w(q)/D_q(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j)$ et W_m sont les poids de la quadrature. Comme B_i dépend des coefficients T_i , l'équation (F.21) doit être résolue de manière itérative.

F.3.2 Énergie de corrélation de courte portée

Une fois calculée l'énergie de corrélation de longue portée $\varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{lr},\mu}(r_s)$, l'énergie de corrélation de courte portée $\varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s)$ est obtenue suivant

$$\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s) = \varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{coul}}(r_s) \left(1 - \frac{\varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{lr},\mu}(r_s)}{\varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{lr},\mu \rightarrow \infty}(r_s)} \right), \quad (\text{F.24})$$

où $\varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{coul}}(r_s)$ est l'énergie de corrélation par particule du gaz homogène d'électrons coulombien selon la paramétrisation de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [5]. Selon l'équation (F.24), $\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s)$ se réduit correctement à la paramétrisation VWN pour $\mu = 0$ et s'annule dans la limite $\mu \rightarrow \infty$.

Les énergies de corrélation de courte portée par particule sont tracées en fonction de μ pour $r_s = 0.5$ a.u. et $r_s = 2$ a.u. dans la figure F.2 pour l'interaction erf, et dans la figure F.3 pour l'interaction erfgau. Pour ce dernier cas, les différences entre les résultats CCD et FHNC ne sont visibles que lorsque la densité est suffisamment grande ($r_s = 0.5$ a.u.). Les deux méthodes divergent avec l'interaction erfgau aux petites valeurs de μ , expliquant l'absence de points entre $\mu = 0$ et $\mu \approx 0.5$ a.u. dans la figure F.3. Nous relierons cette divergence au caractère attractif de l'interaction erfgau aux faibles valeurs de μ (voir le paragraphe F.3.3).

Le premier terme du développement asymptotique de l'énergie de courte portée $\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s)$ quand $\mu \rightarrow \infty$ est (voir le chapitre 5 et l'annexe D)

$$\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s) = \frac{3}{8\mu^2 r_s^3} \left(g_{xc,\text{unif}}^{(0)}(r_s) - \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (\text{F.25})$$

où $g_{xc,\text{unif}}^{(0)}(r_s)$ est la fonction de corrélation de paires coalescentes pour laquelle Burke, Perdew et Ernzerhof [6] ont proposé la paramétrisation

$$g_{xc,\text{unif}}^{(0)}(r_s) = D \left((\gamma + r_s)^{3/2} + \beta \right) e^{-A\sqrt{\gamma+r_s}}, \quad (\text{F.26})$$

avec $D = 32/(3\pi)$, $A = 3.2581$, $\beta = 163.44$ et $\gamma = 4.7125$.

Dans la figure F.4, nous avons tracé, pour l'interaction erfgau, $\mu^2 \bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s)$ calculé suivant les méthodes CCD et FHNC en fonction de μ pour $r_s = 2$. Ces courbes illustrent une tendance

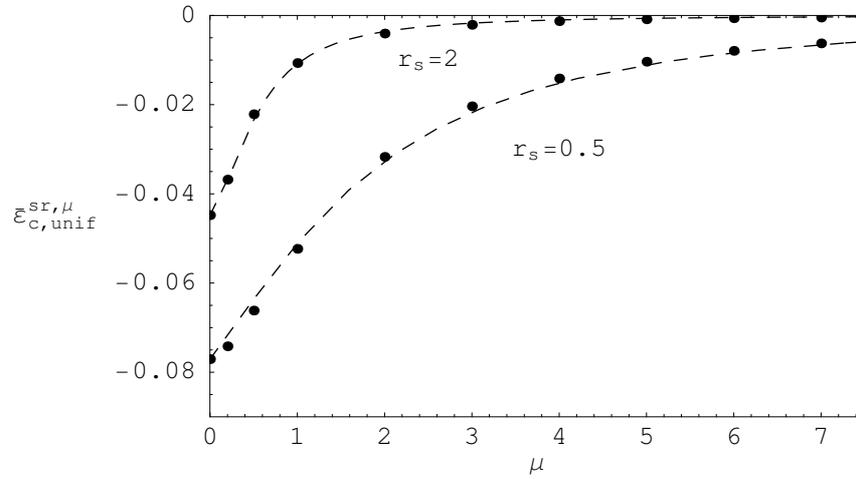


FIG. F.2: Énergie de corrélation de courte portée par particule du gaz homogène d'électrons avec l'interaction erf en fonction du paramètre d'interaction μ pour $r_s = 0.5$ a.u. et $r_s = 2$ a.u., calculée par la méthode CCD (points). La paramétrisation analytique [équation (F.27)] est représentée par la courbe en tirets.

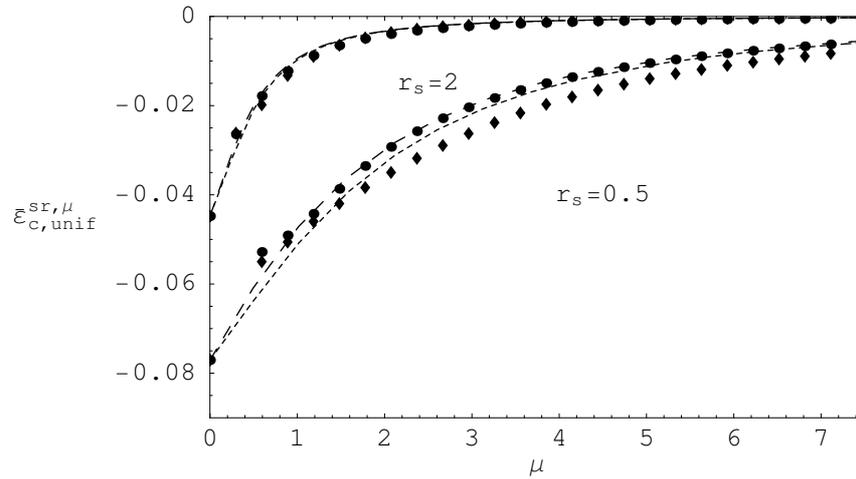


FIG. F.3: Énergie de corrélation de courte portée par particule du gaz homogène d'électrons avec l'interaction erf-gau en fonction du paramètre d'interaction μ pour $r_s = 0.5$ a.u. et $r_s = 2$ a.u., calculée par la méthode CCD (points) et FHNC (triangles). Les paramétrisations analytiques [équation (F.27)] utilisant les données CCD et FHNC sont représentées par les courbes en tirets longs et courts respectivement.

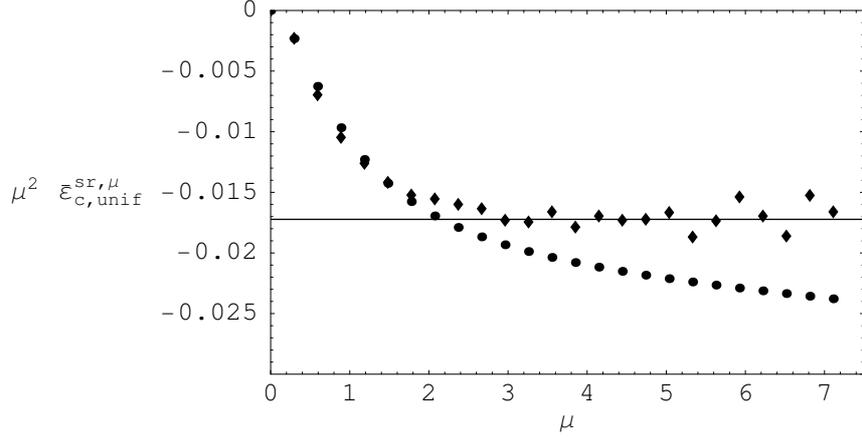


FIG. F.4: $\mu^2 \bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s)$ calculé par la méthode CCD (points) et par la méthode FHNC (triangles) pour l'interaction erf-gau à $r_s = 2$ a.u.. La ligne horizontale est la limite exacte pour $\mu \rightarrow \infty$.

générale : aux grandes valeurs de r_s , l'énergie de corrélation par particule obtenue par la méthode CCD ne présente pas le comportement correct pour $\mu \rightarrow \infty$. Au contraire, la méthode FHNC semble donner une meilleure limite malgré la présence de bruit numérique important. Cependant, aux petites valeurs de r_s ($r_s \lesssim 1$), la méthode CCD devient exacte puisqu'elle se réduit au RPA et respecte donc la limite exacte pour $\mu \rightarrow \infty$.

Les énergies de corrélation de courte portée par particule pour les interactions erf et erf-gau sont représentées par la paramétrisation analytique commune

$$\bar{\varepsilon}_{c,\text{unif}}^{\text{sr},\mu}(r_s) = \frac{\varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{coul}}(r_s)}{1 + c_1(r_s)\mu + c_2(r_s)\mu^2}, \quad (\text{F.27})$$

où $c_1(r_s)$ est déterminé par ajustement

$$c_1(r_s) = \frac{u_1 r_s + u_2 r_s^2}{1 + v_1 r_s}, \quad (\text{F.28})$$

avec $u_1 = 1.0271$, $u_2 = -0.2302$, $v_1 = 0.6197$ pour erf, $u_1 = 0.3916$, $u_2 = 0.0223$, $v_1 = 0.9105$ pour erf-gau utilisant les données CCD et $u_1 = 0.4795$, $u_2 = 1.0094$, $v_1 = 10.1247$ pour erf-gau utilisant les données FHNC, et $c_2(r_s)$ est fixé par la limite exacte pour $\mu \rightarrow \infty$

$$c_2(r_s) = \frac{8r_s^3 \varepsilon_{c,\text{unif}}^{\text{coul}}(r_s)}{3(g_{xc,\text{unif}}^{(0)}(r_s) - 1/2)}. \quad (\text{F.29})$$

Ces paramétrisations sont tracées dans les figures F.2 et F.3 pour $r_s = 0.5$ et 2 a.u.. Les deux paramétrisations pour l'interaction erf-gau diffèrent seulement aux petites valeurs de r_s où l'imposition de la limite $\mu \rightarrow \infty$ fait que dans les cas les deux expressions sont proches des données CCD. En pratique, nous utilisons la paramétrisation utilisant les données FHNC.

F.3.3 Remarque sur l'interaction erf-gau aux petites valeurs de μ

Nous avons déjà indiqué qu'une divergence apparaissait dans le calcul de l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons par la méthode CCD ou FHNC avec l'interaction erf-gau aux petites valeurs de μ . L'origine de cette divergence vient directement de la forme particulière de l'interaction erf-gau. En effet, alors que la transformée de Fourier de l'interaction coulombienne ou erf sont toujours positives, la transformée de Fourier de l'interaction erf-gau [équation (F.6)]

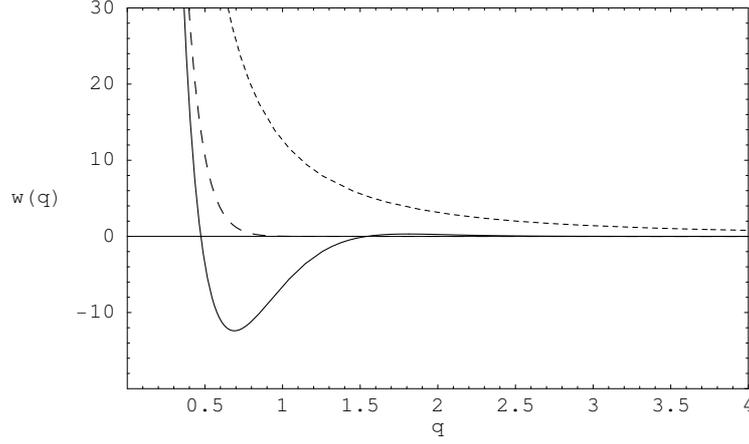


FIG. F.5: Transformées de Fourier des interactions coulombienne (courbe en tirets courts), erf (courbe en tirets longs) et erf-gau (courbe pleine), chacune tracée pour un paramètre d'interaction $\mu = 0.2$ a.u..

peut être négative (voir figure F.5). Lorsque μ est petit, la partie négative de $w_{\text{erfgau}}(q)$ n'est pas négligeable et introduit une contribution attractive à l'interaction électronique.

Il est possible d'estimer le domaine de μ et r_s pour lequel le calcul CCD ne converge pas à cause de la partie attractive de l'interaction. Considérons l'approximation « *state-average* » aux équations CCD proposée par Bishop et Lührmann [7]. Ce modèle consiste à négliger la contribution d'échange à l'énergie de corrélation et à moyenner sur les états occupés d'impulsions \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_j les équations CCD. L'énergie de corrélation par particule du gaz homogène d'électrons s'écrit alors (avec les impulsions en unité k_F)

$$\varepsilon_c = \frac{k_F}{4\pi^2} \int_0^\infty dq q^2 w(q) P(q) \langle t_q \rangle, \quad (\text{F.30})$$

où $P(q) = 3q/4 - q^3/16$ si $q \leq 2$, $P(q) = 1$ si $q > 2$, et $\langle t_q \rangle$ est la moyenne des amplitudes $t_q(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j)$ qui est solution de l'équation

$$\langle t_q \rangle = \frac{1}{3\pi^2 k_F} w(q) \langle D_q^{-1} \rangle \left(1 + \frac{\langle t_q \rangle}{P(q)} \right)^2, \quad (\text{F.31})$$

où $\langle D_q^{-1} \rangle$ est la moyenne de l'inverse de $D_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j)$. La solution générale de l'équation (F.31) est

$$\langle t_q \rangle = \frac{1 - A(q) + \sqrt{1 - 2A(q)}}{A(q)P(q)}, \quad (\text{F.32})$$

avec $A(q) = (2\langle D_q^{-1} \rangle w(q) P(q)) / (3\pi^2 k_F)$. Utilisant l'approximation supplémentaire $\langle D_q^{-1} \rangle \approx \langle D_q \rangle^{-1} = -P(q)/q^2$, nous voyons immédiatement que cette solution n'est plus réelle si

$$w(q) < -\frac{3\pi^2 k_F q^2}{4P(q)^2}. \quad (\text{F.33})$$

Évaluons cette inégalité dans la pire situation où $w(q)$ et $P(q)$ sont minimum. L'interaction $w(q)$ atteint son minimum $w_{\min} \approx -5.6k_F^2/(c^2\mu^2)$ pour $q \approx c\mu/k_F$, et dans ce domaine $P(q) \leq 3q/4$ de telle sorte que la condition (F.33) devient approximativement

$$c\mu\sqrt{r_s} \lesssim 1. \quad (\text{F.34})$$

Dans la figure F.6, nous montrons les valeurs de μ et r_s à la limite de convergence du calcul de l'énergie corrélation et la condition de divergence (F.34). Le domaine de divergence est bien approché par cette condition.

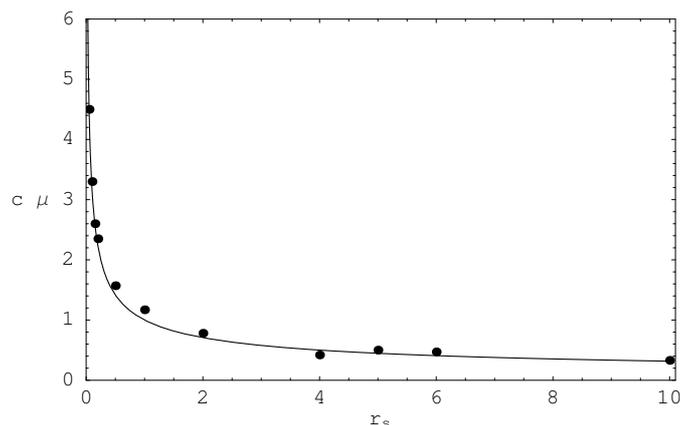


FIG. F.6: Points à la limite de la divergence du calcul de l'énergie de corrélation dans le gaz homogène d'électrons avec l'interaction erf-gau. Ce domaine de divergence est bien approché par $c\mu\sqrt{r_s} \lesssim 1$ (courbe pleine).

Il est probable que la divergence des méthodes CCD et FHNC reflète une divergence plus générale de la théorie de perturbation pour ces valeurs de μ et r_s due par exemple à un changement de phase du système.

Bibliographie

- [1] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (Dover, 2003).
- [2] A. Savin, in *Recent Developments of Modern Density Functional Theory*, edited by J. M. Seminario (Elsevier, Amsterdam, 1996), pp. 327–357.
- [3] D. L. Freeman, *Phys. Rev. B* **15**, 5512 (1977).
- [4] J. Toulouse, A. Savin and H.-J. Flad, *Int. J. Quantum. Chem.* **100**, 1047 (2004).
- [5] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [6] K. Burke, J. P. Perdew and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys* **109**, 3760 (1998).
- [7] R. F. Bishop and K. H. Lüthmann, *Phys. Rev. B* **26**, 5523 (1982).

Annexe G

Développement en gradient de la fonctionnelle d'échange de courte portée

Nous donnons dans cette annexe, le développement en gradient (GEA) de la fonctionnelle d'échange de courte portée pour les interactions erf et erfgau.

La fonctionnelle d'échange de courte portée s'écrit

$$E_x^{\text{sr},\mu} = \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}) n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(R) d\mathbf{r} d\mathbf{R}, \quad (\text{G.1})$$

où $n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$ est le trou d'échange. Dans l'approximation GEA, le trou d'échange est développé en gradients de la densité au deuxième ordre [1, 2]

$$n_x^{\text{GEA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} n(\mathbf{r}) y(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (\text{G.2})$$

où

$$\begin{aligned} y = & J + Lk_F^{-3} \hat{\mathbf{R}} \cdot \nabla k_F^2 + Mk_F^{-6} (\hat{\mathbf{R}} \cdot \nabla k_F^2)^2 \\ & + Nk_F^{-6} (\nabla k_F^2)^2 + zLk_F^{-4} (\hat{\mathbf{R}} \cdot \nabla)^2 k_F^2 / 6 \\ & - z^2 Jk_F^{-4} \nabla^2 k_F^2 / 48, \end{aligned} \quad (\text{G.3})$$

avec $k_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{1/3}$, $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/R$, $z = 2k_F R$ et

$$J(z) = 72[4 + z^2 - (4 - z^2) \cos z - 4z \sin z] / z^6, \quad (\text{G.4})$$

$$L(z) = 9(2 - 2 \cos z - z \sin z) / z^3, \quad (\text{G.5})$$

$$M(z) = 9(-z \cos z + \sin z) / (16z), \quad (\text{G.6})$$

$$N(z) = 3[8 - (8 - 4z^2) \cos z - (8z - z^3) \sin z] / (16z^4). \quad (\text{G.7})$$

La moyenne sphérique du trou d'échange GEA en fonction du gradient réduit $s = |\nabla n| / (2k_F n)$ et du laplacien réduit $q = \nabla^2 n / ((2k_F)^2 n)$ s'écrit

$$n_x^{\text{GEA}}(k_F, s, q, z) = \frac{1}{4\pi} \int n_x^{\text{GEA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) d\Omega_{\mathbf{R}} = n_x^{\text{unif}}(k_F, z) + n_x^{\text{grad}}(k_F, z) s^2 + n_x^{\text{lap}}(k_F, z) q, \quad (\text{G.8})$$

avec le trou d'échange du gaz homogène d'électrons

$$n_x^{\text{unif}}(k_F, z) = \frac{24k_F^3 [z \cos(z/2) - 2 \sin(z/2)]^2}{\pi^2 z^6}, \quad (\text{G.9})$$

le coefficient du gradient

$$n_x^{\text{grad}}(k_F, z) = \frac{k_F^3[-4(18 + z^2) + (72 - 32z^2 + 3z^4) \cos z + 2z(36 - 5z^2) \sin z]}{54\pi^2 z^4}, \quad (\text{G.10})$$

et le coefficient du laplacien

$$n_x^{\text{lap}}(k_F, z) = \frac{k_F^3[12(12 + z^2) + 12(-12 + 5z^2) \cos z + 12z(-12 + z^2) \sin z]}{54\pi^2 z^4}. \quad (\text{G.11})$$

L'énergie d'échange locale par particule est

$$\begin{aligned} \varepsilon_{x,\text{GEA-Lap}}^{\text{sr}}(n, s, q, \tilde{\mu}) &= \frac{1}{2} \int n_x^{\text{GEA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) w_{ee}^{\text{sr},\mu}(R) d\mathbf{R} \\ &= \frac{1}{2(2k_F)^3} \int_0^\infty n_x^{\text{GEA}}(k_F, s, q, z) w_{ee}^{\text{sr},\mu}\left(\frac{z}{2k_F}\right) 4\pi^2 z^2 dz, \end{aligned} \quad (\text{G.12})$$

où $\tilde{\mu} = \mu/(2k_F)$. Il est pratique d'exprimer $\varepsilon_{x,\text{GEA-Lap}}^{\text{sr}}(n, s, q, \tilde{\mu})$ suivant

$$\varepsilon_{x,\text{GEA-Lap}}^{\text{sr}}(n, s, q, \tilde{\mu}) = \varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr}}(n, \tilde{\mu}) [1 + a(\tilde{\mu})s^2 + d(\tilde{\mu})q], \quad (\text{G.13})$$

où $\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr}}(n, \tilde{\mu})$ a été donné dans l'annexe F. L'intégrale dans l'équation (G.12) diverge pour $\mu = 0$ à cause du caractère de longue portée de l'interaction coulombienne et $\varepsilon_{x,\text{GEA-Lap}}^{\text{sr}}(n, s, q, \tilde{\mu} = 0)$ n'est donc pas défini. (Pour une récente discussion sur la non-analyticité de l'énergie d'échange locale par particule d'un système inhomogène vis-à-vis de la densité, voir les références [3, 4]). Néanmoins, pour une valeur non nulle de μ , l'intégrale existe et les coefficients du gradient et du laplacien, $a(\tilde{\mu})$ et $d(\tilde{\mu})$, peuvent être calculés numériquement.

Afin d'éliminer la divergence à $\mu = 0$, une intégration par parties de $n_x^{\text{GEA}}(k_F, s, q, z)$ par rapport à \mathbf{r} est effectuée dans l'équation (G.1) ce qui permet de définir un nouveau trou d'échange GEA dépendant seulement du gradient réduit s

$$\tilde{n}_x^{\text{GEA}}(k_F, s, z) = n_x^{\text{unif}}(k_F, z) + \tilde{n}_x^{\text{grad}}(k_F, z)s^2, \quad (\text{G.14})$$

avec le coefficient du gradient associé

$$\tilde{n}_x^{\text{grad}}(k_F, z) = -\frac{k_F^3[-72 + (72 - 36z^2 + z^4) \cos z - 2z(-36 + 5z^2) \sin z]}{54\pi^2 z^4}, \quad (\text{G.15})$$

et l'énergie d'échange locale par particule correspondante

$$\begin{aligned} \varepsilon_{x,\text{GEA}}^{\text{sr}}(n, s, \tilde{\mu}) &= \\ &= \frac{1}{2(2k_F)^3} \int_0^\infty \tilde{n}_x^{\text{GEA}}(k_F, s, z) w_{ee}^{\text{sr},\mu}\left(\frac{z}{2k_F}\right) 4\pi^2 z^2 dz. \end{aligned} \quad (\text{G.16})$$

De manière similaire à l'équation (G.13), $\varepsilon_{x,\text{GEA}}^{\text{sr}}(n, s, \tilde{\mu})$ est écrit suivant

$$\varepsilon_{x,\text{GEA}}^{\text{sr}}(n, s, \tilde{\mu}) = \varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr}}(n, \tilde{\mu}) [1 + b(\tilde{\mu})s^2]. \quad (\text{G.17})$$

L'intégrale dans l'équation (G.16) est maintenant définie pour toutes les valeurs de μ et peut être calculée analytiquement pour les interactions erf et erfgau. Le coefficient $b(\tilde{\mu})$ pour l'interaction erf est

$$b_{\text{erf}}(\tilde{\mu}) = \frac{-c_1 + c_2 e^{1/(4\tilde{\mu}^2)}}{c_3 + 54c_4 e^{1/(4\tilde{\mu}^2)}}, \quad (\text{G.18})$$

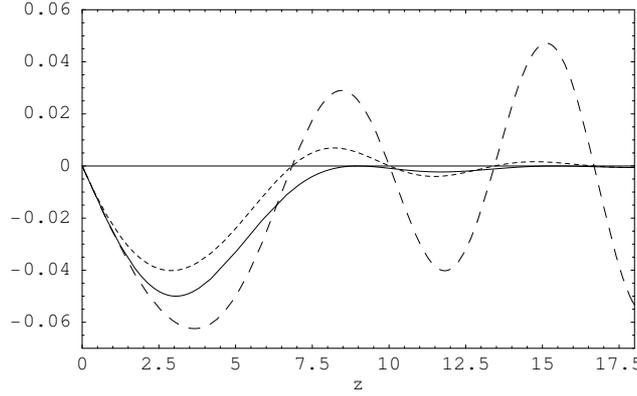


FIG. G.1: L'intégrant par rapport à z de l'énergie d'échange locale par particule GEA $\varepsilon_{x,\text{GEA}}^{\text{sr}}(n, s, \tilde{\mu})$ (équation G.16) avec l'interaction erf et pour $s = 0$ et $\mu = 0$ (courbe pleine), $s = 1$ et $\mu = 0$ (courbe en tirets longs), et $s = 1$ et $\mu = 0.2$ a.u. (courbe en tirets courts), avec $k_F = 1$ a.u..

et celui pour l'interaction erf_{gau}

$$b_{\text{erfgau}}(\tilde{\mu}) = \frac{-3\sqrt{3}c_5 + 2\nu^2c_1e^{1/(2\nu^2)} + c_6e^{3/(4\nu^2)}}{c_7 - 2\nu^2c_3e^{1/(2\nu^2)} + 12\nu^2(-9c_4 + c_8)e^{3/(4\nu^2)}}, \quad (\text{G.19})$$

avec $c_1 = 1 + 22\nu^2 + 144\nu^4$, $c_2 = 2\nu^2(-7 + 72\nu^2)$, $c_3 = -864\nu^4(-1 + 2\nu^2)$, $c_4 = \nu^2[-3 - 24\nu^2 + 32\nu^4 + 8\nu\sqrt{\pi}\text{erf}(1/(2\nu))]$, $c_5 = 3 + 18\nu^2 + 48\nu^4 + 64\nu^6$, $c_6 = 4\nu^4(7 - 72\nu^2 + 48\sqrt{3}\nu^2)$, $c_7 = -192\sqrt{3}\nu^6(-3 + 8\nu^2)$, $c_8 = 8\nu^3[-18\sqrt{3}\nu + 16\sqrt{3}\nu^3 + 9\sqrt{\pi}\text{erf}(\sqrt{3}/(2\nu))]$, $\nu = c\tilde{\mu}$ et $c = 1$ pour erf et $c = (1 + 6\sqrt{3})^{1/2} \approx 3.375$ pour erf_{gau}. À $\tilde{\mu} = 0$, pour les deux interactions, $b(\tilde{\mu})$ se réduit au coefficient de Sham [5, 6] du développement GEA habituel

$$b(\tilde{\mu} = 0) = \frac{7}{81}. \quad (\text{G.20})$$

Les approximations $\varepsilon_{x,\text{GEA-Lap}}^{\text{sr}}(n, s, q, \tilde{\mu})$ et $\varepsilon_{x,\text{GEA}}^{\text{sr}}(n, s, \tilde{\mu})$ seront désignées par GEA-Lap et GEA respectivement. Elles sont comparées dans le paragraphe 6.4 pour le cas de l'atome de béryllium avec l'interaction erf (figure 6.7). De par sa plus grande simplicité, $\varepsilon_{x,\text{GEA}}^{\text{sr}}(n, s, \tilde{\mu})$ sera utilisé en pratique.

Pour apprécier l'effet de l'interaction de courte portée $w_{ee}^{\text{sr},\mu}(R)$, l'intégrant par rapport à z de l'énergie d'échange locale par particule GEA [équation (G.16)] a été tracé en fonction de z dans la figure G.1 pour le cas de l'interaction erf. Les fortes oscillations du trou d'échange GEA aux grandes distances interélectroniques sont efficacement coupées par l'interaction de courte portée à μ fini. En d'autres mots, seule la partie de courte portée du trou d'échange GEA est utilisée dans la fonctionnelle d'échange de courte portée.

Afin de visualiser la contribution de la correction de gradient dans l'approximation GEA en fonction de μ , nous avons représenté $\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr}}(n, \tilde{\mu})b(\tilde{\mu})/\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{coul}}(n)$ dans la figure G.2 pour les interactions erf et erf_{gau}. En comparaison au cas coulombien ($\tilde{\mu} = 0$), la correction de gradient est naturellement réduite pour une interaction de courte portée, sauf pour le cas de l'interaction erf_{gau} aux petites valeurs de $\tilde{\mu}$.

Bibliographie

- [1] E. K. U. Gross and R. M. Dreizler, Z. Phys. A **302**, 103 (1981).
- [2] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [3] R. Armiento and A. E. Mattsson, Phys. Rev. B **66**, 165117 (2002).

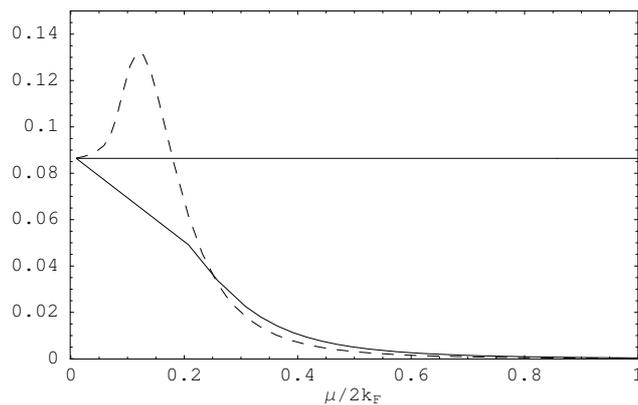


FIG. G.2: Rapport de la contribution de la correction de gradient de l'énergie d'échange locale par particule GEA et de l'énergie locale LDA coulombienne $\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{sr}}(n, \tilde{\mu})b(\tilde{\mu})/\varepsilon_{x,\text{unif}}^{\text{coul}}(n)$ en fonction de $\mu/(2k_F)$ pour les interactions erf (courbe pleine) et erfgau (courbe tiretée). La ligne horizontale représente la cas coulombien ($\mu = 0$) pour lequel $b(\mu = 0) = 7/81$.

- [4] R. Armiento and A. E. Mattsson, *Phys. Rev. B* **68**, 245120 (2003).
- [5] L. J. Sham, in *Computational Methods in Band Theory*, edited by P. Marcus, J. F. Janak and A. R. Williams (Plenum, New York, 1971).
- [6] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1985).

Annexe H

Distribution des impulsions du gaz homogène d'électrons avec interaction électronique modifiée

Cette annexe présente les détails et les résultats du calcul de la distribution en impulsions du gaz homogène d'électrons avec l'interaction de longue portée erf calculée par théorie des perturbations dans l'approximation GW . Les moments d'ordre 2 et 4 de cette distribution sont discutés et paramétrés en raison de leur utilité pour la détermination du noyau d'échange-corrélation statique. Tous les calculs sont aussi réalisés avec l'interaction coulombienne ce qui permet une vérification de la précision des approximations par comparaison aux données déjà disponibles.

H.1 Introduction

Parmi les calculs les plus fiables de la distribution des impulsions du gaz d'électrons coulombien, se trouvent ceux de Takada et Yasuhara [1] utilisant la méthode du développement du potentiel effectif (*effective potential expansion*), et les calculs Monte Carlo quantique (QMC pour *Quantum Monte Carlo*) de Ortiz et Ballone [2]. Ici, nous utiliserons au contraire les méthodes plus traditionnelles de la théorie des perturbations à N corps.

En théorie des perturbations, la distribution des impulsions $n(k)$ est exprimée par

$$n(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} e^{i\omega 0^+} G(k, \omega), \quad (\text{H.1})$$

où $G(k, \omega)$ est la fonction de Green à une particule, calculée dans une approximation donnée. Daniel et Vosko [3] ont calculé la distribution des impulsions du gaz d'électrons coulombien dans l'approximation RPA. Le RPA constitue probablement la plus simple des approximations en théorie des perturbations pour le gaz homogène d'électrons et devient exact dans la limite des hautes densités ($r_s \rightarrow 0$ où $r_s = (4\pi n/3)^{-1/3}$). Plus tard, des termes d'échange supplémentaires ont été inclus par Lam [4], mais l'amélioration par rapport au RPA reste modeste. Plus récemment, des calculs plus précis de la distribution des impulsions du gaz d'électrons coulombien en théorie des perturbations ont été réalisés en utilisant l'approximation GW [5] à différents niveaux d'autocoherence [6–9]. Au niveau semi-autocoherent, GW_0 , ou totalement autocoherent, GW , cette méthode est connue pour conserver le nombre de particules [7, 10, 11], c'est-à-dire qu'elle satisfait la relation exacte

$$2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} n(k) = n, \quad (\text{H.2})$$

alors que la version non autocohérente G_0W_0 ne la satisfait pas [12]. Cependant, même dans ce cas, la violation de l'équation (H.2) est numériquement faible (2% au plus pour $r_s \leq 10$ a.u. selon nos propres calculs). De plus, imposer l'autocohérence n'améliore pas nécessairement la distribution des impulsions; en particulier l'autocohérence augmente le facteur de renormalisation des quasiparticules à la surface de Fermi Z_F [équation (H.3)] [7] qui est suspecté d'être déjà trop grand au niveau G_0W_0 . Nous choisissons donc de calculer la distribution des impulsions du gaz homogène d'électrons avec l'interaction erf dans l'approximation G_0W_0 (voir la sous-annexe H.A pour les détails). À des fins comparatives, des calculs de la distribution des impulsions en RPA (voir la sous-annexe H.B pour les détails) ont aussi été réalisés. Le domaine des densités exploré va de $r_s = 0.1$ à $r_s = 10$ a.u. et celui des paramètres d'interaction de $\mu = 0.1$ à $\mu = 30$ a.u..

De façon à évaluer la qualité des distributions des impulsions obtenues, nous regardons tout particulièrement deux quantités qui sont sensibles aux effets de corrélation électronique : le facteur de renormalisation des quasiparticules à la surface de Fermi

$$Z_F = n(k \rightarrow k_F^+) - n(k \rightarrow k_F^-), \quad (\text{H.3})$$

où $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ est le vecteur d'onde de Fermi, et la fraction d'électrons dans la queue de corrélation de la distribution (c'est-à-dire pour $k > k_F$)

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{2}{n} \int_{k_F}^{\infty} \frac{dk}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 n(k). \quad (\text{H.4})$$

Nous calculons aussi des moments de la distribution des impulsions : le moment réduit d'ordre 2, δ_2 , relié à l'énergie cinétique, et le moment réduit d'ordre 4, δ_4 . La quantité sans dimension δ_2 est définie par

$$\delta_2 = \frac{\langle \hat{E}_K \rangle - \langle \hat{E}_K \rangle_0}{\langle \hat{E}_K \rangle_0}, \quad (\text{H.5})$$

où $\hat{E}_K = (1/N) \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon(k) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$ est l'opérateur d'énergie cinétique par particule, $\langle \dots \rangle_0$ et $\langle \dots \rangle$ réfèrent aux valeurs moyennes sur les états fondamentaux des systèmes sans et avec interaction respectivement. De manière similaire, δ_4 est défini par

$$\delta_4 = \frac{\langle \hat{E}_K^2 \rangle - \langle \hat{E}_K \rangle_0^2}{\langle \hat{E}_K \rangle_0^2}, \quad (\text{H.6})$$

où $\hat{E}_K^2 = (1/N) \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon(k)^2 c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$. Ce sont ces moments qui apparaissent dans le développement asymptotique du noyau d'échange-corrélation statique (voir l'annexe I).

H.2 Distribution des impulsions avec l'interaction coulombienne

Nous commençons par présenter les résultats pour le gaz homogène d'électrons coulombien et comparons aux données disponibles de la littérature afin d'évaluer la précision de l'approximation G_0W_0 .

La figure H.1 représente la distribution des impulsions $n_{\text{coul}}(k)$ calculée en RPA et G_0W_0 pour $r_s = 5$ a.u.. La paramétrisation de Gori-Giorgi et Ziesche (GZ) [13] utilisant des données précises de Takada et Yasuhara [1] et des contraintes théoriques connues est aussi indiquée. Nous voyons que le calcul G_0W_0 améliore beaucoup le RPA et est très proche de la paramétrisation GZ, en particulier pour dans la queue de corrélation.

Le facteur de renormalisation $Z_{F,\text{coul}}$ est tracé dans la figure H.2. En RPA, $Z_{F,\text{coul}}$ est largement sous-estimé et même négatif aux très faibles densités ($r_s > 7$ a.u.). Comme annoncé précédemment, l'approximation G_0W_0 donne un facteur de renormalisation légèrement trop

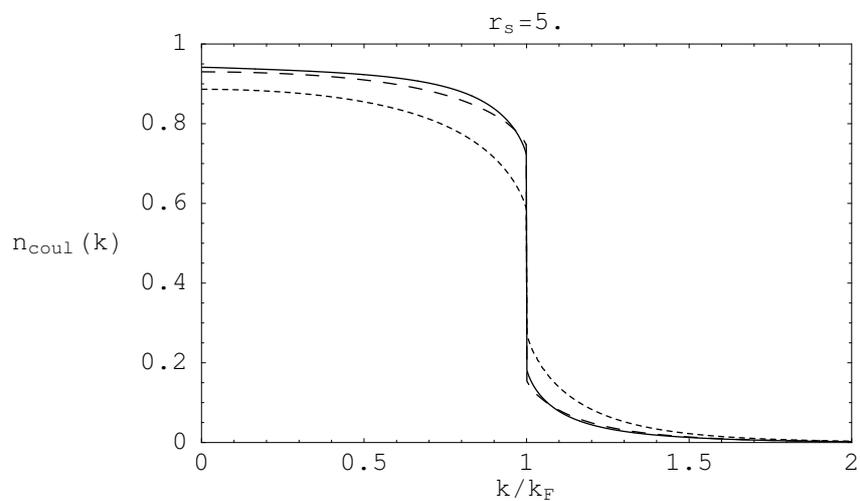


FIG. H.1: Distribution des impulsions avec l'interaction coulombienne pour $r_s = 5$ a.u. : paramétrisation GZ [13] (courbe pleine), calculs RPA (courbe en tirets courts) et G_0W_0 (courbe en tirets longs).

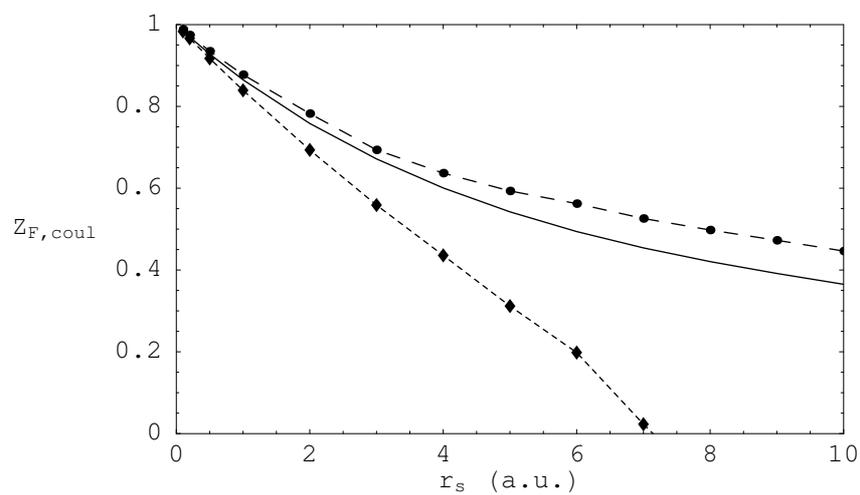


FIG. H.2: Facteur de renormalisation avec l'interaction coulombienne : paramétrisation GZ [13] (courbe pleine), calculs RPA (courbe en tirets courts) et G_0W_0 (courbe en tirets longs).

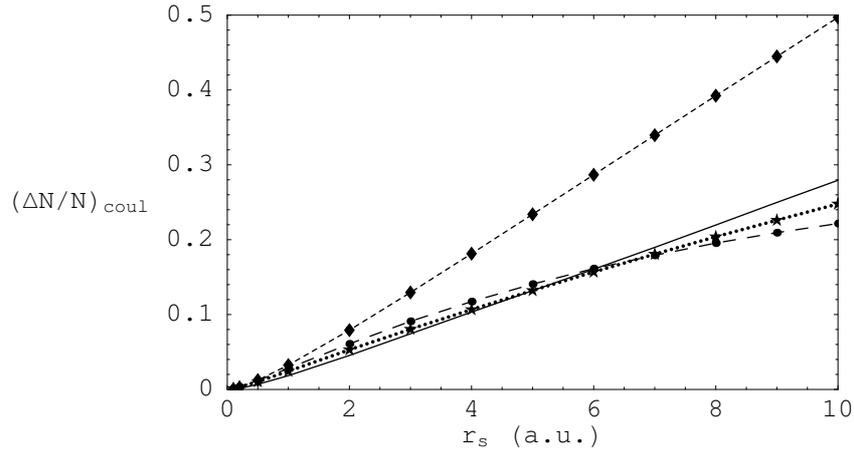


FIG. H.3: Fraction d'électrons dans la queue de corrélation de la distribution des impulsions avec l'interaction coulombienne : paramétrisation GZ [13] (courbe pleine), calculs RPA (courbe en tirets courts), G_0W_0 (courbe en tirets longs) et CCD [14] (courbe en pointillés).

grand comparé à celui de la paramétrisation GZ qui utilise les données supposées plus précises de Takada et Yasuhara [1] pour $Z_{F,\text{coul}}$.

La fraction d'électrons dans la queue de corrélation $(\Delta N/N)_{\text{coul}}$ est représentée dans la figure H.3. Le RPA surestime largement $(\Delta N/N)_{\text{coul}}$. L'approximation G_0W_0 donne une fraction d'électrons $(\Delta N/N)_{\text{coul}}$ qui est globalement proche de celle obtenue avec la paramétrisation GZ, déviant légèrement aux grands r_s ($r_s > 8$ a.u.). En guise de vérification, nous donnons aussi dans la figure H.3 la fraction d'électrons dans la queue de corrélation extraite d'un calcul *Coupled-Cluster* avec excitations doubles (CCD) [14]. Dans ce calcul, l'énergie d'un gaz homogène d'électrons dans lequel les niveaux monoélectroniques virtuels ont été déplacés d'un gap unique est déterminée et $(\Delta N/N)_{\text{coul}}$ est déduit comme la dérivée de l'énergie à gap nul selon le théorème de Hellmann-Feynman. Le calcul CCD est proche des résultats GZ et G_0W_0 .

Nous discutons à présent des moments de la distribution des impulsions.

Utilisant le théorème du viriel, le moment réduit $\delta_{2,\text{coul}}$ avec l'interaction coulombienne peut être exprimé exactement en fonction de l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons (voir l'annexe H.C). Ceci nous permet d'effectuer un test supplémentaire de la précision du calcul G_0W_0 . La figure H.4 compare le moment $\delta_{2,\text{coul}}$ obtenu par le théorème du viriel [équation (H.39)] en utilisant la paramétrisation usuelle de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) de l'énergie de corrélation [15], et ceux obtenus avec la paramétrisation GZ, et les calculs RPA et G_0W_0 . La précision du calcul RPA est très mauvaise pour cette quantité, en particulier aux grands r_s . La paramétrisation GZ a été construite de façon à reproduire l'énergie cinétique exacte et donne en conséquence un moment $\delta_{2,\text{coul}}$ identique à celui obtenu par le théorème du viriel. L'approximation G_0W_0 est en bon accord avec le moment exact pour tout r_s .

La figure H.5 représente le moment réduit $\delta_{4,\text{coul}}$ donné par la paramétrisation GZ et par les calculs RPA et G_0W_0 . Pour comparaison, une paramétrisation de $\delta_{4,\text{coul}}$ due à Farid, Heine, Engel et Robertson (FHER) [16] est aussi indiquée. Le calcul G_0W_0 est en accord avec la paramétrisation GZ pour $r_s \leq 5$ a.u. mais dévie au-dessus de celle-ci pour des plus grandes valeurs de r_s . La paramétrisation FHER est constamment au-dessous de GZ. Ces résultats reflètent qu'il est difficile de calculer $\delta_{4,\text{coul}}$ avec une grande précision à cause de son importante sensibilité vis-à-vis de la queue de corrélation de la distribution des impulsions. En comparaison au calcul RPA, l'approximation G_0W_0 , de même que les paramétrisations GZ et FHER, donne une « estimation raisonnable » de $\delta_{4,\text{coul}}$. Pour une utilisation ultérieure, les moments $\delta_{4,\text{coul}}$ obtenus avec la paramétrisation GZ et par les calculs RPA et G_0W_0 sont ajustés à des expressions analytiques dans la sous-annexe H.D.

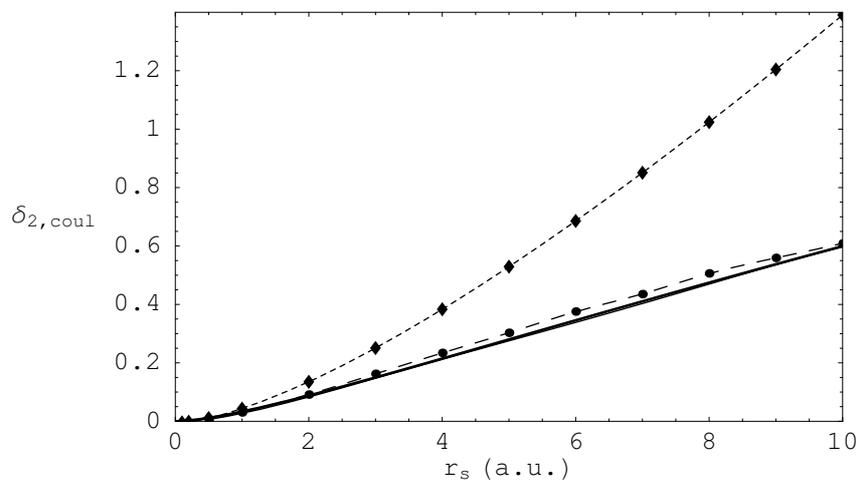


FIG. H.4: $\delta_{2,\text{coul}}$ avec l'interaction coulombienne : expression venant du théorème du viriel [équation (H.39), courbe pleine épaisse], paramétrisation GZ [13] (courbe pleine superposée à la courbe pleine épaisse), calculs RPA (courbe en tirets courts) et G_0W_0 (courbe en tirets longs).

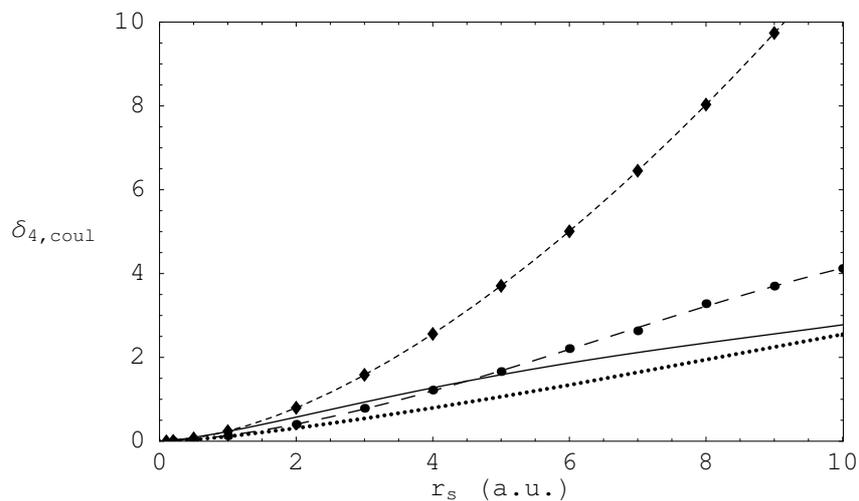


FIG. H.5: $\delta_{4,\text{coul}}$ avec l'interaction coulombienne : paramétrisations GZ [13] (courbe pleine) et FHER [16] (courbe en pointillés), calculs RPA (courbe en tirets courts) et G_0W_0 (courbe en tirets longs).

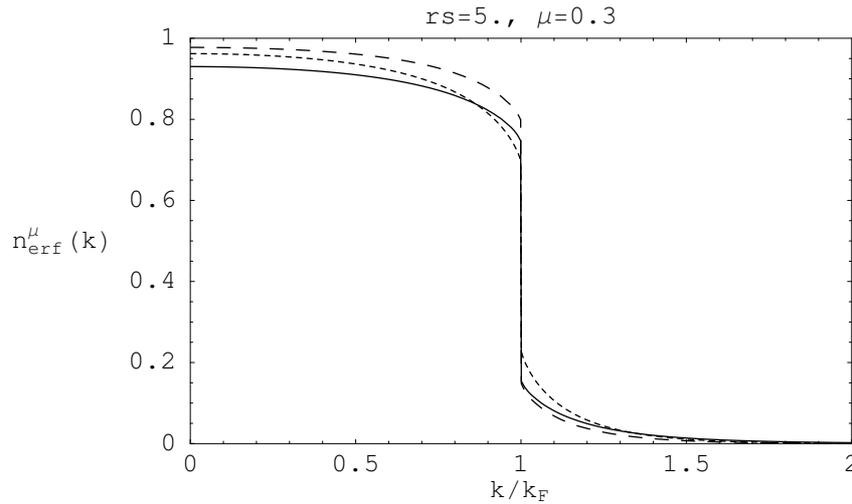


FIG. H.6: Distribution des impulsions avec l'interaction erf pour $r_s = 5$ a.u. et $\mu = 0.3$ a.u. : calculs RPA (courbe en tirets courts) et G_0W_0 (courbe en tirets longs). Pour comparaison, le calcul G_0W_0 dans le cas coulombien (courbe pleine) est aussi indiquée.

H.3 Distribution des impulsions avec l'interaction erf

Ayant évalué la précision de l'approximation G_0W_0 pour le gaz d'électrons coulombien, nous présentons à présent les résultats pour l'interaction de longue portée erf.

La figure H.6 représente la distribution des impulsions $n_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ dans les approximations RPA et G_0W_0 pour $r_s = 5$ a.u. et $\mu = 0.3$ a.u.. Afin de comparer avec la figure H.1, le calcul G_0W_0 avec l'interaction coulombienne est aussi montré. La réduction de l'interaction rapproche naturellement la distribution des impulsions du cas sans interaction $n_0(k) = \theta(k_F - k)$, même si les variations sont petites à l'échelle de la figure, en particulier pour la queue de corrélation. La différence entre les approximations RPA et G_0W_0 est également réduite comparé au cas coulombien pour la même densité.

La variation du facteur de renormalisation $Z_{F,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ en fonction du paramètre d'interaction μ est indiquée dans la figure H.7 pour les approximations RPA et G_0W_0 avec $r_s = 5$ a.u.. Nous voyons que $Z_{F,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ est très sensible vis-à-vis de μ proche de $\mu = 0$. Même une très faible interaction introduit donc une incohérence significative dans l'évolution d'un électron dans le système.

La fraction d'électrons dans la queue de corrélation $(\Delta N/N)_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ est tracée dans la figure H.8 pour les calculs RPA et G_0W_0 . Un calcul CCD similaire à celui de la référence [14] mais avec l'interaction erf est aussi indiquée. Comme pour le cas coulombien, les calculs G_0W_0 et CCD sont en bon accord sur tout le domaine de μ .

Le moment réduit $\delta_{2,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ associé à l'interaction de longue portée erf peut aussi être exprimé en fonction de l'énergie de corrélation grâce à une généralisation du théorème du viriel à l'interaction modifiée (voir la sous-annexe H.C). La figure H.9 compare le moment $\delta_{2,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ déduit du théorème du viriel [équation (H.40)] en utilisant la paramétrisation de l'énergie de corrélation de l'annexe F, et les résultats G_0W_0 . Le calcul G_0W_0 est globalement en accord avec l'expression venant du théorème du viriel. La légère imprécision de l'approximation G_0W_0 dans la limite coulombienne ($\mu \rightarrow \infty$) est intrinsèque à la méthode qui néglige une partie des interactions de courte portée. Au contraire, la perte de précision aux faibles valeurs de μ est d'origine numérique : lorsque l'interaction est trop faible, la valeur de la distribution des impulsions dans la queue de corrélation est plus petite que la précision de la méthode (qui ne dépasse pas 10^{-4} sur la distribution des impulsions dans la présente implémentation).

Finalement, le moment réduit $\delta_{4,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ calculé dans les approximations RPA et G_0W_0 est re-

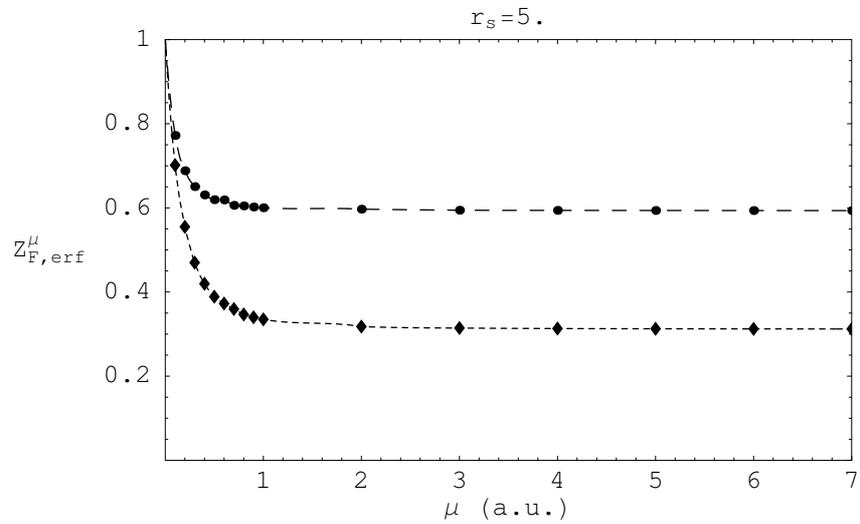


FIG. H.7: Facteur de renormalisation avec l'interaction erf pour $r_s = 5$ a.u. : calculs RPA (courbe en tirets courts) et G_0W_0 (courbe en tirets longs).

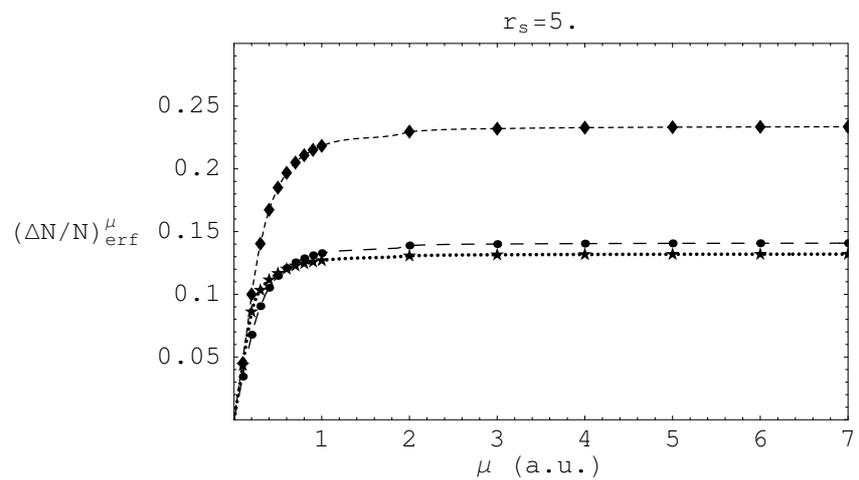


FIG. H.8: Fraction d'électrons dans la queue de corrélation de la distribution des impulsions avec l'interaction erf : calculs RPA (courbe en tirets courts), G_0W_0 (courbe en tirets longs) et CCD (courbe en pointillés).

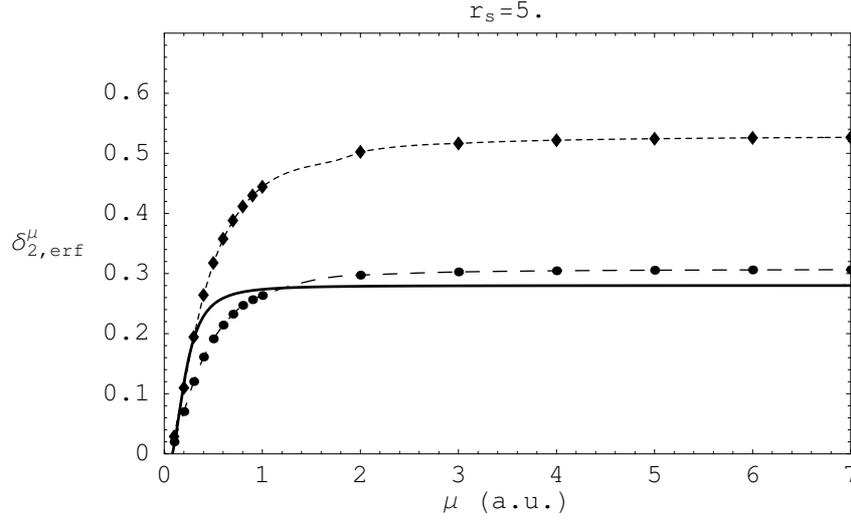


FIG. H.9: $\delta_{2,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ avec l'interaction erf pour $r_s = 5$ a.u. : expression venant du théorème du viriel [courbe pleine épaisse, équation (H.40)], calculs RPA (courbe en tirets courts) et G_0W_0 (courbe en tirets longs).

présenté dans la figure H.10 pour $r_s = 5$ a.u.. Des paramétrisations analytiques de ces résultats sont données dans la sous-annexe H.D. La paramétrisation de $\delta_{4,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ dans l'approximation G_0W_0 sera utilisée dans l'annexe I pour la détermination du noyau d'échange-corrélation.

Annexe H.A Distribution des impulsions dans l'approximation G_0W_0

Dans cette sous-annexe, nous donnons les détails des calculs de la distribution des impulsions du gaz homogène d'électrons avec les interactions coulombienne et erf dans l'approximation G_0W_0 .

H.A.1 Fonction de Green

La fonction de Green à une particule du gaz homogène d'électrons en interaction est donnée par l'équation de Dyson

$$G(k, \omega) = \frac{1}{\omega + \eta - \varepsilon(k) - \Sigma(k, \omega)}, \quad (\text{H.7})$$

où $\varepsilon(k) = k^2/2$, $\Sigma(k, \omega)$ est la *self*-énergie et η est le potentiel chimique.

Dans l'approximation G_0W_0 [5], la *self*-énergie est exprimée suivant

$$\Sigma(k, \omega) = - \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi i} e^{i\omega'0^+} G_0(|\mathbf{k} + \mathbf{q}|, \omega + \omega') W_0(q, \omega'), \quad (\text{H.8})$$

où $G_0(k, \omega)$ est la fonction de Green du gaz homogène d'électrons sans interaction

$$G_0(k, \omega) = \frac{1}{\omega + \eta_0 - \varepsilon(k) + i0^+ \text{sgn}(\varepsilon(k) - \eta_0)}, \quad (\text{H.9})$$

avec le potentiel chimique sans interaction $\eta_0 = \varepsilon(k_F) = k_F^2/2$, et l'interaction écrantée RPA

$$W_0(k, \omega) = \frac{w(k)}{\varepsilon_0(k, \omega)}. \quad (\text{H.10})$$

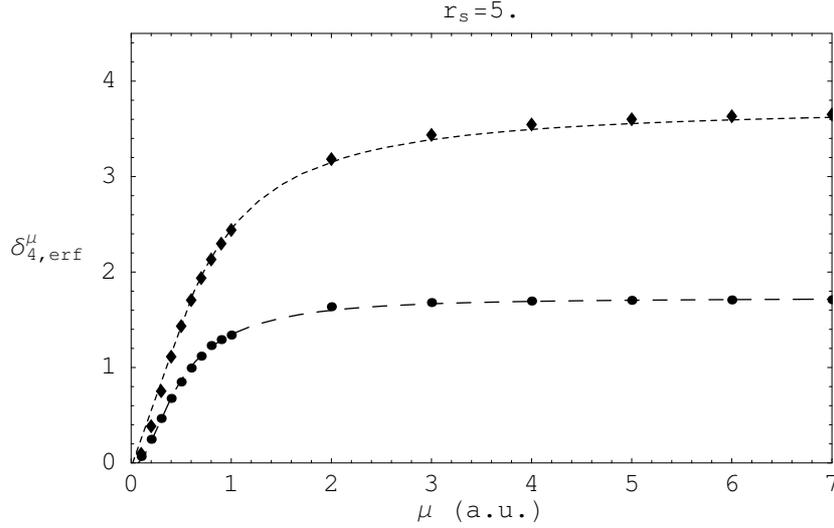


FIG. H.10: $\delta_{4,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ avec l'interaction erf pour $r_s = 5$ a.u. : calculs RPA (courbe en tirets courts) et G_0W_0 (courbe en tirets longs).

Dans l'équation (H.10), $w(k)$ est l'interaction électron-électron nue et $\varepsilon_0(k, \omega)$ est la fonction diélectrique RPA

$$\varepsilon_0(k, \omega) = 1 - w(k)\chi_0(k, \omega), \quad (\text{H.11})$$

exprimée avec la fonction réponse sans interaction $\chi_0(k, \omega)$ du gaz homogène d'électrons. Pour l'expression de $\chi_0(k, \omega)$ voir par exemple la référence [17].

La *self*-énergie peut être décomposée en contributions d'échange et de corrélation

$$\Sigma(k, \omega) = \Sigma_x(k) + \Sigma_c(k, \omega). \quad (\text{H.12})$$

La contribution d'échange est indépendante de la fréquence et s'écrit

$$\begin{aligned} \Sigma_x(k) &= - \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi i} e^{i\omega'0^+} G_0(|\mathbf{k} + \mathbf{q}|, \omega + \omega') w(q), \\ &= - \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} n_0(|\mathbf{k} + \mathbf{q}|) w(q), \end{aligned} \quad (\text{H.13})$$

où $n_0(k) = \theta(k_F - k)$ est la distribution des impulsions sans interaction. Pour l'interaction coulombienne (F.4), l'équation (H.13) donne le résultat bien connu

$$\Sigma_{x,\text{coul}}(k) = -\frac{k_F}{\pi} \left(1 + \frac{k_F^2 - k^2}{2kk_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right), \quad (\text{H.14})$$

et, pour l'interaction erf (F.5), la *self*-énergie d'échange peut aussi être calculée analytiquement

$$\Sigma_{x,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(k) = -\frac{1}{\pi} \left[\frac{\mu^2}{k} (e^{-a^2} - e^{-b^2}) + \sqrt{\pi}\mu (\text{erf}(a) - \text{erf}(b)) + \frac{1}{4} \left(k - \frac{k_F^2}{k} \right) (E_1(a^2) - E_1(b^2)) \right], \quad (\text{H.15})$$

avec $a = (k + k_F)/(2\mu)$, $b = (k - k_F)/(2\mu)$, et l'intégrale exponentielle $E_1(x) = \int_1^\infty t^{-1} e^{-xt} dt$.

La partie de corrélation de la *self*-énergie s'écrit

$$\Sigma_c(k, \omega) = - \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} w(q)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi i} \frac{\chi_0(q, \omega')}{\varepsilon_0(q, \omega')} e^{i\omega'0^+} G_0(|\mathbf{k} + \mathbf{q}|, \omega + \omega'). \quad (\text{H.16})$$

L'intégration dans l'équation (H.16) est difficile à réaliser numériquement à cause de la structure analytique compliquée de $\chi_0(q, \omega')/\varepsilon_0(q, \omega')$. Pour cette raison, cette équation ne sera utilisée que pour calculer le potentiel chimique (voir paragraphe H.A.2). Pour le calcul de la *self*-énergie de corrélation, nous passerons en fréquence imaginaire (voir paragraphe H.A.3).

H.A.2 Le potentiel chimique

Dans l'équation (H.7), nous avons besoin du potentiel chimique

$$\eta = \eta_0 + \text{Re } \Sigma(k_F, 0) = \eta_0 + \eta_x + \eta_c, \quad (\text{H.17})$$

où les contributions d'échange et de corrélation au potentiel chimique ont été introduites. La partie d'échange du potentiel chimique est calculée simplement à partir de la *self*-énergie d'échange à la surface de Fermi : $\eta_x = \Sigma_x(k_F)$. Pour l'interaction coulombienne (F.4), elle s'écrit

$$\eta_{x,\text{coul}} = -k_F/\pi, \quad (\text{H.18})$$

alors que pour l'interaction erf (F.5)

$$\eta_{x,\text{erf}}^{\text{lr},\mu} = \frac{\mu^2}{k_F\pi} \left(1 - e^{-k_F^2/\mu^2}\right) - \frac{\mu}{\sqrt{\pi}} \text{erf}(k_F/\mu). \quad (\text{H.19})$$

En partant de l'équation (H.16), une expression exploitable pour la contribution de corrélation au potentiel chimique a été donnée par Vogt [8]

$$\begin{aligned} \eta_c &= \text{Re } \Sigma_c(k_F, 0) \\ &= \frac{1}{4\pi^3 k_F} \int_0^\infty dq q w(q) \int_0^\infty d\omega' \text{Im} \frac{1}{\varepsilon_0(q, \omega')} \left(\ln \left| \frac{\varepsilon(k_F) - \omega' - \max\{\varepsilon(k_F + q), \varepsilon(k_F)\}}{\varepsilon(k_F) - \omega' - \max\{\varepsilon(k_F - q), \varepsilon(k_F)\}} \right| \right. \\ &\quad \left. + \ln \left| \frac{\varepsilon(k_F) + \omega' - \min\{\varepsilon(k_F + q), \varepsilon(k_F)\}}{\varepsilon(k_F) + \omega' - \min\{\varepsilon(k_F - q), \varepsilon(k_F)\}} \right| \right), \end{aligned} \quad (\text{H.20})$$

où l'intégration sur les angles a été réalisée. Il faut néanmoins prendre en compte la structure analytique de $\text{Im } 1/\varepsilon_0(q, \omega')$ qui s'écrit

$$\text{Im} \frac{1}{\varepsilon_0(q, \omega')} = -\frac{\text{Im } \varepsilon_0(q, \omega')}{(\text{Re } \varepsilon_0(q, \omega'))^2 + (\text{Im } \varepsilon_0(q, \omega'))^2}. \quad (\text{H.21})$$

$\text{Im } \varepsilon_0(q, \omega')$ est non nul dans le « continuum particule-trou », c'est-à-dire $0 < \omega' < \omega_1(q)$ pour $q < 2k_F$ et $\omega_2(q) < \omega' < \omega_1(q)$ pour $q > 2k_F$ avec $\omega_1(q) = qk_F + q^2/2$ et $\omega_2(q) = -qk_F + q^2/2$. À l'intérieur de ce domaine, l'intégration sur ω' peut être faite numériquement. Si $\text{Re } \varepsilon_0(q, \omega')$ s'annule à une certaine fréquence $\omega' = \omega_0$ à l'extérieur du continuum particule-trou, il y a alors une contribution additionnelle à l'intégrale sur ω' venant d'une distribution de Dirac

$$\text{Im} \frac{1}{\varepsilon_0(q, \omega')} = -\pi\delta(\text{Re } \varepsilon_0(q, \omega')) = -\frac{\pi\delta(\omega - \omega_0)}{|(\partial \text{Re } \varepsilon_0(q, \omega')/\partial \omega')_{\omega'=\omega_0}|}. \quad (\text{H.22})$$

H.A.3 Fonction de Green en fréquence imaginaire

Afin d'éviter la structure analytique compliquée de $\chi_0(q, \omega')/\varepsilon_0(q, \omega')$ dans l'équation (H.16), un prolongement analytique dans le plan complexe des fréquences est effectué et la *self*-énergie de corrélation s'écrit alors en fréquence imaginaire

$$\Sigma_c(k, i\omega) = - \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} w(q)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{\chi_0(q, i\omega')}{\varepsilon_0(q, i\omega')} G_0(|\mathbf{k} + \mathbf{q}|, i(\omega + \omega')). \quad (\text{H.23})$$

Pour l'expression de $\chi_0(q, i\omega')$ voir par exemple la référence [18]. L'intégration de la fonction de Green sans interaction sur $x = \cos \theta$ où θ est l'angle entre \mathbf{k} et \mathbf{q} donne

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 dx G_0(|\mathbf{k} + \mathbf{q}|, i(\omega + \omega')) &= \int_{-1}^1 dx \frac{1}{i(\omega + \omega') + \eta_0 - \varepsilon(|\mathbf{k} + \mathbf{q}|)} \\ &= \frac{1}{kq} \ln \frac{i(\omega + \omega') + \eta_0 - \varepsilon(k - q)}{i(\omega + \omega') + \eta_0 - \varepsilon(k + q)}. \end{aligned} \quad (\text{H.24})$$

En insérant l'équation (H.24) dans l'équation (H.23), nous obtenons les parties réelles et imaginaires de $\Sigma_c(k, i\omega)$

$$\text{Re } \Sigma_c(k, i\omega) = -\frac{1}{2(2\pi)^3 k} \int_0^\infty dq q w(q)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi_0(q, i\omega')}{\varepsilon_0(q, i\omega')} \ln \frac{(\omega + \omega')^2 + (\varepsilon(k - q) - \eta_0)^2}{(\omega + \omega')^2 + (\varepsilon(k + q) - \eta_0)^2}, \quad (\text{H.25})$$

$$\begin{aligned} \text{Im } \Sigma_c(k, i\omega) &= -\frac{1}{(2\pi)^3 k} \int_0^\infty dq q w(q)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi_0(q, i\omega')}{\varepsilon_0(q, i\omega')} \\ &\quad \times \arctan 2 \left[(\omega + \omega')(\varepsilon(k - q) - \varepsilon(k + q)), (\omega + \omega')^2 + (\varepsilon(k + q) - \eta_0)(\varepsilon(k - q) - \eta_0) \right], \end{aligned} \quad (\text{H.26})$$

où $\arctan 2[y, x]$ est l'argument $x + iy$, c'est-à-dire l'arctangente de y/x en tenant compte du quadrant dans lequel le point (x, y) est situé. Observons la parité différente de $\text{Re } \Sigma_c(k, i\omega)$ et $\text{Im } \Sigma_c(k, i\omega)$ en ω

$$\text{Re } \Sigma_c(k, i\omega) = \text{Re } \Sigma_c(k, -i\omega), \quad (\text{H.27})$$

$$\text{Im } \Sigma_c(k, i\omega) = -\text{Im } \Sigma_c(k, -i\omega). \quad (\text{H.28})$$

À partir de la *self*-énergie $\Sigma(k, i\omega) = \Sigma_x(k) + \Sigma_c(k, i\omega)$, la fonction de Green en fréquence imaginaire est déduite

$$G(k, i\omega) = \frac{1}{i\omega + \eta - \varepsilon(k) - \Sigma(k, i\omega)}. \quad (\text{H.29})$$

Pour calculer la distribution des impulsions, nous aurons besoins de la partie réelle de $G(k, i\omega)$

$$\text{Re } G(k, i\omega) = -\frac{\varepsilon(k) - \eta + \text{Re } \Sigma(k, i\omega)}{(\varepsilon(k) - \eta + \text{Re } \Sigma(k, i\omega))^2 + (\omega - \text{Im } \Sigma(k, i\omega))^2}, \quad (\text{H.30})$$

qui est paire en ω : $\text{Re } G(k, i\omega) = \text{Re } G(k, -i\omega)$.

H.A.4 Distribution des impulsions

Suivant von Barth et Holm [6], la distribution des impulsions est exprimée en fonction de $\text{Re } G(k, i\omega)$ en déformant le contour d'intégration

$$n(k) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^0 \text{Im } G(k, \omega) d\omega = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \text{Re } G(k, i\omega) d\omega. \quad (\text{H.31})$$

Au final, le calcul de la distribution des impulsions implique trois intégrations simultanées [équations (H.25)-(H.26), (H.30) et (H.31)]. Ces intégrations sont effectuées par intégration numérique adaptative. À cause des singularités des intégrands des équations (H.25) et (H.26), la précision sur $n(k)$ de la présente implémentation ne dépasse pas 10^{-4} .

Annexe H.B Distribution des impulsions en RPA

Si la *self*-énergie de l'équation (H.8) est utilisée dans l'équation de Dyson [équation (H.7)] pour calculer la fonction de Green au premier ordre seulement en $\Sigma(k, \omega)$, la distribution des impulsions en RPA est obtenue (voir la référence [1])

$$n(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} e^{i\omega 0^+} [G_0(k, \omega) + G_0(k, \omega)\Sigma(k, \omega)G_0(k, \omega)]. \quad (\text{H.32})$$

Effectuant explicitement l'intégration sur ω et en posant $u = \omega'/q$, il vient [3] pour $k < 1$,

$$n(k) = 1 - \frac{k_F}{4\pi^3 k} \left\{ \int_{k_F-k}^{k_F+k} dq q \int_0^\infty du \left[\frac{k+q/2}{(k+q/2)^2 + u^2} - \frac{(k_F^2 - k^2)/(2q)}{[(k_F^2 - k^2)/(2q)]^2 + u^2} \right] W_0(q, iu) \right. \\ \left. + \int_{k_F+k}^\infty dq q \int_0^\infty du \left[\frac{k+q/2}{(k+q/2)^2 + u^2} - \frac{q/2-k}{(q/2-k)^2 + u^2} \right] W_0(q, iu) \right\}, \quad (\text{H.33})$$

et pour $k > 1$,

$$n(k) = \frac{k_F}{4\pi^3 k} \int_{k-k_F}^{k+k_F} dq q \int_0^\infty du \left[\frac{k-q/2}{(k-q/2)^2 + u^2} - \frac{(k^2 - k_F^2)/(2q)}{[(k^2 - k_F^2)/(2q)]^2 + u^2} \right] W_0(q, iu). \quad (\text{H.34})$$

Annexe H.C Énergie cinétique à partir du théorème du viriel

Nous donnons ici les expressions de δ_2 [équation (H.5)] pour les interactions coulombienne et erf, calculées avec l'aide du théorème du viriel.

H.C.1 Théorème du viriel

Le théorème du viriel du gaz homogène d'électrons coulombien s'écrit [19, 20]

$$2t_{\text{coul}}(r_s) + w_{\text{coul}}(r_s) = -r_s \frac{d\varepsilon_{\text{coul}}(r_s)}{dr_s}, \quad (\text{H.35})$$

où $t_{\text{coul}}(r_s) = t_0(r_s) + t_{c,\text{coul}}(r_s)$ est l'énergie cinétique par particule avec interaction qui peut être décomposée en une contribution sans interaction $t_0(r_s)$ et une contribution de corrélation $t_{c,\text{coul}}(r_s)$, $w_{\text{coul}}(r_s)$ est l'énergie de répulsion électron-électron par particule et $\varepsilon_{\text{coul}}(r_s) = t_{\text{coul}}(r_s) + w_{\text{coul}}(r_s) = t_0(r_s) + \varepsilon_{xc,\text{coul}}(r_s)$ est l'énergie totale par particule pouvant être décomposée en l'énergie cinétique sans interaction $t_0(r_s)$ et l'énergie d'échange-corrélation par particule $\varepsilon_{xc,\text{coul}}(r_s)$. En éliminant $w_{\text{coul}}(r_s)$ en profit de $\varepsilon_{xc,\text{coul}}(r_s)$ dans l'équation (H.35) et en utilisant le théorème du viriel pour le gaz d'électrons sans interaction, $2t_0(r_s) = -r_s dt_0(r_s)/dr_s$, et la relation du viriel pour l'échange, $\varepsilon_{x,\text{coul}}(r_s) = -r_s d\varepsilon_{x,\text{coul}}(r_s)/dr_s$, nous arrivons au théorème du viriel pour la partie de corrélation (voir aussi la référence [16])

$$t_{c,\text{coul}}(r_s) + \varepsilon_{c,\text{coul}}(r_s) = -r_s \frac{d\varepsilon_{c,\text{coul}}(r_s)}{dr_s}. \quad (\text{H.36})$$

Pour l'interaction erf, le théorème du viriel de l'équation (H.35) est généralisé suivant (voir paragraphe 5.5)

$$2t_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s) + w_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s) - \mu \frac{\partial w_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s)}{\partial \mu} = -r_s \frac{\partial \varepsilon_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s)}{\partial r_s}. \quad (\text{H.37})$$

Suivant les mêmes étapes que pour l'interaction coulombienne, il peut être montré que le théorème du viriel pour la contribution de corrélation devient maintenant

$$t_{c,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s) + \varepsilon_{c,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s) - \mu \frac{\partial \varepsilon_{c,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s)}{\partial \mu} = -r_s \frac{\partial \varepsilon_{c,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s)}{\partial r_s}. \quad (\text{H.38})$$

H.C.2 Expression de δ_2

En utilisant $t_{c,\text{coul}}(r_s) = -d(r_s \varepsilon_{c,\text{coul}}(r_s))/dr_s$ qui vient de l'équation (H.36) et $t_0(r_s) = 3k_F^2/10$, l'expression de $\delta_{2,\text{coul}}$ pour l'interaction coulombienne s'écrit

$$\delta_{2,\text{coul}} = \frac{t_{c,\text{coul}}(r_s)}{t_0(r_s)} = -\frac{10}{3k_F^2} \frac{d(r_s \varepsilon_{c,\text{coul}}(r_s))}{dr_s}. \quad (\text{H.39})$$

Pour l'interaction erf, l'équation (H.38) donne $t_{c,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s) = -\partial(r_s \varepsilon_{c,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s))/\partial r_s + \mu \partial \varepsilon_{c,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s)/\partial \mu$ et l'expression de $\delta_{2,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ est

$$\delta_{2,\text{erf}}^{\text{lr},\mu} = \frac{t_{c,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s)}{t_0(r_s)} = \frac{10}{3k_F^2} \left(-\frac{\partial(r_s \varepsilon_{c,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s))}{\partial r_s} + \mu \frac{\partial \varepsilon_{c,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(r_s)}{\partial \mu} \right). \quad (\text{H.40})$$

Annexe H.D Paramétrisation analytique de δ_4

Nous donnons ici les paramétrisations analytiques du moment réduit δ_4 de la distribution des impulsions [équation (H.6)] calculé suivant différentes méthodes pour l'interaction coulombienne et erf.

H.D.1 Interaction coulombienne

Pour l'interaction coulombienne, $\delta_{4,\text{coul}}$ est paramétré suivant

$$\delta_{4,\text{coul}} = \sum_{i=3}^6 d_i x^i, \quad (\text{H.41})$$

où $x = \sqrt{r_s}$. Un ajustement par la méthode des moindres carrés des résultats obtenus avec la paramétrisation GZ donne $d_3 = 0.271191$, $d_4 = -0.009998$, $d_5 = -0.036383$, $d_6 = 0.006706$. Avec le calcul RPA, nous avons $d_3 = 0.093623$, $d_4 = 0.194288$, $d_5 = 0.051445$, $d_6 = 0.005449$, et avec le calcul G_0W_0 , $d_3 = 0.126362$, $d_4 = 0.001428$, $d_5 = 0.014278$, $d_6 = -0.004522$.

H.D.2 Interaction erf

Pour l'interaction erf, nous prenons la paramétrisation

$$\delta_{4,\text{erf}}^{\text{lr},\mu} = \sum_{i=3}^6 e_i x^i, \quad (\text{H.42})$$

avec $e_i = (e_{i1}\mu + e_{i2}\mu^2)/(1 + e_{i3}\mu^2)$. Les paramètres optimum reproduisant le calcul RPA sont $e_{31} = -0.690727$, $e_{32} = 0.393525$, $e_{33} = 3.398631$, $e_{41} = 0.231529$, $e_{42} = 0.885698$, $e_{43} = 5.999882$, $e_{51} = 0.001233$, $e_{52} = -0.061940$, $e_{53} = 2.887302$, $e_{61} = 0.001083$, $e_{62} = -0.000060$, $e_{63} = 0.391712$. Ceux pour le calcul G_0W_0 sont $e_{31} = -0.525472$, $e_{32} = 0.417720$, $e_{33} = 5.102281$, $e_{41} = 0.223039$, $e_{42} = 0.316492$, $e_{43} = 5.984490$, $e_{51} = 0.002486$, $e_{52} = -0.000770$, $e_{53} = 0.265086$, $e_{61} = -0.004998$, $e_{62} = -0.003175$, $e_{63} = 1.191797$.

Bibliographie

- [1] Y. Takada and H. Yasuhara, *Phys. Rev. B* **44**, 7879 (1991).
- [2] G. Ortiz and P. Ballone, *Phys. Rev. B* **50**, 1391 (1994).
- [3] E. Daniel and S. H. Vosko, *Phys. Rev.* **120**, 2041 (1960).
- [4] J. Lam, *Phys. Rev. B* **3**, 3243 (1971).
- [5] L. Hedin, *Phys. Rev.* **139**, A 796 (1965).
- [6] U. von Barth and B. Holm, *Phys. Rev. B* **54**, 8411 (1996).
- [7] B. Holm and U. von Barth, *Phys. Rev. B* **57**, 2108 (1998).
- [8] M. Vogt, *Spectral Moments in the Homogeneous Electron Gas*, Ph.D. thesis, University of Cambridge (2003).
- [9] M. Vogt, R. Zimmermann and R. J. Needs, *Phys. Rev. B* **69**, 045113 (2004).
- [10] G. Baym and L. P. Kadanoff, *Phys. Rev.* **124**, 287 (1961).
- [11] G. Baym, *Phys. Rev.* **127**, 1391 (1962).
- [12] A. Schindlmayr, *Phys. Rev. B* **56**, 3528 (1997).
- [13] P. Gori-Giorgi and P. Ziesche, *Phys. Rev. B* **66**, 235116 (2002).
- [14] J. Rey and A. Savin, *Int. J. Quantum. Chem.* **69**, 581 (1998).
- [15] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [16] B. Farid, V. Heine, G. E. Engel and I. J. Robertson, *Phys. Rev. B* **48**, 11602 (1993).
- [17] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (Dover, 2003).
- [18] M. Lein, E. K. U. Gross and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **61**, 13431 (2000).
- [19] N. H. March, *Phys. Rev.* **110**, 604 (1958).
- [20] P. N. Argyres, *Phys. Rev.* **154**, 410 (1967).

Annexe I

Noyau d'échange-corrélation statique du gaz homogène d'électrons avec interaction électronique modifiée

Dans cette annexe, une expression approchée simple dans l'espace réel et dans l'espace de Fourier est proposée pour le noyau d'échange-corrélation statique du gaz homogène d'électrons avec l'interaction de longue portée erf. Cette expression interpole entre les comportements asymptotiques exacts du noyau aux petits et aux grands vecteurs d'onde. Ce noyau d'échange-corrélation de longue portée et son complémentaire de courte portée sont plus locaux que le noyau d'échange-corrélation coulombien et constituent des ingrédients potentiels pour des approximations aux fonctionnelles d'échange-corrélation de longue portée ou de courte portée.

I.1 Introduction

La connaissance des propriétés du gaz homogène d'électrons est toujours utile pour acquérir une meilleure compréhension de la physique de la corrélation électronique des systèmes inhomogènes et au final construire des approximations. En particulier, dans la méthode de KS, le noyau d'échange-corrélation statique du gaz homogène d'électrons coulombien, $f_{xc,coul}$, présente de l'intérêt et plusieurs paramétrisations précises sont disponibles (voir par exemple les références [1–3]). En effet, $f_{xc,coul}$ a été reconnu comme un ingrédient potentiel pour les fonctionnelles de la densité approchées (voir par exemple les références [4–11]). $f_{xc,coul}$ peut aussi être utilisé en principe dans les approches ACFD (*Adiabatic Connection Fluctuation Dissipation*) (voir par exemple la référence [12] pour un exemple utilisant un noyau simplifié) ou en théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) pour des calculs de réponse densité-densité, bien que, dans ces cas, les stratégies claires à mettre en oeuvre pour utiliser $f_{xc,coul}$ sont toujours recherchées. En fait, l'importante non localité de $f_{xc,coul}$ questionne sa transférabilité aux systèmes inhomogènes et limite son utilisation.

Dans le cadre de la décomposition longue portée/courte portée de l'énergie en DFT, la connaissance du noyau d'échange-corrélation statique $f_{xc,erf}^{lr,\mu}$ du gaz homogène d'électrons avec l'interaction de longue portée erf $w_{ee,erf}^{lr,\mu}(r)$, de même que son complémentaire de courte portée $f_{xc,erf}^{sr,\mu} = f_{xc,coul} - f_{xc,erf}^{lr,\mu}$, présente aussi de l'intérêt. En particulier, $f_{xc,erf}^{lr,\mu}$ peut être utilisé dans des approximations à l'énergie d'échange-corrélation de longue portée $E_{xc,erf}^{lr,\mu}$ utilisant des approches ACDF et $f_{xc,erf}^{sr,\mu}$ peut être utilisé pour construire des fonctionnelles de la densité approchées pour l'énergie d'échange-corrélation de courte portée $\bar{E}_{xc,erf}^{sr,\mu}$, suivant les mêmes idées que celles appliquées dans le cas coulombien. En comparaison à $f_{xc,coul}$, la caractèrre non local de $f_{xc,erf}^{lr,\mu}$ et

$f_{xc,erf}^{sr,\mu}$ tend à être atténué par la réduction de l'interaction et les noyaux modifiés pourraient être mieux transférables aux systèmes inhomogènes. En principe, ces noyaux pourraient aussi être utiles dans le contexte de la TDDFT.

Nous allons construire un modèle simple pour le noyau d'échange-corrélation statique du gaz homogène d'électrons avec l'interaction de longue portée erf, $f_{xc,erf}^{lr,\mu}$, le noyau complémentaire $f_{xc,erf}^{sr,\mu} = f_{xc,coul} - f_{xc,erf}^{lr,\mu}$ étant alors directement déductible. Ce modèle est construit à partir des comportements asymptotiques exacts qui requièrent, parmi d'autres choses, la connaissance de la distribution des impulsions associée à l'interaction modifiée qui a été calculée dans l'annexe précédente. Le cas de l'interaction coulombienne est aussi traité en parallèle ce qui permet une comparaison aux données disponibles de la littérature. La production de données de qualité identique pour $f_{xc,coul}$ et $f_{xc,erf}^{lr,\mu}$ est également importante pour la construction du noyau complémentaire $f_{xc,erf}^{sr,\mu}$. Nous donnons aussi une illustration de l'utilisation du noyau d'échange-corrélation de longue portée en calculant l'énergie de corrélation de longue portée du gaz homogène d'électrons.

I.2 Noyau d'échange-corrélation statique

Le noyau d'échange-corrélation dynamique $f_{xc}(k, \omega)$, ou de manière équivalente le facteur de champ local dynamique $G(k, \omega) = -w(k)f_{xc}(k, \omega)$, est relié à la fonction réponse linéaire dynamique (avec interaction) $\chi(k, \omega)$ suivant l'équation d'écrantage de type Dyson

$$\chi(k, \omega) = \chi_0(k, \omega) + \chi_0(k, \omega) [w(k) + f_{xc}(k, \omega)] \chi(k, \omega), \quad (I.1)$$

où $\chi_0(k, \omega)$ est la fonction réponse dynamique sans interaction. Le noyau d'échange-corrélation statique est $f_{xc}(k) = f_{xc}(k, \omega = 0)$.

L'étude du facteur de champ local du gaz d'électrons coulombien a généré une littérature abondante (voir par exemple les références [1, 2, 13–29]). Les simulations QMC [2, 27] constituent probablement le moyen le plus fiable d'accès au noyau d'échange-corrélation statique $f_{xc,coul}(k)$. Une propriété remarquable des résultats QMC est que $f_{xc,coul}(k)$ n'a pas beaucoup de structure et peut être essentiellement reproduit en combinant sa limite constante quand $k \rightarrow 0$ pour $k \lesssim 2k_F$ et les deux premiers termes de son développement asymptotique quand $k \rightarrow \infty$ pour $k \gtrsim 2k_F$ [2]. Pour le cas de l'interaction de longue portée erf, des données précises ne sont pas disponibles pour vérifier cette caractéristique. Il semble cependant raisonnable de supposer qu'aucune structure supplémentaire n'apparaît dans le noyau d'échange-corrélation lorsque l'interaction est réduite. Comme première approximation, nous construisons donc $f_{xc,erf}^{lr,\mu}(k)$ à partir de ses comportements aux limites pour le cas de l'interaction erf également.

Les comportements limites de $f_{xc}(k)$ pour l'interaction coulombienne et l'interaction de longue portée erf prennent la même forme. Pour $k \rightarrow 0$, le noyau d'échange-corrélation statique admet la limite

$$f_{xc}(0) = -\frac{4\pi}{k_F^2} A, \quad (I.2)$$

où le coefficient adimensionnel A a été introduit pour conserver la notation de la littérature [2]. Lorsque $k \rightarrow \infty$, $f_{xc}(k)$ a le développement asymptotique suivant (jusqu'à l'ordre k^{-2}) (voir la sous-annexe I.A)

$$f_{xc}^\infty(k) = -\frac{4\pi}{k_F^2} C - \frac{4\pi}{k^2} B, \quad (I.3)$$

où C et B sont aussi des quantités sans dimension.

Les coefficients A , B , C dépendent naturellement de l'interaction choisie. A est donné par la règle de somme de compressibilité (voir par exemple les références [30, 31]) qui est valable

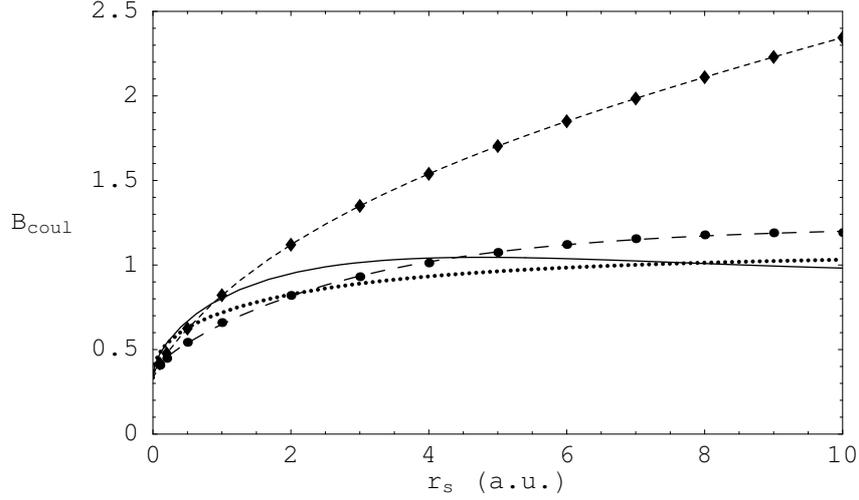


FIG. I.1: Coefficient B_{coul} avec l'interaction coulombienne : paramétrisations GZ (courbe pleine) et MCS [2] (courbe en pointillés), calculs RPA (courbe en tirets courts) et G_0W_0 (courbe en tirets longs).

pour toute interaction électronique. C est relié au second moment réduit δ_2 [équation (H.5)] de la distribution des impulsions. L'expression de B implique, parmi d'autres choses, les moments d'ordre 2 et 4, δ_2 et δ_4 [équation (H.6)].

Pour l'interaction coulombienne, A_{coul} est donné par

$$A_{\text{coul}} = -\frac{k_F^2}{4\pi} \frac{\partial^2(n\varepsilon_{xc,\text{coul}})}{\partial n^2}, \quad (\text{I.4})$$

avec l'énergie d'échange-corrélation par particule $\varepsilon_{xc,\text{coul}}$ pris de la paramétrisation habituelle VWN [32]. Les coefficients C_{coul} et B_{coul} ont été calculés par Holas [33, 34] [voir la sous-annexe I.A, l'équation (I.41)] et s'écrivent

$$C_{\text{coul}} = \frac{k_F^4 \delta_{2,\text{coul}}}{5\omega_p^2}, \quad (\text{I.5})$$

et

$$B_{\text{coul}} = \frac{2}{3}(1 - g_{\text{coul}}(0)) + \frac{12k_F^4 \delta_{4,\text{coul}}}{35\omega_p^2} - \frac{4k_F^4 (2\delta_{2,\text{coul}} + (\delta_{2,\text{coul}})^2)}{25\omega_p^2}, \quad (\text{I.6})$$

où $\omega_p = \sqrt{4\pi n}$ est la fréquence plasma, $g_{\text{coul}}(0)$ est la fonction de distribution de paires coalescentes pris de la référence [35], et $\delta_{2,\text{coul}}$ est donné par la formule du viriel de l'équation (H.39).

Les différents coefficients B_{coul} résultant des paramétrisations GZ, RPA et G_0W_0 de $\delta_{4,\text{coul}}$ [équation (H.41)] sont comparés dans la figure I.1. La paramétrisation de Moroni, Ceparley et Senatore (MCS) [2] est aussi indiquée. Le calcul G_0W_0 donne une estimation raisonnable de B_{coul} , en accord avec les paramétrisations GZ et MCS.

Les coefficients A_{coul} , B_{coul} et C_{coul} ont été calculés (en utilisant l'approximation G_0W_0 pour $\delta_{4,\text{coul}}$) et ajustés à des expressions analytiques dans la sous-annexe I.B.

Pour l'interaction de longue portée erf, le coefficient A_{erf} est

$$A_{\text{erf}}^\mu = -\frac{k_F^2}{4\pi} \frac{\partial^2(n\varepsilon_{xc,\text{erf}}^{\text{lr},\mu})}{\partial n^2}, \quad (\text{I.7})$$

où $\varepsilon_{xc,erf}^{lr,\mu}$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule associée à l'interaction erf donnée dans l'annexe F. Le calcul de Holas est généralisé dans la sous-annexe I.A pour les coefficients C_{erf} et B_{erf} [équation (I.42)]; ils s'écrivent

$$C_{erf}^{\mu} = \frac{k_F^4 \delta_{2,erf}^{lr,\mu}}{5\omega_p^2}, \quad (I.8)$$

et

$$B_{erf}^{\mu} = -\frac{2\mu^3}{3\pi n} \frac{\partial \varepsilon_{xc,erf}^{lr,\mu}}{\partial \mu} + \frac{12k_F^4 \delta_{4,erf}^{lr,\mu}}{35\omega_p^2} - \frac{4k_F^4 (2\delta_{2,erf}^{lr,\mu} + (\delta_{2,erf}^{lr,\mu})^2)}{25\omega_p^2}, \quad (I.9)$$

où $\delta_{2,erf}^{lr,\mu}$ est donné par l'expression du viriel de l'équation (H.40). Les trois coefficients ont la limite coulombienne correcte lorsque $\mu \rightarrow \infty$: $A_{erf}^{\mu \rightarrow \infty} = A_{coul}$, $B_{erf}^{\mu \rightarrow \infty} = B_{coul}$ et $C_{erf}^{\mu \rightarrow \infty} = C_{coul}$.

Les coefficients A_{erf}^{μ} , B_{erf}^{μ} et C_{erf}^{μ} ont été calculés (en utilisant l'approximation G_0W_0 pour $\delta_{4,erf}^{lr,\mu}$ [équation (H.42)]) et ajustés à des expressions analytiques dans la sous-annexe I.B.

Pour les interactions coulombienne et erf, $f_{xc}(k)$ est alors approché sur tout le domaine de k par l'interpolation simple suivante entre les deux comportements aux limites pour $k \rightarrow 0$ et $k \rightarrow \infty$

$$f_{xc}(k) = \begin{cases} f_{xc}(0), & f_{xc}(0) > f_{xc}^{\infty}(k) \\ f_{xc}^{\infty}(k), & f_{xc}(0) < f_{xc}^{\infty}(k). \end{cases} \quad (I.10)$$

Le point de jonction entre les régions de petits et grands vecteurs d'onde, pour lequel $f_{xc}(0) = f_{xc}^{\infty}(k)$, est situé en $k = \sqrt{\gamma}k_F$ avec $\gamma = B/(A - C)$, et l'équation (I.10) peut être réécrite sous la forme plus compacte

$$f_{xc}(k) = -\frac{4\pi A}{k_F^2} - 4\pi \left[\frac{B}{k^2} + \frac{C - A}{k_F^2} \right] \theta(k - \sqrt{\gamma}k_F). \quad (I.11)$$

Dans le cas de l'interaction coulombienne et pour $r_s = 5$ a.u., la figure I.2 compare l'interpolation de l'équation (I.11) avec la paramétrisation de MCS [équation (7) de la référence [2] avec $n = 8$] et la paramétrisation de Corradini, Del Sole, Onida et Palumbo (CDOP) [3] basée sur les mêmes données QMC. Les trois courbes sont globalement en accord, la principale disparité apparaissant autour $k \approx 2k_F$ où la présence ou non d'une singularité fait toujours débat [1–3,26]. Bien sûr, notre modèle simple n'est pas fiable pour $k \approx 2k_F$.

En prenant la transformée de Fourier inverse de l'équation (I.11), nous obtenons le noyau d'échange-corrélation statique pour l'interaction coulombienne et l'interaction de longue portée erf dans l'espace réel

$$f_{xc}(r) = -\frac{4\pi C}{k_F^2} \delta(\mathbf{r}) - \frac{B}{r} \left[1 - \frac{2}{\pi} \text{Si}(\sqrt{\gamma}k_F r) \right] + \frac{2(C - A)}{\pi r^3 k_F^2} [\sin(\sqrt{\gamma}k_F r) - \sqrt{\gamma}k_F r \cos(\sqrt{\gamma}k_F r)], \quad (I.12)$$

où $\text{Si}(x) = \int_0^x \sin(t)/t dt$ est la fonction sinus intégrale. Dans l'équation (I.12), le deuxième terme constitue la contribution majeure à $f_{xc}(r)$ pour $r \neq 0$, le troisième terme étant seulement une petite correction.

La figure I.3 montre le noyau d'échange-corrélation statique dans l'espace de Fourier et l'espace réel pour $r_s = 5$ a.u. avec l'interaction erf pour une série de paramètres d'interaction μ . $f_{xc,erf}^{lr,\mu}$ est naturellement atténué quand l'interaction est réduite. Plus précisément, dans l'espace

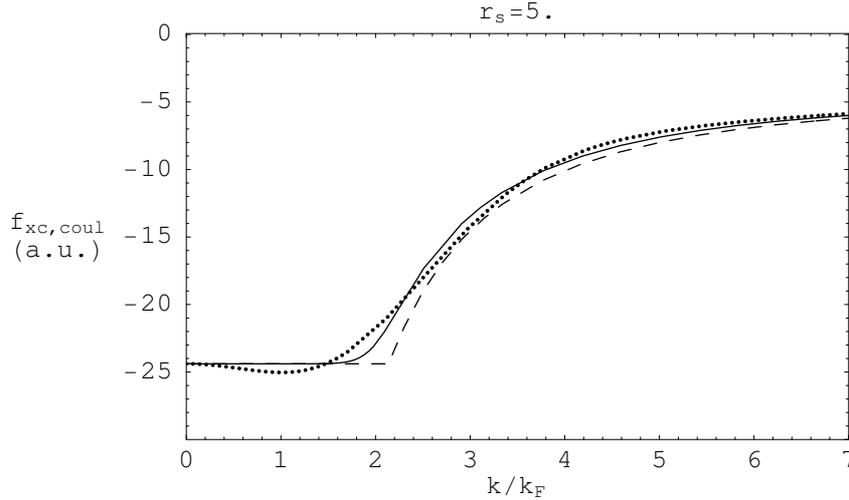


FIG. I.2: Noyau d'échange-corrélation statique $f_{xc,coul}(k)$ avec l'interaction coulombienne pour $r_s = 5$ a.u. : interpolation simple [équation (I.11), courbe en tirets], paramétrisations MCS [2] (courbe pleine) et CDOP [3] (courbe en pointillés).

de Fourier, $f_{xc,erf}^{lr,\mu}(k)$ s'aplatit et le point jonction est légèrement déplacé vers les grandes valeurs de k , alors que, dans l'espace réel, l'extension spatiale de $f_{xc,erf}^{lr,\mu}(r)$ décroît. Le noyau $f_{xc,erf}^{lr,\mu}$ devient donc de plus en plus local lorsque μ décroît. Symétriquement, le noyau complémentaire $f_{xc,erf}^{sr,\mu} = f_{xc,coul} - f_{xc,erf}^{lr,\mu}$ devient aussi de plus en plus local quand μ augmente (non montré).

Dans la limite de l'interaction coulombienne, le noyau de l'équation (I.12) présente des oscillations de longue portée de type Friedel dans l'espace réel de quasipériodicité $\sqrt{\gamma}k_F \approx 2k_F$ venant principalement du deuxième terme dans l'équation (I.12). Ces oscillations liées au comportement du noyau dans l'espace de Fourier autour de $k \approx 2k_F$ constitue une caractéristique habituelle des modèles de noyaux d'échange-corrélation du gaz homogène d'électrons. Dans notre modèle, ces oscillations sont certainement exagérées à cause la fonction de Heaviside utilisée dans l'équation (I.11) et leur pertinence pour des systèmes inhomogènes est discutable. Cependant, les oscillations dans notre modèle pour $f_{xc,erf}^{lr,\mu}(r)$ s'étalent rapidement et disparaissent lorsque μ décroît, c'est-à-dire lorsque l'interaction est réduite (voir la figure I.3), de sorte que le problème disparaît. De manière symétrique, les oscillations dans le noyau complémentaire $f_{xc,erf}^{sr,\mu}(r)$ disparaissent lorsque μ augmente. Ces résultats sont cohérents avec l'intuition que diminuer l'interaction réduit la structure du noyau d'échange-corrélation. Notons que dans le gaz homogène d'électrons l'interaction peut aussi être réduite en augmentant r_s de sorte qu'une façon équivalente d'appréhender le noyau $f_{xc,erf}^{lr,\mu}(r)$ dans la limite d'une interaction faible, $\mu \rightarrow 0$ à r_s fixé, est de regarder la limite des hautes densités, $r_s \rightarrow 0$, à μ fixé.

I.3 Énergie de corrélation déterminée à partir du noyau d'échange-corrélation statique

En tant qu'exemple d'utilisation du noyau d'échange-corrélation statique, nous suivons Lein, Gross et Perdew [36] et calculons l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons à partir de ce noyau.

En effet, l'énergie de corrélation par particule peut être en principe exactement déduite du noyau d'échange-corrélation dynamique en utilisant une approche ACFD. À des fins comparatives, nous commençons par le cas standard de l'interaction coulombienne pour laquelle

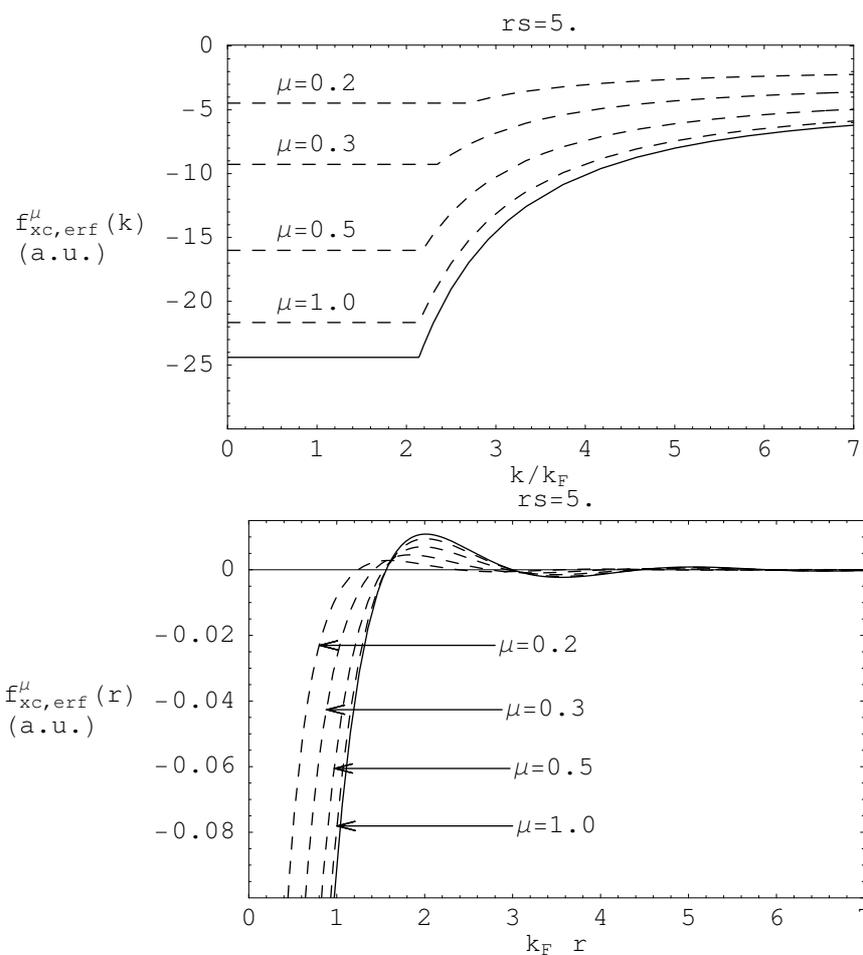


FIG. I.3: Noyau d'échange-corrélation statique $f_{xc,erf}^{lr,\mu}$ dans l'espace de Fourier [équation (I.11)] et l'espace réel [équation (I.12)] pour $r_s = 5$ a.u. avec l'interaction erf (courbe en tirets) pour $\mu = 0.2, 0.3, 0.5$ et 1.0 a.u.. Pour comparaison, le cas de l'interaction coulombienne (courbe pleine) est aussi montré.

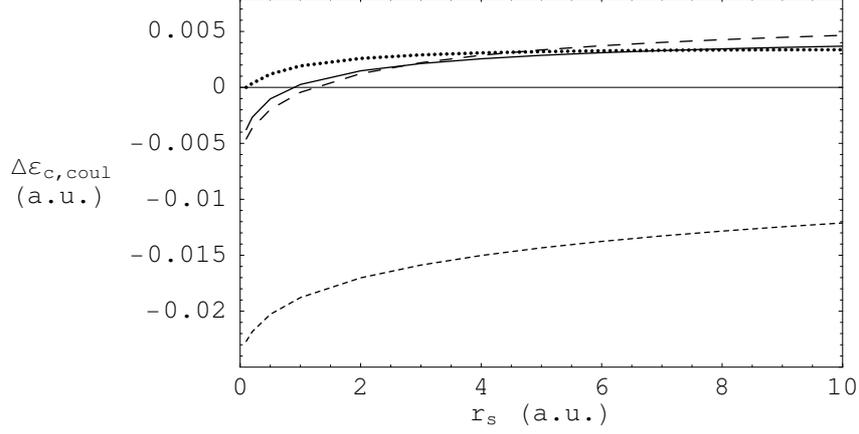


FIG. I.4: Erreur sur l'énergie de corrélation $\Delta\varepsilon_{c,\text{coul}} = \varepsilon_{c,\text{coul}}^{\text{ACFD}} - \varepsilon_{c,\text{coul}}$ pour l'interaction coulombienne [équation (I.13)] avec différents noyaux d'échange-corrélation : RPA [$f_{xc} = 0$, courbe en tirets courts], paramétrisations MCS [2] (courbe pleine) et CDOP [3] (courbe en pointillés) et la formule d'interpolation simple [équation (I.11), courbe en tirets longs].

l'expression est (voir par exemple la référence [36])

$$\varepsilon_{c,\text{coul}}^{\text{ACFD}} = \frac{-1}{2\pi n} \int_0^1 d\lambda \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} w_{\text{coul}}(q) \int_0^\infty d\omega \frac{\left[w_{\text{coul}}^\lambda(q) + f_{xc,\text{coul}}^\lambda(q, i\omega) \right] \chi_0(q, i\omega)^2}{1 - \left[w_{\text{coul}}^\lambda(q) + f_{xc,\text{coul}}^\lambda(q, i\omega) \right] \chi_0(q, i\omega)}, \quad (\text{I.13})$$

avec l'interaction modifiée $w_{\text{coul}}^\lambda(q) = \lambda w_{\text{coul}}(q)$ et le noyau d'échange-corrélation associé $f_{xc,\text{coul}}^\lambda(q, \omega)$ relié à $f_{xc,\text{coul}}(q, \omega)$ par une simple relation de transformation d'échelle [36]

$$f_{xc,\text{coul}}^\lambda[n](q, \omega) = \lambda^{-1} f_{xc,\text{coul}}[n/\lambda^3](q/\lambda, \omega/\lambda^2). \quad (\text{I.14})$$

Nous pouvons alors utiliser l'équation (I.13) pour estimer la pertinence de notre modèle simple du noyau d'échange-corrélation statique pour obtenir l'énergie de corrélation, même si en théorie la dépendance en fréquence du noyau est également nécessaire pour calculer l'énergie de corrélation exacte. La figure I.4 représente l'erreur commise sur l'énergie de corrélation obtenue avec l'équation (I.13), $\Delta\varepsilon_{c,\text{coul}} = \varepsilon_{c,\text{coul}}^{\text{ACFD}} - \varepsilon_{c,\text{coul}}$, en utilisant plusieurs approximations pour $f_{xc,\text{coul}}$: l'approximation RPA ($f_{xc,\text{coul}} = 0$), les paramétrisations MCS et CDOP et la formule d'interpolation de l'équation (I.11). Le développement de l'énergie de corrélation exacte pour $r_s \rightarrow 0$ (voir par exemple les références [37–39]) est $\varepsilon_{c,\text{coul}} = C_0 \ln r_s + C_1 + O(r_s \ln r_s)$ avec $C_0 = (1 - \ln 2)/\pi^2$ et $C_1 = -0.0469205$ alors que en RPA on a $\varepsilon_{c,\text{coul}}^{\text{RPA}} = C_0 \ln r_s + C_1^{\text{RPA}} + O(r_s \ln r_s)$ avec $C_1^{\text{RPA}} = -0.071100$. L'erreur de l'énergie de corrélation RPA à $r_s \rightarrow 0$ est due à la différence $C_1^{\text{X}} = C_1 - C_1^{\text{RPA}} = 0.024179$ correspondant à la contribution des diagrammes d'échange. Lorsque un noyau d'échange-corrélation statique est utilisé dans l'équation (I.13), l'énergie de corrélation est améliorée en comparaison au RPA. Le noyau d'échange-corrélation de l'équation (I.11) donne des résultats très proches de ceux obtenus avec les paramétrisations MCS et CDOP, validant ainsi notre interpolation simple.

Nous généralisons maintenant l'approche ACFD au cas de l'interaction de longue portée erf. Dans ce cas, l'énergie de corrélation de longue portée par particule est donnée par

$$\varepsilon_{c,\text{erf}}^{\text{lr},\mu,\text{ACFD}} = \frac{-1}{2\pi n} \int_0^1 d\lambda \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} w_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(q) \int_0^\infty d\omega \frac{\left[w_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu,\lambda}(q) + f_{xc,\text{erf}}^{\text{lr},\mu,\lambda}(q, i\omega) \right] \chi_0(q, i\omega)^2}{1 - \left[w_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu,\lambda}(q) + f_{xc,\text{erf}}^{\text{lr},\mu,\lambda}(q, i\omega) \right] \chi_0(q, i\omega)}, \quad (\text{I.15})$$

avec l'interaction modifiée $w_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu,\lambda}(q) = \lambda w_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(q)$ et le noyau d'échange-corrélation associé $f_{xc,\text{erf}}^{\text{lr},\mu,\lambda}(q, \omega)$. La relation de transformation d'échelle de l'équation (I.14) est aisément généralisée à l'interaction

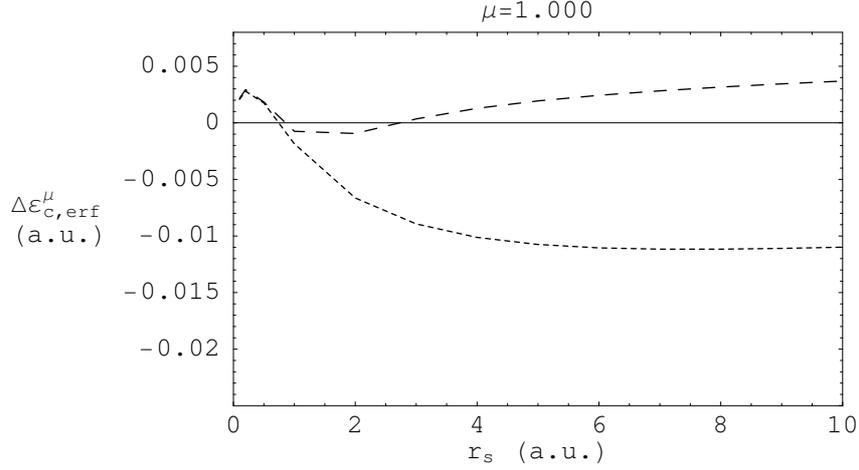


FIG. I.5: Erreur sur l'énergie de corrélation $\Delta\varepsilon_{c,erf}^{lr,\mu} = \varepsilon_{c,erf}^{lr,\mu,ACFD} - \varepsilon_{c,erf}^{lr,\mu}$ pour l'interaction erf [équation (I.15)] avec différents noyaux d'échange-corrélation : RPA [$f_{xc} = 0$, courbe en tirets courts], la formule d'interpolation simple [équation (I.11), courbe en tirets longs], pour $\mu = 1$ a.u..

erf

$$f_{xc,erf}^{lr,\mu,\lambda}[n](q, \omega) = \lambda^{-1} f_{xc,erf}^{lr,\mu/\lambda}[n/\lambda^3](q/\lambda, \omega/\lambda^2). \quad (\text{I.16})$$

Les erreurs commises sur l'énergie de corrélation de longue portée obtenues avec l'équation (I.15), $\Delta\varepsilon_{c,erf}^{lr,\mu} = \varepsilon_{c,erf}^{lr,\mu,ACFD} - \varepsilon_{c,erf}^{lr,\mu}$, en RPA ($f_{xc,erf}^{lr,\mu} = 0$) et avec le noyau d'échange-corrélation de l'équation (I.11) sont représentées dans la figure I.5 pour $\mu = 1$ a.u.. Le réduction de l'interaction agit essentiellement aux petits r_s diminuant l'erreur RPA. Comme pour le cas coulombien, le noyau d'échange-corrélation de l'équation (I.11) permet de corriger le RPA aux grands r_s .

Annexe I.A Développement asymptotique du noyau d'échange-corrélation statique

Suivant la procédure proposée par Holas [33, 34], nous donnons le développement asymptotique du noyau d'échange-corrélation statique $f_{xc}(k)$ du gaz homogène d'électrons pour $k \rightarrow \infty$ pour l'interaction erf. Pour comparaison, les résultats avec l'interaction coulombienne sont aussi donnés. Dans cette sous-annexe, à l'exception des équations (I.41) et (I.42), les vecteurs d'onde sont exprimés en unités k_F , les énergies et les fréquences en unités k_F^2 .

I.A.1 Moments en fréquence de la fonction réponse linéaire

La connaissance des moments en fréquence de la fonction réponse linéaire dynamique $\chi(k, \omega)$ est utile pour étudier le comportement asymptotique de la fonction réponse statique pour $k \rightarrow \infty$. Ces moments sont définis suivant

$$M_l(k) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \text{Im} \chi(k, \omega) \omega^l d\omega. \quad (\text{I.17})$$

Les moments d'ordre 0, 1 et 3 sont bien connus [33, 34, 40]

$$M_0(k) = -2nS(k), \quad (\text{I.18})$$

$$M_1(k) = -nk^2, \quad (\text{I.19})$$

$$M_3(k) = -nk^2 \left(\frac{k^4}{2} + 2k^2 \langle \hat{E}_K \rangle + nk^2 w(k) - 4\pi n G^{\text{PV}}(k) \right), \quad (\text{I.20})$$

où $S(k)$ est le facteur de structure statique, $\hat{E}_K = (1/N) \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon(k) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$ est l'opérateur d'énergie cinétique par particule, $\langle \dots \rangle$ réfère à la valeur moyenne sur l'état fondamental du système en interaction, et $G^{\text{PV}}(k)$ est le facteur de champ local de « Pathak-Vashishta » [40] (ou « Niklasson » [41])

$$G^{\text{PV}}(k) = G_a^{\text{PV}}(k) + G_b^{\text{PV}}(k), \quad (\text{I.21})$$

avec

$$G_a^{\text{PV}}(k) = \frac{1}{n} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})^2 w(p)}{k^2} (S(p) - 1), \quad (\text{I.22})$$

et

$$G_b^{\text{PV}}(k) = -\frac{1}{n} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})^2 w(p)}{k^2} (S(|\mathbf{k} - \mathbf{p}|) - 1). \quad (\text{I.23})$$

Le développement asymptotique de $M_0(k)$ lorsque $k \rightarrow \infty$ est donné par celui de $S(k)$ [42]

$$M_0(k) = -2n \left(1 + \frac{C}{k^4} + o\left(\frac{1}{k^4}\right) \right). \quad (\text{I.24})$$

Pour l'interaction coulombienne, C est directement relié à la condition de *cusp* : $C_{\text{coul}} = -2\omega_p^2 g'(0) = -2\omega_p^2 g(0)$ où $\omega_p = \sqrt{4\pi n}$ est la fréquence plasma, $g(0)$ et $g'(0)$ sont les valeurs à coalescence de la fonction de distribution de paires et de la dérivée de sa moyenne sphérique. Pour l'interaction erf qui ne comporte pas de *cusp*, C est nul : $C_{\text{erf}} = 0$.

Le développement asymptotique de $M_3(k)$ s'écrit

$$M_3(k) = -\frac{nk^6}{4} \left(1 + \frac{8}{k^2} \langle \hat{E}_K \rangle + \frac{4}{k^4} nw(k) - \frac{16}{k^4} \pi n G^{\text{PV}}(k \rightarrow \infty) + o\left(\frac{1}{k^4}\right) \right), \quad (\text{I.25})$$

où la limite $G^{\text{PV}}(k \rightarrow \infty)$ est déterminée comme suit.

$G_a^{\text{PV}}(k)$ est en réalité indépendant de k et s'écrit

$$G_a^{\text{PV}} = \frac{1}{3} \frac{1}{n} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{p^2 w(p)}{4\pi} (S(p) - 1), \quad (\text{I.26})$$

ce qui donne, pour l'interaction coulombienne,

$$\begin{aligned} G_{a,\text{coul}}^{\text{PV}} &= \frac{1}{3} \frac{1}{n} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} (S_{\text{coul}}(p) - 1) \\ &= \frac{1}{3} (g_{\text{coul}}(0) - 1), \end{aligned} \quad (\text{I.27})$$

et, pour l'interaction erf,

$$\begin{aligned} G_{a,\text{erf}}^{\text{PV},\mu} &= \frac{1}{3} \frac{1}{n} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} e^{-p^2/(4\mu^2)} (S_{\text{erf}}^\mu(p) - 1) \\ &= \frac{\mu^3}{6\pi n} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\partial w_{\text{erf}}^\mu(p)}{\partial \mu} (S_{\text{erf}}^\mu(p) - 1) \\ &= \frac{\mu^3}{3\pi n} \frac{\partial \varepsilon_{xc,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}}{\partial \mu}, \end{aligned} \quad (\text{I.28})$$

où le théorème de Hellmann-Feynman a été utilisé pour obtenir la dernière ligne, et $\varepsilon_{xc,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule avec l'interaction erf.

Après un changement de variables trivial, il est facile de voir que la limite de G_b^{PV} lorsque $k \rightarrow \infty$ est

$$G_b^{\text{PV}}(k \rightarrow \infty) = -\frac{1}{n} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{p})^2 w(|\mathbf{k} - \mathbf{p}|)}{4\pi} (S(p) - 1), \quad (\text{I.29})$$

qui donne, pour l'interaction coulombienne,

$$\begin{aligned} G_{b,\text{coul}}^{\text{PV}}(k \rightarrow \infty) &= -\frac{1}{n} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} (S_{\text{coul}}(p) - 1) \\ &= -(g_{\text{coul}}(0) - 1), \end{aligned} \quad (\text{I.30})$$

et, pour l'interaction erf,

$$\begin{aligned} G_{b,\text{erf}}^{\text{PV},\mu}(k \rightarrow \infty) &= -\frac{1}{n} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} e^{-(\mathbf{k}-\mathbf{p})^2/(4\mu^2)} (S_{\text{erf}}^\mu(p) - 1) \\ &= -e^{-k^2/(4\mu^2)} \left(g_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(0) - 1 \right), \end{aligned} \quad (\text{I.31})$$

où $g_{\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(0)$ est la fonction de distribution de paires coalescentes associée à l'interaction erf.

I.A.2 Fonction réponse linéaire statique

Le fonction réponse linéaire statique $\chi(k, 0)$ peut être exprimée en représentation spectrale

$$\chi(k, 0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\text{Im} \chi(k, \omega)}{\omega} d\omega, \quad (\text{I.32})$$

c'est-à-dire que nous avons $\chi(k, 0) = M_{-1}(k)$. En utilisant ce résultat, Holas [33, 34] a montré que les développements asymptotiques aux grands k de $M_0(k)$, $M_1(k)$ et $M_3(k)$ [équations (I.24), (I.19) et (I.25)] sont suffisants pour déterminer le développement asymptotique de $\chi(k, 0)$ jusqu'à l'ordre k^{-4}

$$\chi(k, 0) = \frac{-4n}{k^2} \left[1 + \frac{8}{3} \langle \hat{E}_K \rangle \frac{1}{k^2} + o\left(\frac{1}{k^2}\right) \right]. \quad (\text{I.33})$$

Il a alors déterminé les termes suivant du développement asymptotique de $\chi(k, 0)$ en les inférant (de manière non complètement rigoureuse) comme suit. Le terme suivant en k^{-3} dans le crochet de l'équation (I.33) est pris égal à 0 par un argument simple mettant en oeuvre la continuité et le probable comportement non oscillant des moments $M_l(k)$ par rapport à l . Le terme suivant en k^{-4} est inféré à partir du développement asymptotique de la fonction réponse statique calculée au premier ordre par rapport à l'interaction électronique. Nous suivons la même procédure.

La fonction réponse de Lindhard statique (ordre 0) $\chi_0(k, 0)$ est bien connue. Son développement asymptotique aux grands k s'écrit

$$\chi_0(k, 0) = \frac{-4n}{k^2} \left[1 + \frac{8}{3} \langle \hat{E}_K \rangle_0 \frac{1}{k^2} + \frac{64}{5} \langle \hat{E}_K^2 \rangle_0 \frac{1}{k^4} + o\left(\frac{1}{k^4}\right) \right], \quad (\text{I.34})$$

où $\hat{E}_K^2 = (1/N) \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon(k)^2 c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$ et $\langle \dots \rangle_0$ réfère à la valeur moyenne sur l'état fondamental du système sans interaction.

Le développement asymptotique de la correction au premier ordre à la fonction réponse statique $\chi_1(k, 0)$ a été calculé pour l'interaction coulombienne par Geldart et Taylor [16, 43] (voir aussi la référence [20]). Ce résultat est généralisé à une interaction arbitraire suivant

$$\chi_1(k, 0) = \frac{-4n}{k^2} \left[-4\omega_p^2 \left(2G_{a,\text{HF}}^{\text{PV}} + \frac{k^2 w(k)}{4\pi} \right) \frac{1}{k^4} + o\left(\frac{1}{k^4}\right) \right], \quad (\text{I.35})$$

avec

$$G_{a,\text{HF}}^{\text{PV}} = \frac{1}{3} \frac{1}{n} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{p^2 w(p)}{4\pi} (S_{\text{HF}}(p) - 1), \quad (\text{I.36})$$

et le facteur de structure statique Hartree-Fock (HF)

$$S_{\text{HF}}(p) = 1 - \frac{2}{n} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} n_0(k) n_0(|\mathbf{k} + \mathbf{p}|). \quad (\text{I.37})$$

Pour l'interaction coulombienne, nous avons simplement $G_{a,\text{HF,coul}}^{\text{PV}} = (g_{\text{HF,coul}}(0) - 1)/3$ où $g_{\text{HF,coul}}(0) = 1/2$ est la fonction de distribution de paires coalescentes HF. Pour l'interaction erf, $G_{a,\text{HF,erf}}^{\text{PV},\mu} = \mu^3/(3\pi n) \partial \varepsilon_{x,\text{erf}}^{\text{lr},\mu} / \partial \mu$ où $\varepsilon_{x,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}$ est l'énergie d'échange par particule associée à l'interaction modifiée.

Suivant Holas [33, 34], nous inférons le terme suivant en k^{-4} dans le crochet de l'équation (I.33) à partir du terme correspondant dans le développement de $\chi_0(k, 0) + \chi_1(k, 0)$ avec les substitutions $\langle \hat{E}_K^2 \rangle_0 \rightarrow \langle \hat{E}_K^2 \rangle$ et $G_{a,\text{HF}}^{\text{PV}} \rightarrow G_a^{\text{PV}}$. Nous obtenons finalement

$$\chi(k, 0) = \frac{-4n}{k^2} \left[1 + \frac{8}{3} \langle \hat{E}_K \rangle \frac{1}{k^2} + \left\{ \frac{64}{5} \langle \hat{E}_K^2 \rangle - 4\omega_p^2 \left(2G_a^{\text{PV}} + \frac{k^2 w(k)}{4\pi} \right) \right\} \frac{1}{k^4} + o\left(\frac{1}{k^4}\right) \right]. \quad (\text{I.38})$$

Observons que la forme du développement asymptotique de $\chi(k, 0)$ [équation (I.38)] dépend explicitement de l'interaction $w(k)$ et est donc différente pour les interactions coulombienne et erf.

I.A.3 Noyau d'échange-corrélation statique

Le noyau d'échange-corrélation statique $f_{xc}(k)$ s'écrit [voir l'équation (I.1)]

$$f_{xc}(k) = \chi_0(k, 0)^{-1} - \chi(k, 0)^{-1} - w(k), \quad (\text{I.39})$$

et son développement asymptotique aux grands k est donc déterminé à partir des développements de $\chi_0(k, 0)$ et $\chi(k, 0)$ [équations (I.34) et (I.38)]. En introduisant les quantités $\delta_2 = (\langle \hat{E}_K \rangle - \langle \hat{E}_K \rangle_0) / \langle \hat{E}_K \rangle_0$ et $\delta_4 = (\langle \hat{E}_K^2 \rangle - \langle \hat{E}_K^2 \rangle_0) / \langle \hat{E}_K^2 \rangle_0$ avec $\langle \hat{E}_K \rangle_0 = 3/10$ et $\langle \hat{E}_K^2 \rangle_0 = 3/28$, nous obtenons (avec k en unités de k_F et ω_p en unités de k_F^2)

$$f_{xc}(k) = \frac{-4\pi\delta_2}{5\omega_p^2} - \frac{4\pi}{k^2} \left(-2G_a^{\text{PV}} + \frac{12\delta_4}{35\omega_p^2} - \frac{4(2\delta_2 + \delta_2^2)}{25\omega_p^2} \right) + o\left(\frac{1}{k^2}\right). \quad (\text{I.40})$$

Le terme explicitement dépendant de $w(k)$ dans le développement asymptotique de $\chi(k, 0)$ [équation (I.38)] s'annule exactement avec le noyau de Hartree $w(k)$ dans l'expression de $f_{xc}(k)$ [équation (I.39)]. Ainsi, le développement asymptotique de $f_{xc}(k)$ [équation (I.40)] est de la même forme pour les interactions coulombienne et erf. Notons cependant que le facteur de champ local $G(k) = -w(k)f_{xc}(k)$ a des comportements asymptotiques différents pour ces interactions.

Revenant maintenant aux unités atomiques et spécialisant au cas de l'interaction coulombienne, l'équation (I.40) devient

$$f_{xc,\text{coul}}(k) = \frac{-4\pi k_F^2 \delta_{2,\text{coul}}}{5\omega_p^2} - \frac{4\pi}{k^2} \left(\frac{2}{3} (1 - g_{\text{coul}}(0)) + \frac{12k_F^4 \delta_{4,\text{coul}}}{35\omega_p^2} - \frac{4k_F^4 (2\delta_{2,\text{coul}} + (\delta_{2,\text{coul}})^2)}{25\omega_p^2} \right) + o\left(\frac{1}{k^2}\right). \quad (\text{I.41})$$

alors que pour l'interaction erf, nous avons

$$f_{xc,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}(k) = \frac{-4\pi k_F^2 \delta_{2,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}}{5\omega_p^2} - \frac{4\pi}{k^2} \left(-\frac{2\mu^3}{3\pi n} \frac{\partial \varepsilon_{xc,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}}{\partial \mu} + \frac{12k_F^4 \delta_{4,\text{erf}}^{\text{lr},\mu}}{35\omega_p^2} - \frac{4k_F^4 (2\delta_{2,\text{erf}}^{\text{lr},\mu} + (\delta_{2,\text{erf}}^{\text{lr},\mu})^2)}{25\omega_p^2} \right) + o\left(\frac{1}{k^2}\right). \quad (\text{I.42})$$

Annexe I.B Paramétrisations analytiques de A , B et C

Afin de faciliter l'évaluation du noyau d'échange-corrélation statique pour les interactions coulombienne et erf, nous donnons des paramétrisations analytiques des coefficients A , B et C déterminant ses comportements limites aux petits et grands k .

I.B.1 Interaction coulombienne

Pour l'interaction coulombienne, le coefficient A [équation (I.4)] est paramétré suivant

$$A_{\text{coul}} = \sum_{i=0}^6 a_i x^i, \quad (\text{I.43})$$

avec $x = \sqrt{r_s}$ et les paramètres ajustés $a_0 = 0.250019$, $a_1 = -0.000162$, $a_2 = 0.013441$, $a_3 = -0.003591$, $a_4 = 0.000380$, $a_5 = 0.000002$, $a_6 = -0.000003$.

Pour le coefficient B (équation I.6), nous adoptons la forme analytique de Moroni, Ceparley et Senatore [2] incorporant la limite correcte $B(r_s \rightarrow 0) = 1/3$

$$B_{\text{coul}} = \frac{1 + b_1 x + b_2 x^3}{3 + b_3 x + b_4 x^3}, \quad (\text{I.44})$$

mais les paramètres sont réajustés avec la paramétrisation de δ_4 [équation (H.41)] utilisant les données $G_0 W_0$: $b_1 = 0.721543$, $b_2 = 0.317320$, $b_3 = -0.133379$, $b_4 = 0.269494$.

Le coefficient C [équation (I.5)] est paramétré suivant

$$C_{\text{coul}} = \frac{\sum_{i=1}^6 c_i x^i}{1 + \sum_{i=1}^4 f_i x^i}, \quad (\text{I.45})$$

avec $c_1 = 0.002127$, $c_2 = 0.169597$, $c_3 = 0.450771$, $c_4 = -0.023265$, $c_5 = 0.001855$, $c_6 = -0.000069$, $f_1 = 7.062604$, $f_2 = 8.589773$, $f_3 = 2.747407$, $f_4 = 0.648920$.

I.B.2 Interaction erf

Pour l'interaction erf, A_{erf}^μ [équation (I.7)] est représenté par la paramétrisation analytique

$$A_{\text{erf}}^\mu = \frac{\sum_{i=2}^6 g_i x^i}{1 + h_4 x^4}, \quad (\text{I.46})$$

avec $g_i = g_{i1}\mu + g_{i2}\mu^2$ et $h_4 = g_{41}\mu + h_{42}\mu^2$. Les paramètres ajustés sont $g_{21} = -0.029315$, $g_{22} = -0.000927$, $g_{31} = 0.061867$, $g_{32} = 0.010970$, $g_{41} = -0.053761$, $g_{42} = 0.078580$, $g_{51} = 0.012970$, $g_{52} = 0.014669$, $g_{61} = -0.001232$, $g_{62} = -0.000891$, $h_{41} = -0.025963$, $h_{42} = 0.389673$.

Le coefficient B_{erf}^μ [équation (I.9)] est paramétré par

$$B_{\text{erf}}^\mu = \frac{\sum_{i=0}^3 j_i x^i}{1 + k_1 x + k_3 x^3}, \quad (\text{I.47})$$

où $j_i = (j_{i1}\mu + j_{i2}\mu^2)/(1 + j_{i3}\mu^2)$ et $k_i = (k_{i1}\mu + k_{i2}\mu^2)/(1 + k_{i3}\mu^2)$. En utilisant la paramétrisation de l'équation (H.42) pour δ_4^μ dans l'approximation $G_0 W_0$, les paramètres ajustés obtenus sont $j_{01} = 0.010533$, $j_{02} = -0.002640$, $j_{03} = 0.314403$, $j_{11} = -0.143455$, $j_{12} = 0.046302$, $j_{13} = 0.014315$, $j_{21} = -0.415043$, $j_{22} = 0.194149$, $j_{23} = 0.078849$, $j_{31} = 0.164085$, $j_{32} = 0.925083$, $j_{33} = 0.491612$, $k_{11} = 0.291633$, $k_{12} = 0.102905$, $k_{13} = 0.013551$, $k_{31} = 0.014324$, $k_{32} = 0.714449$, $k_{33} = 0.473130$.

Finalement, le coefficient C_{erf}^{μ} [équation (I.8)] est paramétré suivant

$$C_{\text{erf}}^{\mu} = \frac{\sum_{i=1}^6 l_i x^i}{1 + m_4 x^4}, \quad (\text{I.48})$$

où $l_i = (l_{i1}\mu + l_{i2}\mu^2)/(1 + l_{i3}\mu^2)$ et $m_4 = (m_{41}\mu + m_{42}\mu^2)/(1 + m_{43}\mu^2)$. Les paramètres ajustés sont $l_{11} = -0.039662$, $l_{12} = 0.002346$, $l_{13} = 0.405492$, $l_{21} = 0.187782$, $l_{22} = 0.066673$, $l_{23} = 0.759503$, $l_{31} = -0.270823$, $l_{32} = -0.083482$, $l_{33} = 0.511806$, $l_{41} = 0.133824$, $l_{42} = 0.061658$, $l_{43} = 0.348085$, $l_{51} = -0.027392$, $l_{52} = 0.024384$, $l_{53} = 0.261739$, $l_{61} = 0.001877$, $l_{62} = -0.005601$, $l_{63} = 0.351272$, $m_{41} = -0.090916$, $m_{42} = 1.238974$, $m_{43} = 0.251286$.

Bibliographie

- [1] C. F. Richardson and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **50**, 8170 (1994).
- [2] S. Moroni, D. M. Ceperley and G. Senatore, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 689 (1995).
- [3] M. Corradini, R. D. Sole, G. Onida, and M. Palummo, *Phys. Rev. B* **57**, 14569 (1998).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964).
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [6] O. Gunnarsson, M. Jonson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **20**, 3136 (1979).
- [7] S. Moroni and G. Senatore, *Phys. Rev. B* **44**, 9864 (1991).
- [8] E. Engel, *Phys. Rev. A* **51**, 1159 (1995).
- [9] C. N. Likos, S. Moroni and G. Senatore, *Phys. Rev. B* **55**, 8867 (1997).
- [10] M. Palummo, G. Onida, R. D. Sole, M. Corradini and L. Reining, *Phys. Rev. B* **60**, 11329 (1999).
- [11] V. Olevano, M. Palummo, G. Onida and R. D. Sole, *Phys. Rev. B* **60**, 14224 (1999).
- [12] J. F. Dobson and J. Wang, *Phys. Rev. B* **62**, 10038 (2000).
- [13] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **243**, 336 (1958).
- [14] K. S. Singwi, M. P. Tosi, R. H. Land and A. Sjölander, *Phys. Rev.* **176**, 589 (1968).
- [15] D. J. W. Geldart and S. H. Vosko, *Can. J. Phys.* **44**, 2137 (1966).
- [16] D. J. W. Geldart and R. Taylor, *Can. J. Phys.* **48**, 167 (1970).
- [17] F. Toigo and T. O. Woodruff, *Phys. Rev. B* **2**, 3958 (1970).
- [18] F. Toigo and T. O. Woodruff, *Phys. Rev. B* **4**, 371 (1971).
- [19] P. Vashista and K. Singwi, *Phys. Rev. B* **6**, 875 (1972).
- [20] A. Holas, P. K. Aravind and K. S. Singwi, *Phys. Rev. B* **20**, 4912 (1979).
- [21] J. T. Devreese, F. Brosens and L. F. Lemmens, *Phys. Rev. B* **21**, 1349 (1980).
- [22] F. Brosens, J. T. Devreese and L. F. Lemmens, *Phys. Rev. B* **21**, 1363 (1980).
- [23] K. Utsumi and S. Ichimaru, *Phys. Rev. B* **22**, 1522 (1980).
- [24] K. Utsumi and S. Ichimaru, *Phys. Rev. B* **22**, 5203 (1980).
- [25] S. Ichimaru and K. Utsumi, *Phys. Rev. B* **24**, 7385 (1981).
- [26] B. Farid, V. Heine, G. E. Engel and I. J. Robertson, *Phys. Rev. B* **48**, 11602 (1993).
- [27] C. Bowen, G. Sugiyama and B. J. Alder, *Phys. Rev. B* **50**, 14838 (1996).
- [28] J. L. Bretonnet and M. Boulahbak, *Phys. Rev. B* **53**, 6859 (1996).
- [29] S. Hellal, J.-G. Gasser and A. Issolah, *Phys. Rev. B* **68**, 094204 (2003).

- [30] D. Pines and P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids* (Addison-Wesley Publishing Company, 1989).
- [31] M. P. Tosi, in *Electron Correlation in the Solid State*, edited by N. H. March (Imperial College Press, 1999).
- [32] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [33] A. Holas, in *Strongly Coupled Plasma Physics*, edited by F. J. Rogers and H. E. Dewitt (Plenum, New York, 1987), pp. 463–482.
- [34] A. Holas, in *Electronic Structure of Solids*, edited by P. Ziesche (Nova Science, New York, 1991), pp. 6–11.
- [35] P. Gori-Giorgi and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **64**, 155102 (2001).
- [36] M. Lein, E. K. U. Gross and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **61**, 13431 (2000).
- [37] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957).
- [38] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [39] P. Gori-Giorgi, F. Sacchetti and G. B. Bachelet, *Phys. Rev. B* **61**, 7353 (2000).
- [40] K. N. Pathak and P. Vashishta, *Phys. Rev. B.* **7**, 3649 (1972).
- [41] G. Niklasson, *Phys. Rev. B.* **10**, 3052 (1974).
- [42] J. C. Kimball, *Phys. Rev. A* **7**, 1648 (1973).
- [43] D. J. W. Geldart and R. Taylor, *Can. J. Phys.* **48**, 155 (1970).

Listes des publications

Publications relatives à cette thèse

- J. Toulouse, A. Savin, H.-J. Flad, *Short-range exchange-correlation energy of a uniform electron gas with modified electron-electron interaction*, Int. J. Quantum. Chem. **100**, 1047 (2004).
- J. Toulouse, F. Colonna, A. Savin, *Long-range/short-range separation of the electron-electron interaction in density functional theory*, Phys. Rev. A **70**, 062505 (2004).
- J. Toulouse, F. Colonna, A. Savin, *Short-range exchange and correlation energy density functionals : beyond the local density approximation*, J. Chem. Phys. **122**, 014110 (2005).
- J. Toulouse, F. Colonna, A. Savin, *Exchange-correlation potentials and local energies per particle along non-linear adiabatic connections*, à paraître dans Mol. Phys..
- J. Toulouse, *Simple model of the static exchange-correlation kernel of a uniform electron gas with long-range electron-electron interaction*, à paraître dans Phys. Rev. B.
- J. Toulouse, P. Gori-Giorgi, A. Savin, *Scaling relations, virial theorem and energy densities for long-range and short-range density functionals*, à paraître dans Int. J. Quantum. Chem..
- J. Toulouse, P. Gori-Giorgi, A. Savin, *A short-range correlation energy density functional with multi-determinantal reference*, soumis à Theor. Chim. Acta.

Publication connexe à cette thèse

- J. G. Ángyán, I. C. Gerber, A. Savin, J. Toulouse, *van der Waals forces in density functional theory : perturbational long-range electron interaction corrections*, à paraître dans Phys. Rev. A.