Développements méthodologiques en chimie quantique : méthodes de Monte Carlo quantique et théorie de la fonctionnelle de la densité

Julien Toulouse

▶ **To cite this version:**

Julien Toulouse. Développements méthodologiques en chimie quantique : méthodes de Monte Carlo quantique et théorie de la fonctionnelle de la densité. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. tel-00851489

HAL Id: tel-00851489

https://theses.hal.science/tel-00851489

Submitted on 14 Aug 2013

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.

UPMC
SORBONNE UNIVERSITÉS

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

Spécialité : **Chimie théorique**

présentée par

Dr. Julien TOULOUSE

Titre :

Développements méthodologiques en chimie quantique : méthodes de Monte Carlo quantique et théorie de la fonctionnelle de la densité

Soutenue le 16 juillet 2012 devant le jury composé de :

Dr. Daniel BORGIS	CNRS - École Normale Supérieure, Paris	Président
Prof. Mark E. CASIDA	Université Joseph Fourier, Grenoble	Rapporteur
Prof. Henry CHERMETTE	Université Claude Bernard, Lyon	Rapporteur
Prof. Eberhard K. U. GROSS	Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle	Rapporteur
Prof. Marius LEWERENZ	Université Paris-Est, Marne-la-Vallée	Examinateur
Dr. Andreas SAVIN	CNRS - Université Pierre et Marie Curie, Paris	Examinateur
Prof. Sandro SORELLA	Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati, Trieste	Examinateur

Table des matières

Introduction **3**

Liste des publications **5**

I Méthodes de Monte Carlo quantique **7**

1 Optimisation de fonctions d'onde **7**
1.1 Paramétrisation de la fonction d'onde 7
1.2 Méthode d'optimisation linéaire 9
1.2.1 Description déterministe de la méthode 9
1.2.2 Mise en œuvre en Monte Carlo variationnel 10
1.3 Tests et applications 12

2 Calcul d'états excités **14**
2.1 Molécule CH_2 14
2.2 Molécule d'acroléine 16

3 Nouvelles formes de fonctions d'onde **17**
3.1 Fonctions d'onde Jastrow-Valence-Bond 17
3.2 Fonctions de base Gauss-Slater 19

4 Calcul d'observables **20**
4.1 Principe des estimateurs améliorés 20
4.2 Densité de paire moyennée sphériquement et sur tout le système 21

II Théorie de la fonctionnelle de la densité **23**

5 DFT et théorie de perturbation de longue portée **23**
5.1 Extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham 23
5.2 Méthodes basées sur le théorème de connexion-adiabatique fluctuation-dissipation 24
5.2.1 Formule de connexion adiabatique 24
5.2.2 Théorie de perturbation de longue portée 25
5.2.3 Expressions dans une base d'orbitales 26
5.3 Méthodes basées sur l'approche « ring coupled cluster doubles » 27
5.4 Tests 29

6 DFT et corrélation statique **31**
6.1 Combinaison de DFT et MCSCF 31
6.1.1 Par séparation de portée de l'interaction 31
6.1.2 Par séparation linéaire de l'interaction 32
6.1.3 Tests 32
6.2 Combinaison de DFT et DMFT 33

7 Approximations « doubles hybrides » **34**
7.1 Reformulation rigoureuse des approximations « doubles hybrides » 34
7.2 Justification théorique d'une autre famille d'approximations « doubles hybrides » 36

Références **37**

Introduction

Ce document résume mes activités de recherche depuis 2005, c'est-à-dire depuis la fin de ma thèse de doctorat. Mes travaux de recherche s'inscrivent dans un des objectifs principaux de la chimie quantique qui est la prédiction théorique quantitative des propriétés structurales, thermodynamiques et spectroscopiques des systèmes chimiques. Plus spécifiquement, ils portent sur le développement de méthodes de calcul de la structure électronique de systèmes moléculaires, et s'organisent suivant deux axes : les méthodes de Monte Carlo quantique et la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les méthodes de Monte Carlo quantique (QMC) sont des techniques stochastiques de résolution de l'équation de Schrödinger et constituent une alternative aux méthodes standard de la chimie quantique pour des calculs précis de la structure électronique d'atomes, de molécules et de solides [1–3] [1]. Les deux principales variantes de méthodes QMC sont le Monte Carlo variationnel (VMC) et le Monte Carlo diffusionnel (DMC). La méthode VMC utilise une forme de fonction d'onde approchée et applique les techniques d'intégration numérique Monte Carlo pour calculer les intégrales multidimensionnelles de la mécanique quantique. La méthode DMC va plus loin en projetant la fonction d'onde approchée sur la fonction d'onde exacte de l'état fondamental du système. En pratique, sauf pour quelques systèmes très simples, il est nécessaire d'imposer l'approximation des nœuds fixés en DMC et l'on n'obtient alors que la meilleure fonction d'onde ayant les mêmes nœuds que la fonction d'onde approchée de départ. Ces méthodes QMC sont encore peu développées pour la chimie théorique, malgré leur potentiel de haute précision et leur parfaite adaptation aux architectures informatiques parallèles actuelles.

J'ai commencé à travailler sur le développement des méthodes QMC pour la chimie théorique pendant mon postdoctorat à l'université Cornell (USA) avec Cyrus Umrigar de 2005 à 2007, et j'ai poursuivi ce thème de recherche depuis ma nomination en qualité de Maître de conférences à l'UPMC en 2007. L'objectif est de disposer de méthodes de haute précision permettant d'effectuer des calculs de référence sur des systèmes moléculaires allant jusqu'à des tailles moyennes (≈ 100 atomes). Mes contributions principales sont :

- le développement d'une méthode efficace permettant d'optimiser tous les paramètres des fonctions d'onde QMC (section 1) ;
- le développement d'une approche pour le calcul d'états excités en QMC (section 2) ;
- le développement de nouvelles formes de fonctions d'onde en QMC (section 3) ;
- le développement d'estimateurs QMC améliorés pour le calcul de densités de paires (section 4).

Ces développements ont été implémentés dans le logiciel CHAMP [4] que je co-développe avec Cyrus Umrigar et d'autres collaborateurs.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation astucieuse du problème quantique à N corps dans laquelle l'énergie de l'état fondamental est exprimée en fonction de la densité électronique, sans passer par le calcul difficile de la fonction d'onde corrélée du système [5–7]. Dans l'approche de Kohn-Sham de la DFT, la majeure partie de l'énergie cinétique est en fait calculée par une fonction d'onde à un seul déterminant de Slater, et seule l'énergie dite d'échange-corrélation décrivant la partie non classique de l'interaction électron-électron nécessite d'être approchée comme une fonctionnelle de la densité. De nombreuses approximations ont été proposées qui fournissent très souvent une précision raisonnable pour un faible coût de calcul, ce qui explique que la DFT est sans doute aujourd'hui la méthode la plus utilisée en chimie quantique. Cependant, le développement de la DFT est toujours très actif afin d'atteindre une précision toujours croissante, en particulier pour la description des systèmes avec des interac-

1. Pour une introduction aux méthodes QMC, on pourra aussi consulter le cours que j'ai rédigé pour un enseignement en Master 2 : `www.lct.jussieu.fr/pagesperso/toulouse/enseignement/nc831/introduction_qmc.pdf`.

tions de longue portée de van der Waals (interaction entre fluctuations quantiques de charge) et des systèmes avec des effets de corrélation statique (orbitales quasi-dégénérées et partiellement remplies).

J'ai travaillé sur le développement en DFT pendant ma thèse de doctorat avec Andreas Savin de 2002 à 2005, et j'ai repris ces recherches après mon retour à l'UPMC en 2007 dans le cadre du projet ANR WADEMECOM et de la thèse de Kamal Sharkas que je co-encadre avec Andreas Savin. La stratégie générale employée consiste à combiner de façon rigoureuse une approximation de type fonctionnelle de la densité avec un calcul explicite de fonctions d'onde à l'aide d'une décomposition de l'interaction électron-électron coulombienne. L'objectif est de disposer de méthodes relativement peu coûteuses en temps de calcul et améliorant la précision de la DFT actuelle. Mes contributions principales depuis 2007 sont :

- le développement de méthodes combinant la DFT avec une théorie de perturbation de longue portée pour décrire les interactions de van der Waals (section 5) ;
- le développement de méthodes combinant la DFT avec un calcul de fonction d'onde multiconfigurationnel ou une fonctionnelle de la matrice densité à une particule pour décrire les effets de corrélation statique (section 6) ;
- la justification théorique et le développement d'approximations « double hybrides » qui combinent la DFT avec une théorie de perturbation du deuxième ordre (section 7).

Ces développements ont été implémentés dans les logiciels MOLPRO [8] ou DALTON [9].

Les perpectives de recherche ne sont pas incluses dans cette version du document.

Liste des publications

Disponibles sur la page web `www.lct.jussieu.fr/pagesperso/toulouse/publications/`

[JT35] K. Sharkas, A. Savin, H. J. Aa. Jensen, J. Toulouse, *A multiconfigurational hybrid density-functional theory*, Journal of Chemical Physics, accepté.

[JT34] F. R. Petruzielo, J. Toulouse, C. J. Umrigar, *Approaching chemical accuracy with quantum Monte Carlo*, Journal of Chemical Physics **136**, 124116 1-5 (2012).

[JT33] P. Reinhardt, J. Toulouse, R. Assaraf, C. J. Umrigar, P. E. Hoggan, *Quantum Monte Carlo facing the Hartree-Fock symmetry dilemma : The case of hydrogen rings*, in "Advances in Quantum Monte Carlo", ACS Symposium Series, 53-63 (2012).

[JT32] J. Toulouse, M. Caffarel, P. Reinhardt, P. E. Hoggan, C. J. Umrigar, *Quantum Monte Carlo calculations of electronic excitation energies : The case of the singlet $n \rightarrow \pi^*$ (CO) transition in acrolein*, in "Advances in the Theory of Quantum Systems in Chemistry and Physics", Progress in Theoretical Chemistry and Physics **22**, 345-353 (2012).

[JT31] J. G. Ángyán, R.-F. Liu, J. Toulouse, G. Jansen, *Correlation energy expressions from the adiabatic-connection fluctuation-dissipation theorem approach*, Journal of Chemical Theory and Computation **7**, 3116–3130 (2011).

[JT30] J. Toulouse, K. Sharkas, E. Brémond, C. Adamo, *Rationale for a new class of double-hybrid approximations in density-functional theory*, Journal of Chemical Physics **135**, 101102 1-3 (2011).

[JT29] J. Toulouse, W. Zhu, A. Savin, G. Jansen, J. G. Ángyán, *Closed-shell ring coupled cluster doubles theory with range separation applied on weak intermolecular interactions*, Journal of Chemical Physics **135**, 084119 1-8 (2011).

[JT28] B. Braïda, J. Toulouse, M. Caffarel, C. J. Umrigar, *Quantum Monte Carlo with Jastrow-Valence-Bond wave functions*, Journal of Chemical Physics **134**, 084108 1-11 (2011).

[JT27] K. Sharkas, J. Toulouse, A. Savin, *Double-hybrid density-functional theory made rigorous*, Journal of Chemical Physics **134**, 064113 1-9 (2011).

[JT26] F. R. Petruzielo, J. Toulouse, C. J. Umrigar, *Basis set construction for molecular electronic structure theory : Natural orbital and Gauss–Slater basis for smooth pseudopotentials*, Journal of Chemical Physics **134**, 064104 1-7 (2011).

[JT25] D. R. Rohr, J. Toulouse, K. Pernal, *Combining density-functional theory and density-matrix-functional theory*, Physical Review A **82**, 052502 1-4 (2010).

[JT24] J. Toulouse, W. Zhu, J. G. Ángyán, A. Savin, *Range-separated density-functional theory with the random phase approximation : Detailed formalism and illustrative applications*, Physical Review A **82**, 032502 1-15 (2010).

[JT23] F. Pauzat, J. Pilmé, J. Toulouse, Y. Ellinger, *About the collapse of the 3.3µm CH stretching band with ionization in polycyclic aromatic hydrocarbons : Configuration interaction and quantum Monte Carlo studies of the CH fragment*, Journal of Chemical Physics **133**, 054301 1-6 (2010).

[JT22] W. Zhu, J. Toulouse, A. Savin, J. G. Ángyán, *Range-separated density-functional theory with random phase approximation applied to noncovalent intermolecular interactions*, Journal of Chemical Physics **132**, 244108 1-9 (2010).

[JT21] F. R. Petruzielo, J. Toulouse, C. J. Umrigar, *Compact and flexible basis functions for quantum Monte Carlo calculations*, Journal of Chemical Physics **132**, 094109 1-7 (2010).

[JT20] P. M. Zimmerman, J. Toulouse, Z. Zhang, C. B. Musgrave, C. J. Umrigar, *Excited states of methylene from quantum Monte Carlo*, Journal of Chemical Physics **131**, 124103 1-7 (2009).

[JT19] J. Toulouse, I. C. Gerber, G. Jansen, A. Savin, J. G. Ángyán, *Adiabatic-connection fluctuation-dissipation density-functional theory based on range separation*, Physical Review Letters **102**, 096404 1-4 (2009).

[JT18] J. W. Lawson, C. W. Bauschlicher Jr, J. Toulouse, C. Filippi, C. J. Umrigar, *Quantum Monte Carlo study of the cooperative binding of NO_2 to fragment models of carbon nanotubes*, Chemical Physics Letters **466**, 170-175 (2008).

[JT17] J. Toulouse, C. J. Umrigar, *Full optimization of Jastrow-Slater wave functions with application to the first-row atoms and homonuclear diatomic molecules*, Journal of Chemical Physics **128**, 174101 1-14 (2008).

[JT16] J. Toulouse, R. Assaraf, C. J. Umrigar, *Zero-variance zero-bias quantum Monte Carlo estimators of the spherically and system-averaged pair density*, Journal of Chemical Physics **126**, 244112 1-11 (2007).

[JT15] C. J. Umrigar, J. Toulouse, C. Filippi, S. Sorella, R. G. Hennig, *Alleviation of the Fermion-sign problem by optimization of many-body wave functions*, Physical Review Letters **98**, 110201 1-4 (2007)

[JT14] J. Toulouse, C. J. Umrigar, *Optimization of quantum Monte Carlo wave functions by energy minimization*, Journal of Chemical Physics **126**, 084102 1-16 (2007).

[JT13] E. Fromager, J. Toulouse, H. J. Aa. Jensen, *On the universality of the long/short-range separation in multi-configurational density functional theory*, Journal of Chemical Physics **126**, 074111 1-9 (2007).

[JT12] P. Gori-Giorgi, J. Toulouse, A. Savin, *Model hamiltonians in density functional theory*, in "High-dimensional Partial Differential Equations in Science and Engineering", CRM Proceedings & Lecture Notes **41**, 117 1-14 (2007).

[JT11] J. Toulouse, A. Savin, *Local density approximation for long-range or for short-range energy functionals ?*, Journal of Molecular Structure (Theochem) **762**, 147-150 (2006).

[JT10] J. Toulouse, P. Gori-Giorgi, A. Savin, *Scaling relations, virial theorem and energy densities for long-range and short-range density functionals*, International Journal of Quantum Chemistry **106**, 2026-2034 (2006).

[JT9] J. Toulouse, P. Gori-Giorgi, A. Savin, *A short-range correlation energy density functional with multi-determinantal reference*, Theoretical Chemistry Accounts **114**, 305-308 (2005).

[JT8] J. G. Ángyán, I. C. Gerber, A. Savin, J. Toulouse, *van der Waals forces in density functional theory : perturbational long-range electron interaction corrections*, Physical Review A **72**, 012510 1-9 (2005).

[JT7] J. Toulouse, *Simple model for the static exchange-correlation kernel of a uniform electron gas with long-range electron-electron interaction*, Physical Review B **72**, 035117 1-13, (2005).

[JT6] J. Toulouse, F. Colonna, A. Savin, *Exchange-correlation potentials and local energies per particle along non-linear adiabatic connections*, Molecular Physics **103**, 2725-2734 (2005).

[JT5] J. Toulouse, F. Colonna, A. Savin, *Short-range exchange and correlation energy density functionals : beyond the local density approximation*, Journal of Chemical Physics **122**, 014110 1-10 (2005).

[JT4] J. Toulouse, F. Colonna, A. Savin, *Long-range/short-range separation of the electron-electron interaction in density functional theory*, Physical Review A **70**, 062505 1-16 (2004).

[JT3] J. Toulouse, A. Savin, H.-J. Flad, *Short-range exchange-correlation energy of a uniform electron gas with modified electron-electron interaction*, International Journal of Quantum Chemistry **100**, 1047-1056 (2004).

[JT2] J. Toulouse, A. Savin, C. Adamo, *Validation and assessment of an accurate approach to the correlation problem in density functional theory : The Krieger-Chen-Iafrate-Savin model*, Journal of Chemical Physics **117**, 10465-10473 (2002).

[JT1] J. Toulouse, C. Adamo, *A new hybrid functional including a meta-GGA approach*, Chemical Physics Letters **362**, 72-78 (2002).

Première partie

Méthodes de Monte Carlo quantique

1 Optimisation de fonctions d'onde

Pour bénéficier pleinement de la flexibilité dans la forme de la fonction d'onde que l'on a en QMC, il est crucial de pouvoir optimiser efficacement tous les paramètres de la fonction d'onde. Il y a encore quelques années, la méthode d'optimisation la plus utilisée était basée sur une minimisation de la variance de l'énergie avec la technique de l'échantillonnage corrélé [10]. Cette méthode était beaucoup plus efficace qu'une minimisation naïve de l'énergie sur un échantillon Monte Carlo de taille finie. Cependant, si cette méthode marchait relativement bien pour optimiser le facteur de Jastrow, elle était beaucoup moins efficace pour optimiser la partie déterminantale de la fonction d'onde et celle-ci n'était donc le plus souvent pas réoptimisée en QMC. Pour remédier à cette situation, depuis les années 2000, beaucoup d'efforts ont été consacrés dans la communauté du QMC au développement de méthodes d'optimisation efficaces basées sur une minimisation de l'énergie en VMC [11–23]. En m'appuyant sur ces travaux, j'ai développé avec Cyrus Umrigar, Claudia Filippi, Sandro Sorella et Richard Hennig une méthode générale permettant d'optimiser tous les paramètres des fonctions d'onde QMC [JT14, JT15, JT17]. Cette méthode, appelée *méthode d'optimisation linéaire*, constitue une extension de la méthode de l'équation aux valeurs propres généralisée de Nightingale et Melik-Alaverdian [15] à des paramètres non linéaires, et permet une minimisation de l'énergie VMC efficace et robuste.

1.1 Paramétrisation de la fonction d'onde

Pour optimiser un grand nombre de paramètres d'une fonction d'onde, il est important d'utiliser une paramétrisation efficace qui élimine les redondances. Nous utilisons une fonction d'onde Jastrow-Slater paramétrisée suivant

$$|\Psi(\mathbf{p})\rangle = \hat{J}(\boldsymbol{\alpha}) e^{\hat{\kappa}(\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\zeta})} \sum_I c_I |C_I(\boldsymbol{\zeta})\rangle, \tag{1}$$

où $\hat{J}(\boldsymbol{\alpha})$ est un facteur de Jastrow écrit sous forme d'un opérateur, $e^{\hat{\kappa}(\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\zeta})}$ est un opérateur de rotation des orbitales, et $|C_I(\boldsymbol{\zeta})\rangle$ sont des fonctions d'état de configuration (CSF). Les paramètres à optimiser, $\mathbf{p} = (\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{c}, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\zeta})$, sont les paramètres du facteur de Jastrow $\boldsymbol{\alpha}$, les coefficients des CSF $\mathbf{c}$, les paramètres de rotation des orbitales $\boldsymbol{\kappa}$ et les exposants des fonctions de base $\boldsymbol{\zeta}$.

Nous utilisons un facteur de Jastrow flexible qui a la forme d'une exponentielle de la somme de termes électron-noyau, électron-électron et électron-électron-noyau [24] (voir aussi [25, 26]). Chaque CSF est une petite combinaison linéaire de produits de déterminants de Slater $|D^{\uparrow}_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\zeta})\rangle$ et $|D^{\downarrow}_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\zeta})\rangle$, construits à partir de spin-orbitales de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ respectivement,

$$|C_I(\boldsymbol{\zeta})\rangle = \sum_{\mathbf{k}} d_{I,\mathbf{k}} |D^{\uparrow}_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\zeta})\rangle |D^{\downarrow}_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\zeta})\rangle, \tag{2}$$

où les coefficients $d_{I,\mathbf{k}}$ sont complètement déterminés par les symétries d'espace et de spin de l'état considéré. Ces déterminants de Slater à $N_\uparrow$ et $N_\downarrow$ électrons sont générés à partir d'un jeu d'orbitales, $|D^{\uparrow}_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\zeta})\rangle = \hat{a}^{0\dagger}_{k_1\uparrow}(\boldsymbol{\zeta})\hat{a}^{0\dagger}_{k_2\uparrow}(\boldsymbol{\zeta})\cdots\hat{a}^{0\dagger}_{k_{N_\uparrow}\uparrow}(\boldsymbol{\zeta})|\text{vac}\rangle$ et $|D^{\downarrow}_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\zeta})\rangle = \hat{a}^{0\dagger}_{k_{N_\uparrow+1}\downarrow}(\boldsymbol{\zeta})\hat{a}^{0\dagger}_{k_{N_\uparrow+2}\downarrow}(\boldsymbol{\zeta})\cdots\hat{a}^{0\dagger}_{k_{N\downarrow}\downarrow}(\boldsymbol{\zeta})|\text{vac}\rangle$, où $\hat{a}^{0\dagger}_{k\,\sigma}(\boldsymbol{\zeta})$ (avec $\sigma = \uparrow, \downarrow$) est l'opérateur de création de l'orbitale $|\phi^0_k(\boldsymbol{\zeta})\rangle$ (l'indice 0 réfère à l'itération courante de l'optimisation) dans le déterminant pour les spins σ, et $|\text{vac}\rangle$ est le vide de la seconde quantification. Utiliser un produit de déterminants au lieu d'un seul déterminant pour tous les spins conduit à une fonction d'onde qui n'est pas antisymétrique par

échange de deux électrons de spins différents, mais qui est plus facile à évaluer et qui donne les mêmes valeurs moyennes pour des observables indépendantes du spin. Les orbitales (occupées et virtuelles) sont écrites comme des combinaisons linéaires des fonctions de base $|\chi_\mu(\zeta_\mu)\rangle$ avec les coefficients $\lambda^0_{k,\mu}$

$$|\phi^0_k(\boldsymbol{\zeta})\rangle = \sum_\mu \lambda^0_{k,\mu} |\chi_\mu(\zeta_\mu)\rangle. \tag{3}$$

Pour les calculs sans pseudopotentiel, nous utilisons des fonctions de Slater dont l'expression en représentation de position, utilisant des coordonnées sphériques $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ autour d'une position $\mathbf{r}_a$ d'un noyau, est

$$\langle \mathbf{r}|\chi(\zeta)\rangle = N_n(\zeta)\, r^{n-1}\, e^{-\zeta r}\, S_{l,m}(\theta,\phi), \tag{4}$$

où $N_n(\zeta) = \sqrt{(2\zeta)^{2n+1}/(2n!)}$ est la constante de normalisation radiale et $S_{l,m}(\theta,\phi)$ sont les harmoniques sphériques réelles et normalisées.

Des paramètres du facteur de Jastrow sont fixés en imposant les conditions de *cusp* [27], et les autres sont variés librement. De par la liberté de normalisation de la fonction d'onde, le coefficient du premier CSF peut être maintenu fixe. La paramétrisation des coefficients des orbitales avec les paramètres de rotation $\boldsymbol{\kappa}$ permet d'éliminer facilement les paramètres redondants. Nous utilisons un formalisme général qui peut s'appliquer à des orbitales non orthogonales et qui est une généralisation du formalisme utilisé dans la méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel (MCSCF) [28–30].

À chaque itération de l'optimisation, les orbitales sont transformées en utilisant l'opérateur $e^{\hat\kappa(\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\zeta})}$ où $\hat\kappa(\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\zeta})$ est l'opérateur d'excitation singulet

$$\hat\kappa(\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\zeta}) = \sum_{kl} \kappa_{kl}\, \hat E_{kl}(\boldsymbol{\zeta}), \tag{5}$$

où la somme est sur toutes les excitations non redondantes entre orbitales (voir ci-dessous) et $\hat E_{kl}(\boldsymbol{\zeta})$ est l'opérateur d'excitation singulet de l'orbitale l à orbitale k

$$\hat E_{kl}(\boldsymbol{\zeta}) = \hat a^{0\dagger}_{k\uparrow}(\boldsymbol{\zeta})\hat b^0_{l\uparrow}(\boldsymbol{\zeta}) + \hat a^{0\dagger}_{k\downarrow}(\boldsymbol{\zeta})\hat b^0_{l\downarrow}(\boldsymbol{\zeta}), \tag{6}$$

où $\hat b^0_{l\sigma}$ est l'opérateur d'annihilation dual. L'action de l'opérateur $\hat E_{kl}(\boldsymbol{\zeta})$ sur un déterminant de Slater consiste simplement à remplacer l'orbitale l par l'orbitale k. L'action de l'opérateur $e^{\hat\kappa(\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\zeta})}$ sur un déterminant de Slater est obtenue en insérant $e^{-\hat\kappa(\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\zeta})}e^{\hat\kappa(\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\zeta})} = \hat 1$ après chaque opérateur de création d'orbitale formant le déterminant et en utilisant $e^{\hat\kappa(\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\zeta})}|\mathrm{vac}\rangle = |\mathrm{vac}\rangle$. Ceci donne un nouveau déterminant de Slater construit avec les opérateurs de création des orbitales transformées

$$\hat a^\dagger_{k\sigma}(\boldsymbol{\kappa},\,\boldsymbol{\zeta}) = e^{\hat\kappa(\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\zeta})}\ \hat a^{0\dagger}_{k\sigma}(\boldsymbol{\zeta})\ e^{-\hat\kappa(\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\zeta})}, \tag{7}$$

et les orbitales transformées correspondantes sont

$$|\phi_k(\boldsymbol{\kappa},\,\boldsymbol{\zeta})\rangle = e^{\hat\kappa(\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\zeta})}|\phi^0_k(\boldsymbol{\zeta})\rangle = \sum_l (e^{\boldsymbol{\kappa}})_{lk}|\phi^0_l(\boldsymbol{\zeta})\rangle, \tag{8}$$

où la somme est sur toutes les orbitales (occupées et virtuelles), et $(e^{\boldsymbol{\kappa}})_{lk}$ sont les éléments de la matrice de transformation $e^{\boldsymbol{\kappa}}$ construite comme l'exponentielle de la matrice $\boldsymbol{\kappa}$ d'éléments κ_{kl}.

Pour une fonction d'onde à un seul déterminant, les orbitales sont partitionnées en trois ensembles : *fermées* (doublement occupées), *ouvertes* (simplement occupées), et *virtuelles* (inoccupées). Les excitations $l \to k$ non redondantes à considérer sont alors : fermées → ouvertes,

fermées → virtuelles, et ouvertes → virtuelles. Pour une fonction d'onde à plusieurs déterminants, les orbitales sont partitionnées en trois ensembles : *inactives* (occupées dans tous les déterminants), *actives* (occupées dans certains déterminants et inoccupées dans d'autres), et *secondaires* (inoccupées dans tous les déterminants). Pour une fonction d'onde à « espace actif complet » (CAS) [31], les excitations non redondantes sont : inactives → actives, inactives → secondaires, et actives → secondaires. Pour une fonction d'onde CAS ou à un seul déterminant, si $l \to k$ est une excitation possible dans l'équation (5) alors l'action de l'excitation inverse $k \to l$ est zéro, et on peut choisir d'imposer la condition $\kappa_{lk} = -\kappa_{kl}$. Dans ce cas, $\boldsymbol{\kappa}$ est une matrice réelle symétrique et donc $e^{\boldsymbol{\kappa}}$ est une matrice orthogonale qui engendre une rotation des orbitales. Pour une fonction d'onde générale à plusieurs déterminants (non CAS), certaines excitations actives → actives doivent être incluses et l'action de chaque excitation inverse correspondante n'est généralement pas nulle. Si l'excitation inverse est indépendante, il n'est pas nécessaire d'imposer la condition d'orthogonalité $\kappa_{lk} = -\kappa_{kl}$, et dans ce cas la transformation (8) n'est plus une rotation. En plus de ces restrictions, seules les excitations entre des orbitales de même symétrie spatiale doivent être considérées.

On notera N_p le nombre total de paramètres à optimiser. Les paramètres à l'itération courante seront notés $\mathbf{p}^0 = (\boldsymbol{\alpha}^0, \mathbf{c}^0, \boldsymbol{\kappa}^0 = \mathbf{0}, \boldsymbol{\zeta}^0)$ et la fonction d'onde correspondante est

$$|\Psi_0\rangle = |\Psi(\mathbf{p}^0)\rangle = \hat{J}(\boldsymbol{\alpha}^0) \sum_I c_I^0 |C_I(\boldsymbol{\zeta}^0)\rangle. \tag{9}$$

Les dérivées premières de la fonction d'onde $|\Psi(\mathbf{p})\rangle$ de l'équation (1) par rapport au paramètre p_i à $\mathbf{p} = \mathbf{p}^0$ seront notées

$$|\Psi_i\rangle = \left(\frac{\partial |\Psi(\mathbf{p})\rangle}{\partial p_i} \right)_{\mathbf{p}=\mathbf{p}^0}. \tag{10}$$

Les dérivées par rapport aux paramètres orbitalaires correspondent simplement aux excitations simples des orbitales dans les CSF.

1.2 Méthode d'optimisation linéaire

1.2.1 Description déterministe de la méthode

La méthode consiste à :
(i) développer la fonction d'onde normalisée $|\overline{\Psi}(\mathbf{p})\rangle = |\Psi(\mathbf{p})\rangle / \sqrt{\langle \Psi(\mathbf{p}) | \Psi(\mathbf{p}) \rangle}$ au premier ordre dans les variations des paramètres $\Delta\mathbf{p} = \mathbf{p} - \mathbf{p}^0$ autour de $\mathbf{p}^0$

$$|\overline{\Psi}_{\text{lin}}(\mathbf{p})\rangle = |\overline{\Psi}_0\rangle + \sum_{j=1}^{N_p} \Delta p_j \, |\overline{\Psi}_j\rangle, \tag{11}$$

où $|\overline{\Psi}_0\rangle = |\overline{\Psi}(\mathbf{p}^0)\rangle$ est la fonction d'onde normalisée de l'itération courante, et

$$|\overline{\Psi}_j\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}} \left(|\Psi_j\rangle - \frac{\langle \Psi_0 | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} |\Psi_0\rangle \right), \tag{12}$$

sont les dérivées premières de la fonction d'onde normalisée $|\overline{\Psi}(\mathbf{p})\rangle$ par rapport aux paramètres à $\mathbf{p}^0$, écrites en termes des dérivées $|\Psi_j\rangle$ de la fonction d'onde non normalisée $|\Psi(\mathbf{p})\rangle$;
(ii) minimiser la valeur moyenne de l'hamiltonien $\hat{H}$ sur cette fonction d'onde linéaire par rapport aux variations des paramètres $\Delta\mathbf{p}$

$$E_{\text{lin}} = \min_{\Delta\mathbf{p}} \frac{\langle \overline{\Psi}_{\text{lin}}(\mathbf{p}) | \hat{H} | \overline{\Psi}_{\text{lin}}(\mathbf{p}) \rangle}{\langle \overline{\Psi}_{\text{lin}}(\mathbf{p}) | \overline{\Psi}_{\text{lin}}(\mathbf{p}) \rangle}; \tag{13}$$

(iii) mettre à jour les paramètres, $\mathbf{p}^0 \to \mathbf{p}^0 + \Delta\mathbf{p}$, et itérer.

L'étape de minimisation de l'énergie (ii) peut être écrite en notation matricielle

$$E_{\text{lin}} = \min_{\Delta\mathbf{p}} \frac{\begin{pmatrix} 1 & \Delta\mathbf{p}^{\mathrm{T}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0 & \mathbf{g}^{\mathrm{T}}/2 \\ \mathbf{g}/2 & \overline{\mathbf{H}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \Delta\mathbf{p} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} 1 & \Delta\mathbf{p}^{\mathrm{T}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \mathbf{0}^{\mathrm{T}} \\ \mathbf{0} & \overline{\mathbf{S}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \Delta\mathbf{p} \end{pmatrix}}, \tag{14}$$

où $E_0 = \langle\overline{\Psi}_0|\hat{H}|\overline{\Psi}_0\rangle$ est l'énergie de l'itération courante, $g_i = 2\langle\overline{\Psi}_i|\hat{H}|\overline{\Psi}_0\rangle$ est le gradient de l'énergie par rapport aux N_p paramètres, $\overline{H}_{ij} = \langle\overline{\Psi}_i|\hat{H}|\overline{\Psi}_j\rangle$ est la matrice hamiltonienne dans la base formée par les N_p dérivées de la fonction d'onde, et $\overline{S}_{ij} = \langle\overline{\Psi}_i|\overline{\Psi}_j\rangle$ est la matrice de recouvrement de cette base. La minimisation (14) est équivalente à trouver le vecteur propre de plus basse valeur propre de l'équation aux valeurs propres généralisée à $(N_p + 1)$ dimensions suivante

$$\begin{pmatrix} E_0 & \mathbf{g}^{\mathrm{T}}/2 \\ \mathbf{g}/2 & \overline{\mathbf{H}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \Delta\mathbf{p} \end{pmatrix} = E_{\text{lin}} \begin{pmatrix} 1 & \mathbf{0}^{\mathrm{T}} \\ \mathbf{0} & \overline{\mathbf{S}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \Delta\mathbf{p} \end{pmatrix}. \tag{15}$$

Pour les paramètres de rotation des orbitales, cette méthode d'optimisation linéaire est connue en chimie quantique sous le nom de superinteraction de configuration ou théorème de Brillouin généralisé [32–35]. Elle peut aussi être vue comme un exemple des méthodes d'optimisation dites à hessien augmenté, qui consistent à approcher la fonction à optimiser comme une fraction rationnelle quadratique et qui sont connues comme étant très robustes pour optimiser les fonctions d'onde MCSCF ou les géométries moléculaires [36–45].

1.2.2 Mise en œuvre en Monte Carlo variationnel

Nightingale et Melik-Alaverdian [15] ont montré comment mettre en œuvre efficacement cette minimisation d'énergie sur un échantillon Monte Carlo de taille finie, ce qui n'est pas aussi évident que cela pourrait paraître. La procédure utilise un principe de zéro variance fort et peut être décrite comme suit. Si la fonction d'onde à l'itération courante et ses dérivées premières par rapport aux paramètres $\left\{|\overline{\Psi}_0\rangle, |\overline{\Psi}_1\rangle, \cdots, |\overline{\Psi}_{N_p}\rangle\right\}$ forment une base complète de l'espace de Hilbert considéré (ou, du moins, engendre un sous-espace invariant de l'hamiltonien $\hat{H}$), alors il existe des variations des paramètres optimales $\Delta\mathbf{p}$ telles que la fonction d'onde linéaire (11) soit un état propre exact de $\hat{H}$, et donc satisfasse l'équation de Schrödinger locale pour toute configuration des électrons $\mathbf{R}_k$

$$\langle\mathbf{R}_k|\ \hat{H}\left(|\overline{\Psi}_0\rangle + \sum_{j=1}^{N_p} \Delta p_j\, |\overline{\Psi}_j\rangle\right) = \langle\mathbf{R}_k|\ E_{\text{lin}}\left(|\overline{\Psi}_0\rangle + \sum_{j=1}^{N_p} \Delta p_j\, |\overline{\Psi}_j\rangle\right), \tag{16}$$

où les Δp_j sont *indépendants* de $\mathbf{R}_k$. En multipliant cette équation par $\overline{\Psi}_i(\mathbf{R}_k)/\overline{\Psi}_0(\mathbf{R}_k)^2$ (où $i = 0, 1, ..., N_p$) et en moyennant sur les M points $\mathbf{R}_k$ échantillonnés de $|\overline{\Psi}_0(\mathbf{R})|^2$, nous arrivons à la version stochastique suivante de l'équation aux valeurs propres généralisée (15)

$$\begin{pmatrix} {}^{M}E_0 & {}^{M}\mathbf{g}_R^{\mathrm{T}}/2 \\ {}^{M}\mathbf{g}_L/2 & {}^{M}\overline{\mathbf{H}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \Delta\mathbf{p} \end{pmatrix} = E_{\text{lin}} \begin{pmatrix} 1 & \mathbf{0}^{\mathrm{T}} \\ \mathbf{0} & {}^{M}\overline{\mathbf{S}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \Delta\mathbf{p} \end{pmatrix}, \tag{17}$$

dont le vecteur propre de plus basse valeur propre donne les variations des paramètres souhaitées $\Delta\mathbf{p}$ *indépendamment de l'échantillon*, c'est-à-dire avec une *variance nulle*. Dans l'équation (17),

${}^M E_0 = \langle E_{\rm L}(\mathbf{R})\rangle$ est la moyenne de l'énergie locale $E_{\rm L}(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{R}|\hat{H}|\Psi_0\rangle/\Psi_0(\mathbf{R})$ (l'indice ^{M} indique la dépendance par rapport à l'échantillon et $\langle ...\rangle$ signifie une valeur moyenne sur l'échantillon de M points $\mathbf{R}_k$), ${}^M\mathbf{g}_L$ et ${}^M\mathbf{g}_R$ sont deux estimations du gradient de l'énergie

$$ {}^M g_{L,i} = 2\left\langle \frac{\overline{\Psi}_i(\mathbf{R})}{\overline{\Psi}_0(\mathbf{R})} \frac{\langle \mathbf{R}|\hat{H}|\overline{\Psi}_0\rangle}{\overline{\Psi}_0(\mathbf{R})} \right\rangle = 2\left[\left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{\rm L}(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_{\rm L}(\mathbf{R})\rangle \right], \tag{18} $$

où $\overline{\Psi}_i(\mathbf{R})/\overline{\Psi}_0(\mathbf{R}) = \Psi_i(\mathbf{R})/\Psi_0(\mathbf{R}) - \langle \Psi_i(\mathbf{R})/\Psi_0(\mathbf{R})\rangle$ a été utilisé, et

$$ {}^M g_{R,j} = 2\left\langle \frac{\langle \mathbf{R}|\hat{H}|\overline{\Psi}_j\rangle}{\overline{\Psi}_0(\mathbf{R})} \right\rangle = 2\left[\left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{\rm L}(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_{\rm L}(\mathbf{R})\rangle + \langle E_{{\rm L},j}(\mathbf{R})\rangle \right], \tag{19} $$

où $E_{{\rm L},j}(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{R}|\hat{H}|\Psi_j\rangle/\Psi_0(\mathbf{R}) - [\Psi_j(\mathbf{R})/\Psi_0(\mathbf{R})]\, E_{\rm L}(\mathbf{R})$ est la dérivée de l'énergie locale par rapport au paramètre p_j (qui s'annule dans la limite d'un échantillon de taille infinie), ${}^M\overline{\mathbf{H}}$ est l'estimation *non symétrique* suivante de la matrice hamiltonienne

$$ \begin{aligned} {}^M\overline{H}_{ij} &= \left\langle \frac{\overline{\Psi}_i(\mathbf{R})}{\overline{\Psi}_0(\mathbf{R})} \frac{\langle \mathbf{R}|\hat{H}|\overline{\Psi}_j\rangle}{\overline{\Psi}_0(\mathbf{R})} \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{\rm L}(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{\rm L}(\mathbf{R}) \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{\rm L}(\mathbf{R}) \right\rangle + \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_{\rm L}(\mathbf{R})\rangle \\ &\quad + \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{{\rm L},j}(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_{{\rm L},j}(\mathbf{R})\rangle\,, \end{aligned} \tag{20} $$

et ${}^M\overline{\mathbf{S}}$ est la matrice de recouvrement estimée par

$$ {}^M\overline{S}_{ij} = \left\langle \frac{\overline{\Psi}_i(\mathbf{R})}{\overline{\Psi}_0(\mathbf{R})} \frac{\overline{\Psi}_j(\mathbf{R})}{\overline{\Psi}_0(\mathbf{R})} \right\rangle = \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle. \tag{21} $$

En pratique, pour des problèmes non triviaux, la base $\left\{|\overline{\Psi}_0\rangle, |\overline{\Psi}_1\rangle, \cdots, |\overline{\Psi}_{N_p}\rangle\right\}$ n'est jamais complète, et en conséquence résoudre l'équation (17) donne en fait un vecteur propre ${}^M\mathbf{\Delta p}$ et une valeur propre associée ${}^M E_{\rm lin}$ qui dépendent de l'échantillon. Cependant, ce vecteur propre et cette valeur propre ne sont pas ceux que l'on obtiendrait en minimisant naïvement l'énergie de l'échantillon Monte Carlo

$$ {}^M E_{\rm lin} \neq \min_{\mathbf{\Delta p}} \frac{\begin{pmatrix} 1 & \mathbf{\Delta p}^{\rm T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} {}^M E_0 & {}^M\mathbf{g}_R^{\rm T}/2 \\ {}^M\mathbf{g}_L/2 & {}^M\overline{\mathbf{H}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{\Delta p} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} 1 & \mathbf{\Delta p}^{\rm T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \mathbf{0}^{\rm T} \\ \mathbf{0} & {}^M\overline{\mathbf{S}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{\Delta p} \end{pmatrix}}, \tag{22} $$

qui conduirait à une équation aux valeurs propres généralisée similaire à l'équation (17) mais avec des analogues symétriques des gradients de l'énergie ${}^M\mathbf{g}_L$ et ${}^M\mathbf{g}_R$, et de la matrice hamiltonienne ${}^M\overline{\mathbf{H}}$. En fait, résoudre l'équation (17) donne des variations des paramètres avec des fluctuations statistiques de 1 à 2 ordres de grandeur plus petites que les fluctuations obtenues avec l'équation aux valeurs propres symétrisée résultante de la minimisation (22). Ce n'est uniquement dans la limite d'un échantillon de taille infinie $M \to \infty$ que l'équation aux valeurs propres généralisée (17) et la minimisation (22) deviennent équivalentes.

La méthode d'optimisation linéaire a aussi été généralisée pour minimiser une combinaison linéaire de l'énergie et de la variance de l'énergie [JT17]. En effet, ajouter une petite fraction de

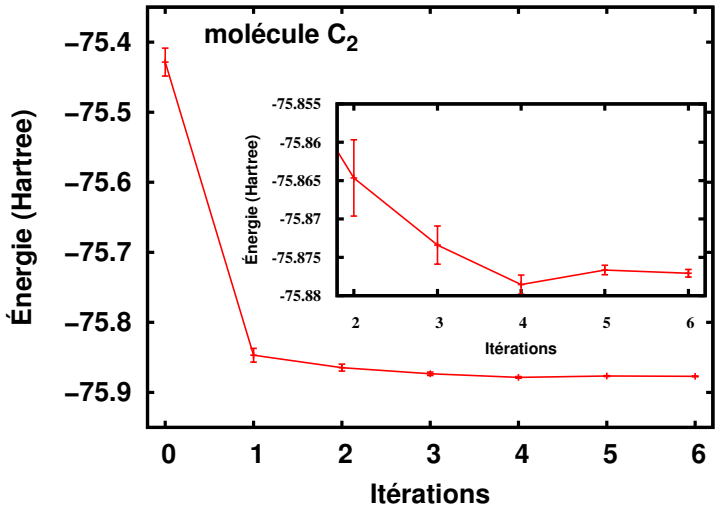

FIGURE 1: Convergence de l'énergie totale VMC pour la molécule C_2 lors de l'optimisation simultanée de 24 paramètres du facteur de Jastrow, 49 coefficients CSF et 64 paramètres orbitalaires pour une fonction d'onde Jastrow-Slater CAS(8,7) avec la base Slater de Koga *et al.* [46]. L'incertitude statistique sur l'énergie est initialement de 0.02 hartree et est diminuée par un facteur 2 à chaque itération jusqu'à 0.5 mhartree. L'insert est un élargissement des 5 dernières itérations. Voir [JT14] pour plus de détails.

la variance de l'énergie à la fonction à minimiser permet souvent de diminuer significativement la variance en sacrifiant presque rien sur l'énergie [22]. Par ailleurs, la variance de l'énergie peut être plus sensible à certains paramètres que l'énergie. Dans certains cas, lorsque les paramètres initiaux sont très mauvais ou lorsque l'échantillon Monte Carlo est trop petit, il est nécessaire de stabiliser l'optimisation. Pour cela, on ajoute une constante positive a à la diagonale de la matrice hamiltonienne, c'est-à-dire $\overline{\mathbf{H}} \to \overline{\mathbf{H}} + a\mathbf{I}$ où $\mathbf{I}$ est la matrice identité. La valeur de a est ajustée automatiquement au cours de l'optimisation.

1.3 Tests et applications

La méthode d'optimisation linéaire a été implémentée dans le logiciel CHAMP [4]. Nous illustrons ici la performance de cette méthode sur la molécule C_2 à la distance internucléaire d'équilibre et dans son état fondamental. Ce système nécessite une traitement multiconfigurationnel à cause de quasi-dégénérescences dans ses états de valence.

La figure 1 montre la convergence de l'énergie totale VMC lors de l'optimisation simultanée de 24 paramètres du facteur de Jastrow, 49 coefficients CSF et 64 paramètres orbitalaires pour une fonction d'onde Jastrow-Slater CAS(8,7). Une fonction d'onde CAS(n,m) comprend tous les déterminants de Slater qui peuvent être générés en distribuant n électrons de valence dans m orbitales de valence. Dans la fonction d'onde initiale, les paramètres du facteur de Jastrow sont pris égaux à 0 (à l'exception de ceux imposant les conditions de *cusp*), et les coefficients des CSF et des orbitales sont ceux obtenus par un calcul MCSCF préliminaire. L'énergie est convergée à 1 mhartree près en 4 ou 5 itérations. Dans cet exemple, les exposants des fonctions de base n'ont pas été optimisés, mais leur optimisation est également possible et conduit à une convergence similaire, bien qu'un peu moins stable [JT17].

La capacité à optimiser tous les paramètres des fonctions d'onde donne la possibilité d'une amélioration systématique en QMC. La figure 2 montre ainsi l'amélioration systématique de l'énergie en VMC quand on augmente le nombre de déterminants de Slater. Bien que les fonctions d'onde aient été optimisées qu'au niveau VMC, il y a également une décroissance monotone de l'énergie DMC ce qui montre que la surface nodale des fonctions d'onde est améliorée systé-

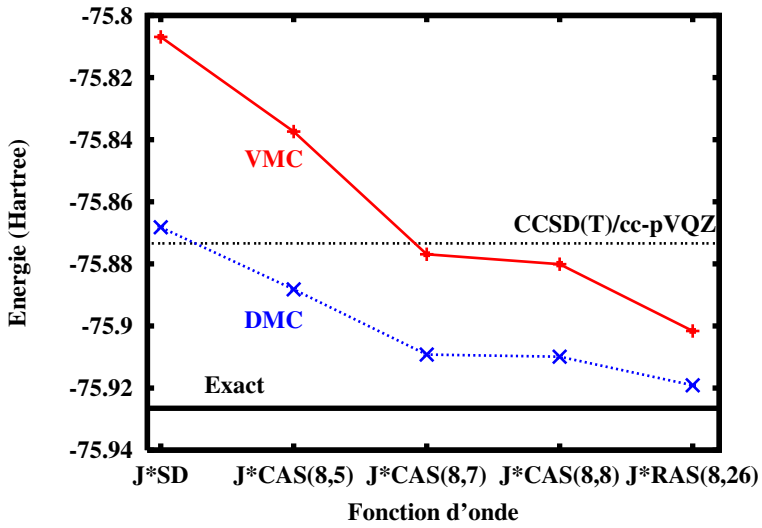

FIGURE 2: Amélioration systématique de l'énergie totale en VMC et en DMC pour la molécule C_2 pour une série de fonctions d'onde Jastrow-Slater à un seul déterminant (SD) et à plusieurs déterminants CAS(8,5), CAS(8,7), CAS(8,8) et RAS(8,26), avec la base Slater de Koga *et al.* [46]. Pour comparaison, l'énergie d'un calcul CCSD(T) avec la base cc-pVQZ est indiquée. Voir [JT14] pour plus de détails.

matiquement. Ceci n'était généralement pas le cas lorsqu'il n'était pas possible de réoptimiser la partie déterminantale des fonctions d'onde en QMC.

La figure 3 montre les erreurs sur les énergies de dissociation des molécules diatomiques homonucléaires de la deuxième ligne du tableau périodique obtenues avec des fonctions d'onde Jastrow-Slater complètement optimisées en VMC (paramètres du facteur de Jastrow, coefficients des CSF et des orbitales, et exposants des fonctions de base). Nous comparons les résultats obtenus avec une fonction d'onde à un seul déterminant et avec une fonction d'onde CAS incluant toute la couche de valence (FVCAS). Les fonctions d'onde Jastrow-FVCAS permettent d'atteindre en DMC une précision approchant la précision chimique (1 kcal/mol $\approx$ 0.04 eV), l'erreur la plus grande étant d'environ 0.1 eV pour N_2. Notons que l'utilisation de fonctions d'onde multidéterminantales est nécessaire pour atteindre cette précision. L'erreur des nœuds fixés avec un seul déterminant peut être aussi grande que 0.8 eV pour C_2.

Bien sûr, nous pouvons également utiliser la méthode d'optimisation linéaire pour différentes géométries moléculaires. C'est ainsi que nous avons calculé la courbe de dissociation de la molécule C_2 et mis en évidence pour la première fois le phénomène de brisure de la symétrie de spin à la dissociation en DMC quand on utilise une fonction d'onde à un seul déterminant [JT17]. Enfin, nous avons aussi démontré l'efficacité de la méthode d'optimisation linéaire dans le cas de l'utilisation de pseudopotentiels [JT15].

Avec John Lawson, Charles Bauschlicher, Claudia Filippi et Cyrus Umrigar, nous avons appliqué la méthode d'optimisation linéaire pour calculer l'énergie d'adsorption de deux molécules de NO_2 sur un modèle de fragment d'une paroi d'un nanotube de carbone, afin de tenter d'expliquer la forte augmentation de la conductivité d'un nanotube de carbone en présence de NO_2 observée expérimentalement [JT18]. Alors que les calculs B3LYP donnaient une énergie d'adsorption quasi nulle, les calculs QMC ont mis en évidence une interaction significative ($\lesssim$ 10 kcal/mol) mais pas suffisante pour confirmer l'hypothèse d'un transfert de charge.

Pour les plus gros systèmes, l'optimisation des orbitales en QMC n'est pas toujours possible, et il convient alors de bien choisir les orbitales donnant une erreur des nœuds fixés en DMC la plus faible possible. Avec Peter Reinhardt, Roland Assaraf, Cyrus Umrigar et Philip Hoggan, nous avons montré que, dans le cas d'anneaux d'hydrogènes présentant des instabilités Hartree-

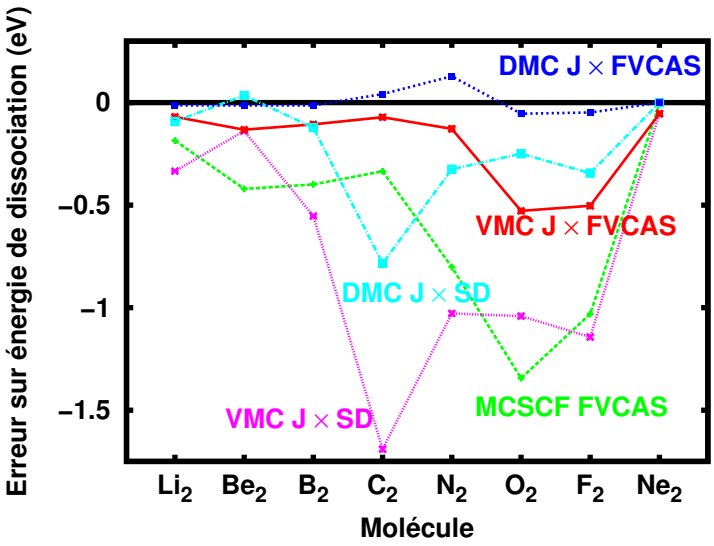

FIGURE 3: Erreurs sur les énergies de dissociation (sans énergies de point zéro) des molécules diatomiques homonucléaires de la deuxième ligne du tableau périodique, obtenues en MCSCF, et en VMC et DMC utilisant des fonctions d'onde Jastrow-Slater à un seul déterminant (SD) et à plusieurs déterminants (FVCAS) avec la base Slater CVB1 [47]. Voir [JT17] pour plus de détails.

Fock (HF) singulets, il est préférable de choisir les orbitales correspondant à la solution HF sans brisure de symétrie [JT33].

2 Calcul d'états excités

La plupart des calculs QMC d'états excités sont limités à la détermination de l'état de plus basse énergie d'une symétrie donnée (voir par exemple [48–50, 23, 51, 52]). Dans ce cas, il suffit en VMC d'optimiser une fonction d'onde d'essai de la symétrie souhaitée, et en DMC d'utiliser cette fonction d'onde dont les nœuds fixés empêchent l'effondrement sur un état plus bas de symétrie différente. La véritable difficulté concerne le calcul de plusieurs états de même symétrie, même si quelques approches ont été développées pour cela [53, 15, 19, 54–58]. Pour les systèmes moléculaires, Filippi et collaborateurs ont ainsi proposé une approche à « état moyen » (*state-average*) qui consiste à optimiser les paramètres des fonctions d'onde de deux états de même symétrie en minimisant une moyenne pondérée des énergies des deux états, le même facteur de Jastrow et les mêmes orbitales étant utilisés pour les deux états. Avec Paul Zimmerman, Zhiyong Zhang, Charles Musgrave et Cyrus Umrigar, j'ai proposé une approche à « état spécifique » (*state-specific*) permettant d'optimiser en VMC tous les paramètres de la fonction d'onde d'un état qui n'est pas le plus bas dans sa classe de symétrie [JT20]. Nous avons montré pour la molécule CH_2 que cette approche permet d'obtenir des énergies d'excitations très précises. Par ailleurs, avec Michel Caffarel, Peter Reinhardt, Philip Hoggan et Cyrus Umrigar, j'ai étudié l'impact de la forme des fonctions d'onde utilisées et du type de paramètres optimisés sur la précision du calcul de l'énergie d'excitation singulet $n \to \pi^*$ dans le groupement CO de la molécule d'acroléine [JT32].

2.1 Molécule CH_2

Le méthylène (CH_2) sert souvent de système test pour les méthodes de calcul de structure électronique en raison de sa petite taille mais de la difficulté à décrire avec précision ses états excités [59–66]. En effet, cette molécule de symétrie C_{2v} a un état fondamental ($1\,^3B_2$) et

TABLEAU 1: Énergies d'excitation adiabatiques (en eV) pour les trois premiers états excités de CH_2, calculées en MCSCF, et VMC et DMC utilisant des fonctions d'onde Jastrow-Slater CAS(6,6) avec la base Slater VB1 [47]. Pour chaque état, les géométries moléculaires sont celles données par Sherrill *et al.* [64]. Les incertitudes statistiques sont indiquées entre parenthèses. Pour comparaison, des résultats FCI avec une base gaussienne de type « triple zêta polarisée » et les valeurs provenant des données expérimentales sont aussi donnés. Voir [JT20] pour plus de détails.

	$E(1\,^1\mathrm{A}_1) - E(1\,^3\mathrm{B}_2)$	$E(1\,^1\mathrm{B}_2) - E(1\,^3\mathrm{B}_2)$	$E(2\,^1\mathrm{A}_1) - E(1\,^3\mathrm{B}_2)$
MCSCF	0.474	1.858	3.141
VMC	0.430(8)	1.460(8)	2.550(8)
DMC	0.406(4)	1.416(4)	2.524(4)
FCI	0.482[a]	1.542[a]	2.674[a]
Expérience	0.406[b]	1.415[c]	

[a] Réf. [64], [b] Réf. [61], [c] Réf. [62, 67]

un deuxième état excité ($1\,^1\mathrm{B}_2$) qui peuvent être bien décrits par un seul CSF avec la configuration $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)(1b_2)$, mais son premier état excité ($1\,^1\mathrm{A}_1$) et son troisième état excité ($2\,^1\mathrm{A}_1$) sont des états multiconfigurationnels avec un mélange des configurations $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2$ et $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(1b_2)^2$, et sont donc plus difficiles à calculer.

Nous employons des fonctions d'onde Jastrow-Slater à plusieurs déterminants de type CAS pour chaque état. Nous utilisons la méthode d'optimisation linéaire pour optimiser les paramètres du facteur de Jastrow, les coefficients des CSF et des orbitales. Pour l'état fondamental $1\,^3\mathrm{B}_2$ et pour les états excités $1\,^1\mathrm{A}_1$ and $1\,^1\mathrm{B}_2$, qui sont les états les plus bas dans leurs représentations irréductibles, l'énergie VMC est minimisée en appliquant la procédure décrite précédemment dans la section 1, c'est-à-dire en résolvant l'équation aux valeurs propres généralisée (17) et en sélectionnant le vecteur propre $\Delta\mathbf{p}$ correspondant à la plus basse valeur propre. Pour l'état excité $2\,^1\mathrm{A}_1$, qui n'est pas l'état le plus bas dans sa représentation irréductible, nous sélectionnons le vecteur propre $\Delta\mathbf{p}$ correspondant à la deuxième valeur propre la plus basse. Ceci correspond à cibler un point selle dans l'espace des paramètres au lieu d'un minimum. L'optimisation de l'état $2\,^1\mathrm{A}_1$ est moins stable que celles des autres états. En particulier, on peut rencontrer le problème d'« échange d'états » (*root flipping*), c'est-à-dire que la valeur propre de l'état optimisé $2\,^1\mathrm{A}_1$ devient plus basse que la valeur propre de l'état $1\,^1\mathrm{A}_1$ non optimisé, et le deuxième vecteur propre $\Delta\mathbf{p}$ ne correspond plus à l'état souhaité. Cependant, si nous optimisons d'abord les paramètres du facteur de Jastrow et les orbitales pour l'état $1\,^1\mathrm{A}_1$, et utilisons ceux-ci comme paramètres initiaux pour optimiser l'état $2\,^1\mathrm{A}_1$, alors l'optimisation converge correctement. Grâce à cette approche *state-specific* (par opposition à l'approche *state-average*), nous pouvons donc optimiser tous les paramètres des fonctions d'onde, *séparément pour chaque état*. Notons cependant que, pour des cas plus compliqués où les orbitales des deux états sont très différentes, il est probable que cette approche *state-specific* ne marche pas et que l'on ne puisse pas éviter une approche *state-average*.

Le tableau 1 présente les trois énergies d'excitation adiabatiques calculées en MCSCF, VMC et DMC avec des fonctions d'onde CAS(6,6). Pour les deux premiers états excités, les résultats DMC sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux, alors qu'une approche d'interaction de configuration complète (FCI) en base gaussienne de type « triple zêta polarisée » surestime les énergies d'excitations de l'ordre de 0.1 eV. Il a été proposé que l'état excité $2\,^1\mathrm{A}_1$ joue un rôle important dans les réactions impliquant le méthylène, mais aucun résultat expérimental est disponible. Le résultat DMC constitue notre meilleure estimation pour l'énergie d'excitation adiabatique de cet état, 2.524(4) eV, ce qui est 0.15 eV plus petit que l'énergie prédite par FCI.

TABLEAU 2: Énergie d'excitation verticale ΔE (en eV) pour la transition singulet $n \to \pi^*$ du groupement CO dans la molécule d'acroléine à la géométrie expérimentale calculée en DMC utilisant des fonctions d'onde Jastrow-Slater CAS avec la base Slater VB1 [47]. La listes des paramètres optimisés en VMC est indiquée entre crochets : paramètres du Jastrow (J), coefficients des CSF (c) et coefficients des orbitales (o). Voir [JT32] pour plus de détails.

	ΔE
DMC JCAS(2,2) [J]	4.06(2)
DMC JCAS(2,2) [J+c+o]	3.83(1)
DMC JCAS(6,5) [J]	3.88(2)
DMC JCAS(6,5) [J+c+o]	3.86(1)

Nous aussi montré que les énergies d'excitations DMC restent aussi précises si on utilise des pseudopotentiels [JT20].

2.2 Molécule d'acroléine

Suivant l'étude de Bouabça *et al.* [52], nous considérons la transition électronique verticale dans la molécule d'acroléine, CH_2=CH-CHO (groupe de symétrie C_s), de l'état fondamental singulet de spin A' au premier état excité singulet A". Cette transition correspond à l'excitation d'un électron de la paire libre (n) de l'atome d'oxygène à l'orbitale antiliante π^* du groupement CO. On utilise la géométrie expérimentale *s-trans* [68]. Rappelons que l'acroléine est le membre le plus simple de la famille des aldéhydes insaturés dont la photochimie est de grand intérêt.

Notre objectif principal est de déterminer la forme de la fonction d'onde à utiliser et les paramètres à optimiser pour obtenir une énergie d'excitation précise en DMC. Nous avons effectué des calculs QMC « tout électron » avec plusieurs fonctions d'onde Jastrow-Slater et plusieurs niveaux d'optimisation des paramètres. Il s'agit d'un système de taille importante pour le QMC et les calculs ont dû être effectués sur un supercalculateur BlueGene en utilisant environ 2000 processeurs en parallèle. Le tableau 2 donne une partie des résultats. Notre meilleure estimation de l'énergie d'excitation verticale est 3.86(1) eV, obtenue en DMC avec une fonction d'onde Jastrow-Slater CAS(6,5) pour laquelle les paramètres du facteur de Jastrow et les coefficients des CSF et des orbitales ont été optimisés en VMC. En fait, pour une fonction d'onde de type CAS(6,5), utiliser les coefficients des CSF et des orbitales obtenus dans un calcul MCSCF préliminaire et ne pas les réoptimiser en présence du facteur de Jastrow, donne une énergie d'excitation de 3.88(2) eV, identique dans les barres d'erreur. La situation est différente pour une fonction d'onde moins flexible de type CAS(2,2). Dans ce cas, ne pas réoptimiser les coefficients des CSF et des orbitales en VMC conduit à une énergie d'excitation DMC fortement surestimée, 4.06(2) eV, alors que la fonction d'onde complètement réoptimisée donne une énergie d'excitation, 3.83(1) eV, plus proche de la meilleure estimation. Ceci semble indiquer que le facteur de Jastrow inclut des effets de corrélation importants qui sont présents dans le développement CAS(6,5) mais pas dans CAS(2,2). Ce résultat suggère qu'il est possible d'obtenir des énergies d'excitation avec une précision raisonnable en utilisant un petit développement en déterminants de Slater à condition qu'il soit complètement réoptimisé en VMC. Si la généralité de ces résultats était confirmée, ce serait particulièrement intéressant pour les systèmes de plus grandes tailles pour lesquels utiliser une fonction d'onde CAS avec un grand espace actif est impossible.

3 Nouvelles formes de fonctions d'onde

La disponibilité récente d'une méthode d'optimisation efficace des fonctions d'onde en QMC rend possible l'exploration de nouvelles formes de fonctions d'onde. Le facteur de Jastrow décrit la majeure partie de la corrélation électronique dynamique, mais pour les systèmes présentant de forts effets de corrélation statique il convient de le compléter par un développement de type CAS. Ces développements CAS incluent un grand nombre de déterminants de Slater qui a tendance à croître exponentiellement avec la taille du système et ne sont donc pas applicables aux grands systèmes. Au contraire, les fonctions d'onde basées sur un schéma d'appariement des électrons consistent un moyen plus compact pour décrire la corrélation statique. Plusieurs types de fonctions d'onde d'appariement ont récemment été testées avec succès en QMC : puissance de géminale antisymétrisée (AGP) [18, 20, 69], pfaffiens [70, 71] et *valence bond* généralisé (GVB) [72]. Avec Benoît Braïda, Michel Caffarel et Cyrus Umrigar, nous avons testé l'utilisation de fonctions d'onde *valence bond* (VB) basées sur des orbitales actives strictement localisées sur un seul atome [JT28]. Complétées par un facteur de Jastrow, ces fonctions d'onde ont le potentiel d'être à la fois compactes et précises, et de permettre une interprétation simple de la structure électronique.

Dans un autre registre, avec Frank Petruzielo et Cyrus Umrigar, nous avons exploré l'utilisation d'une nouvelle forme de fonction de base, nommée Gauss-Slater, qui est bien adaptée pour les calculs avec pseudopotentiels [JT21, JT26, JT34].

3.1 Fonctions d'onde Jastrow-Valence-Bond

S'inspirant de l'approche VB dite du champ autocohérent (VBSCF) [28] (pour une revue de la théorie VB, voir [73–75]), nous proposons la fonction d'onde Jastrow-VBSCF (J-VBSCF) suivante

$$|\Psi_{\text{J-VBSCF}}\rangle = \hat{J} e^{\hat{\kappa}} \sum_I c_I |\Phi_I\rangle, \tag{23}$$

où, comme dans l'équation (1), $\hat{J}$ est un facteur de Jastrow et $e^{\hat{\kappa}}$ est un opérateur de rotation des orbitales, et $|\Phi_I\rangle$ sont des *structures VB* de la forme (sans prendre en compte la normalisation)

$$|\Phi_I\rangle = \prod_p^{\text{inactives}} \hat{a}^\dagger_{p\uparrow}\hat{a}^\dagger_{p\downarrow} \prod_{(ij)}^{\substack{\text{paires} \\ \text{d'actives}}} \left(\hat{a}^\dagger_{i\uparrow}\hat{a}^\dagger_{j\downarrow} - \hat{a}^\dagger_{i\downarrow}\hat{a}^\dagger_{j\uparrow}\right) \prod_q^{\substack{\text{actives} \\ \text{non appariées}}} \hat{a}^\dagger_{q\uparrow}|\text{vac}\rangle, \tag{24}$$

où $\hat{a}^\dagger_{k\sigma}$ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) est un opérateur de création d'une spin-orbitale et $|\text{vac}\rangle$ est le vide. Les structures VB sont composées d'orbitales inactives p (toujours doublement occupées), de paires d'orbitales (ij) couplées en singulet de spin (i peut être égal à j), et éventuellement d'orbitales actives restantes q qui sont occupées par un seul électron de spin $\uparrow$. Les orbitales inactives peuvent être soit localisées (c'est-à-dire développées sur les fonctions de base centrées sur un seul atome) soit délocalisées sur toute la molécule. Les orbitales actives sont toujours localisées sur un seul atome, et peuvent être identifiées à des orbitales atomiques de valence. Chaque structure VB correspond alors clairement à une structure de Lewis, chaque paire d'orbitales couplées représentant une liaison ou une paire libre. Plusieurs structures VB sont générées en considérant les configurations orbitalaires et les appariements d'orbitales qui sont chimiquement pertinents. On peut alors par exemple distinguer les contributions covalente et ionique à chaque liaison. En pratique, chaque structure VB est développée en déterminants de Slater, et les paramètres du facteur de Jastrow, les coefficients des structures et des orbitales, et les exposants des fonctions de base sont optimisés en VMC par la méthode d'optimisation linéaire. Les fonctions d'onde VB initiales sont générées par le logiciel XMVB [76], qui a été interfacé avec CHAMP.

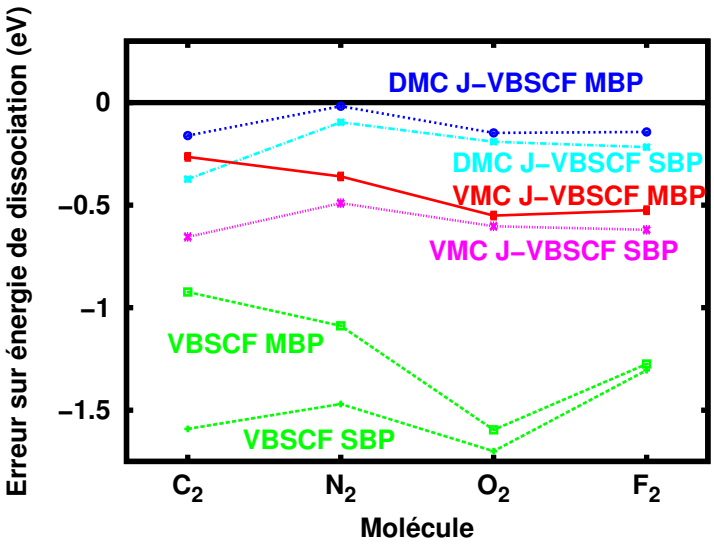

FIGURE 4: Erreurs sur les énergies de dissociation (sans énergies de point zéro) des molécules C_2, N_2, O_2 et F_2, obtenues en VBSCF, et en VMC et DMC utilisant des fonctions d'onde Jastrow-VBSCF avec un seul schéma de liaison (SBP) ou plusieurs schémas de liaisons (MBP). La base Slater CVB1 [47] est utilisée. Voir [JT28] pour plus de détails.

Prenons l'exemple simple de la molécule Li_2. Un fonction d'onde VBSCF typique est

$$|\Psi_{\rm VBSCF}\rangle = c_1|\Phi_{\rm cov}\rangle + c_2|\Phi_{\rm ionA}\rangle + c_3|\Phi_{\rm ionB}\rangle, \tag{25}$$

avec une structure VB covalente obtenue par appariement de l'orbitale $2s$ du premier Li (A) avec l'orbitale $2s$ du second Li (B)

$$|\Phi_{\rm cov}\rangle \;=\; \hat{a}^\dagger_{1s_A\uparrow}\hat{a}^\dagger_{1s_A\downarrow}\hat{a}^\dagger_{1s_B\uparrow}\hat{a}^\dagger_{1s_B\downarrow}\left(\hat{a}^\dagger_{2s_A\uparrow}\hat{a}^\dagger_{2s_B\downarrow} - \hat{a}^\dagger_{2s_A\downarrow}\hat{a}^\dagger_{2s_B\uparrow}\right)|{\rm vac}\rangle, \tag{26}$$

et deux structures VB ioniques obtenues par appariement de l'orbitale $2s_A$ avec elle-même,

$$|\Phi_{\rm ionA}\rangle \;=\; \hat{a}^\dagger_{1s_A\uparrow}\hat{a}^\dagger_{1s_A\downarrow}\hat{a}^\dagger_{1s_B\uparrow}\hat{a}^\dagger_{1s_B\downarrow}\hat{a}^\dagger_{2s_A\uparrow}\hat{a}^\dagger_{2s_A\downarrow}|{\rm vac}\rangle, \tag{27}$$

ou, symétriquement, par appariement de l'orbitale $2s_B$ avec elle-même,

$$|\Phi_{\rm ionB}\rangle \;=\; \hat{a}^\dagger_{1s_A\uparrow}\hat{a}^\dagger_{1s_A\downarrow}\hat{a}^\dagger_{1s_B\uparrow}\hat{a}^\dagger_{1s_B\downarrow}\hat{a}^\dagger_{2s_B\uparrow}\hat{a}^\dagger_{2s_B\downarrow}|{\rm vac}\rangle, \tag{28}$$

les orbitales de cœur inactives $1s_A$ et $1s_B$ restant toujours doublement occupées. Ces trois structures VB correspondent respectivement aux trois structures de Lewis : Li—Li, $^-$Li Li$^+$ et $^+$Li Li$^-$. Dans ce cas simple, la fonction d'onde VBSCF correspond essentiellement à un fonction d'onde CAS(2,2) avec les deux électrons de valence distribués dans les 2 orbitales moléculaires σ_g liante et σ_u antiliante. Dans des cas moins triviaux, les structures VB retenues ne correspondent qu'à un sous-espace d'un CAS. Cependant, si la sélection des structures VB est faite correctement, alors une précision similaire à celle d'une fonction d'onde CAS peut être obtenue. Les fonctions d'onde VB constituent ainsi une façon intelligente de tronquer une fonction d'onde CAS en éliminant d'emblée les structures covalentes et (multi-)ioniques chimiquement improbables.

La figure 4 montre les erreurs sur les énergies de dissociation des molécules C_2, N_2, O_2 et F_2, obtenues avec des fonctions d'onde Jastrow-VBSCF complètement optimisées (paramètres du facteur de Jastrow, coefficients des structures et des orbitales, et exposants des fonctions de base). Nous comparons les résultats obtenus en incluant les structures VB covalentes et ioniques

TABLEAU 3: Énergie VMC, écart type de l'énergie locale en VMC, et énergie DMC (en hartree) pour la molécule de naphtalène $C_{10}H_8$ en utilisant une fonction d'onde Jastrow-Slater à un seul déterminant, les pseudopotentiels BFD [77] et deux bases de type « double zêta ». Pour chaque base, chaque orbitale est représentée par une contraction fixée de fonctions gaussiennes, et une fonction primitive laissée libre. Pour la première base, la fonction primitive est une gaussienne. Pour la deuxième base, la fonction primitive est une fonction Gauss-Slater. Tous les paramètres de la fonction d'onde, y compris les exposants des fonctions primitives, sont optimisés en VMC. Voir [JT21] pour plus de détails.

Type de base	Énergie VMC	Écart type VMC	Énergie DMC
Gaussienne	-61.5273(4)	0.938(1)	-61.6518(5)
Gauss-Slater	-61.5438(4)	0.927(2)	-61.6634(5)

correspondant à un seul schéma de liaison (SBP pour *single bonding pattern*) avec ceux obtenus en incluant plus de structures VB correspondant à d'autres schémas de liaison (MBP pour *multiple bonding pattern*), c'est-à-dire essentiellement d'autres formes mésomères. Avec un seul schéma de liaison, les énergies de dissociation sont déjà relativement précises en DMC pour N_2, O_2 et F_2, l'erreur maximale étant de 0.2 eV, mais le cas de la molécule C_2 présentant de forts effets de corrélation statique est plus difficile avec une erreur proche de 0.4 eV. Avec plusieurs schémas de liaison, correspondant essentiellement à 2 ou 3 formes mésomères suivant les molécules, la molécule C_2 est mieux décrite, et l'erreur maximale en DMC pour les quatre molécules est d'environ 0.15 eV. Ces résultats montrent donc qu'il possible de concevoir des fonctions d'onde compactes qui arrivent à une précision voisine de celle obtenue avec des fonctions d'onde de type CAS incluant beaucoup plus de déterminants de Slater.

Nous avons aussi testé l'utilisation de fonctions d'onde VB plus flexibles avec « orbitales respirantes » (BOVB) mais elles conduisent à une amélioration modeste en QMC, et en raison de l'augmentation de l'effort de calcul, elles apparaissent peu avantageuses [JT28].

3.2 Fonctions de base Gauss-Slater

Pour les calculs avec des pseudopotentiels qui ne divergent pas aux positions des noyaux, la fonction d'onde n'a plus de *cusp* électron-noyau, et les fonctions de base gaussiennes ont une forme bien adaptée proche des noyaux. Par contre, loin des noyaux, les fonctions de Slater sont mieux adaptées puisqu'elles décrivent correctement la décroissance exponentielle de la fonction d'onde. Pour réconcilier ces deux situations, nous avons introduit les fonctions de base Gauss-Slater [JT21]

$$\chi_{nlm}(\mathbf{r},\zeta) = N_n(\zeta)\; r^{n-1} e^{-\frac{(\zeta r)^2}{1+\zeta r}}\; S_{l,m}(\theta,\phi), \tag{29}$$

où $N_n(\zeta)$ est une constante de normalisation radiale et $S_{l,m}(\theta,\phi)$ sont les harmoniques sphériques réelles et normalisées. Pour $r \ll 1$, la fonction Gauss-Slater a la forme d'une fonction gaussienne,

$$\chi_{nlm}(\mathbf{r},\zeta) \approx N_n(\zeta)\; r^{n-1} e^{-(\zeta r)^2}\; S_{l,m}(\theta,\phi), \tag{30}$$

et pour $r \gg 1$ elle a la forme d'une fonction de Slater,

$$\chi_{nlm}(\mathbf{r},\zeta) \approx N_n(\zeta)\; r^{n-1} e^{-\zeta r}\; S_{l,m}(\theta,\phi). \tag{31}$$

Ces fonctions Gauss-Slater sont particulièrement intéressantes en QMC puisqu'elles donnent une vitesse de dérive $\nabla\Psi(\mathbf{R})/\Psi(\mathbf{R})$ et une énergie locale $H\Psi(\mathbf{R})/\Psi(\mathbf{R})$ ayant un comportement correct à longue distance, alors que ces quantités divergent avec des fonctions gaussiennes.

Le tableau 3 donne l'énergie VMC, l'écart type de l'énergie locale en VMC, et l'énergie DMC pour la molécule de naphtalène $C_{10}H_8$ en utilisant une fonction d'onde Jastrow-Slater à un seul

déterminant et les pseudopotentiels BFD [77]. Deux types de bases sont comparées. La base Gauss-Slater permet d'obtenir des énergies VMC et DMC plus basses que la base gaussienne. La base Gauss-Slater réduit aussi un peu les fluctuations statistiques comme le montre la diminution de l'écart type de l'énergie locale.

Nous avons optimisé des bases Gauss-Slater pour les éléments H à Ar, et démontré la qualité de ces bases pour les calculs QMC d'énergies d'atomisation [JT26, JT34].

4 Calcul d'observables

Contrairement à l'énergie totale, le calcul en QMC d'observables (qui ne commutent pas avec l'hamiltonien) ne bénéficie pas d'un principe de « zéro variance », c'est-à-dire que la variance de l'estimateur statistique habituel d'une observable ne s'annule généralement pas dans la limite où la fonction d'onde est exacte. Parfois, la variance peut même être infinie, comme dans le cas des forces électroniques sur les noyaux. En conséquence, les calculs d'observables sont souvent entachés de grandes incertitudes statistiques et sont donc inefficaces. Cependant, il y a une dizaine d'années, Assaraf et Caffarel [78–80] ont montré comment construire des estimateurs améliorés d'observables satisfaisants un principe de zéro variance et qui, appliqués au calcul des forces, réduisent l'incertitude statistique par plusieurs ordres de grandeur. Sur le même principe, avec Roland Assaraf et Cyrus Umrigar, nous avons construit des estimateurs améliorés pour calculer la densité de paires moyennée sphériquement et sur tout le système [JT16], une quantité jouant un rôle important pour la description qualitative et quantitative des systèmes électroniques.

4.1 Principe des estimateurs améliorés

L'énergie locale $E_L(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{R}|\hat{H}|\Psi\rangle/\Psi(\mathbf{R})$ satisfait un principe de zéro variance et zéro biais dans le sens où, par exemple en VMC, sa variance et son erreur systématique s'annulent quadratiquement avec l'erreur de la fonction d'onde : $V\left(E_L\right) = \mathcal{O}(|\delta\Psi|^2)$ et $\delta E = \mathcal{O}(|\delta\Psi|^2)$. Au contraire, l'estimateur local habituel $O_L(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{R}|\hat{O}|\Psi\rangle/\Psi(\mathbf{R})$ d'une observable arbitraire $\hat{O}$ a une erreur systématique qui ne s'annule que linéairement avec l'erreur de la fonction d'onde, $O_L(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{R}|\hat{O}|\Psi\rangle/\Psi(\mathbf{R})$, et une variance qui ne s'annule généralement pas, $V\left(O_L\right) = \mathcal{O}(1)$.

Assaraf et Caffarel [80] ont montré comment construire des estimateurs d'observables « zéro variance et zéro biais » (ZVZB) en exprimant la valeur moyenne de l'observable comme la dérivée de l'énergie E^λ de l'hamiltonien $\hat{H}^\lambda = \hat{H} + \lambda\,\hat{O}$, selon le théorème de Hellmann-Feynman,

$$\begin{aligned} O^{\mathrm{ZVZB}} &= \left\langle O_L^{\mathrm{ZVZB}}(\mathbf{R})\right\rangle \\ &= \left(\frac{dE^\lambda}{d\lambda}\right)_{\lambda=0} \\ &= \langle O_L(\mathbf{R})\rangle + \left\langle \Delta O_L^{\mathrm{ZV}}(\mathbf{R})\right\rangle + \left\langle \Delta O_L^{\mathrm{ZB}}(\mathbf{R})\right\rangle, \end{aligned} \tag{32}$$

où la contribution « zéro variance » (ZV)

$$\Delta O_L^{\mathrm{ZV}}(\mathbf{R}) = \left[\frac{\langle \mathbf{R}|\hat{H}|\Psi'\rangle}{\Psi'(\mathbf{R})} - E_L(\mathbf{R})\right]\frac{\Psi'(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})}, \tag{33}$$

diminue la variance, et la contribution « zéro biais » (ZB)

$$\Delta O_L^{\mathrm{ZB}}(\mathbf{R}) = 2\left[E_L(\mathbf{R}) - \langle E_L(\mathbf{R})\rangle\right]\frac{\Psi'(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})}, \tag{34}$$

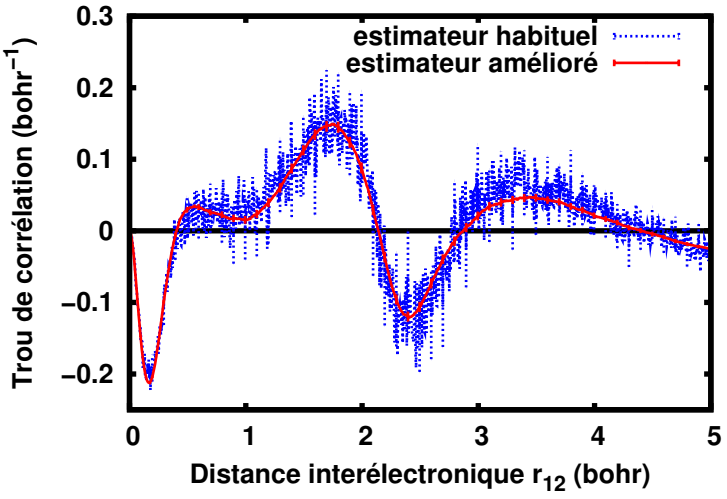

FIGURE 5: Trou de corrélation, c'est-à-dire la différence entre l'intracule corrélée et l'intracule Hartree-Fock (HF), $4\pi u^2 I(u) - I_{\rm HF}(u)$, pour la molécule C_2 calculé en VMC avec l'estimateur habituel (36) et l'estimateur amélioré (38). Voir [JT16] pour plus de détails.

diminue l'erreur systématique. Dans ces expressions, $\Psi' = (d\Psi^\lambda/d\lambda)_{\lambda=0}$ est la dérivée de la fonction d'onde Ψ^λ de l'hamiltonien $\hat{H}^\lambda$. En VMC, la variance et l'erreur systématique de l'estimateur ZVZB s'annulent à présent quadratiquement avec les erreurs sur Ψ et Ψ' : $V\left(O_L^{\rm ZVZB}\right) = \mathcal{O}(|\delta\Psi|^2 + |\delta\Psi'|^2 + |\delta\Psi|\,|\delta\Psi'|)$ et $\delta O^{\rm ZVZB} = \mathcal{O}(|\delta\Psi|^2 + |\delta\Psi|\,|\delta\Psi'|)$. Le même estimateur ZVZB peut aussi être utilisé en DMC avec des propriétés similaires. Ces estimateurs ZVZB permettent donc en principe des calculs précis et efficaces des observables, à condition qu'une bonne approximation pour la dérivée Ψ' soit disponible.

4.2 Densité de paire moyennée sphériquement et sur tout le système

La densité de paire moyennée sphériquement et sur tout le système, aussi appelée intracule $I(u)$, représente la densité de probabilité de trouver deux électrons séparés par une distance u et est définie par

$$I(u) = \sum_{i<j} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{u}}}{4\pi} \int d\mathbf{R}\, \Psi(\mathbf{R})^2\, \delta(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{u}), \tag{35}$$

où $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ est le rayon vecteur entre les positions de deux électrons, $\int d\Omega_{\mathbf{u}}/4\pi$ signifie une moyenne sphérique sur $\mathbf{u}$, et la somme est sur toutes les paires d'électrons. L'estimateur local habituel est

$$I_L(u, \mathbf{R}) = \sum_{i<j} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{u}}}{4\pi}\, \delta(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{u}), \tag{36}$$

qui a une variance infinie. En pratique, bien sûr, la fonction delta doit être discrétisée. Un estimateur amélioré ZVZB peut être construit en utilisant l'approximation la plus simple pour la dérivée Ψ' annulant la variance infinie de l'estimateur habituel

$$\Psi'(\mathbf{R}) = -\frac{\Psi(\mathbf{R})}{4\pi} \sum_{i<j} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{u}}}{4\pi}\, \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{u}|}, \tag{37}$$

conduisant à

$$I_L^{\rm ZVZB}(u, \mathbf{R}) \;=\; -\frac{1}{2\pi} \sum_{i<j} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{u}}}{4\pi} \left[\frac{\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{r}_j} \Psi(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})} \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{u}}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{u}|^3} + \frac{E_L(\mathbf{R}) - \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{u}|} \right]. \tag{38}$$

La figure 5 compare le trou de corrélation, c'est-à-dire la différence entre l'intracule corrélée et l'intracule Hartree-Fock (HF), $4\pi u^2 I(u) - I_{\mathrm{HF}}(u)$, pour la molécule C_2 calculé en VMC avec l'estimateur habituel (36) et l'estimateur amélioré (38). L'estimateur amélioré permet de réduire l'incertitude statistique par plusieurs ordres de grandeur. Ce type de calcul précis de trous de corrélation est intéressant pour l'analyse et la construction de nouvelles approximations dans les calculs de structure électronique (voir par exemple [81–85]).

Des estimateurs améliorés similaires ont aussi été construits pour la densité électronique à 3 dimensions [86]. Avec Cyrus Umrigar, nous travaillons sur l'utilisation d'estimateurs améliorés pour la densité électronique d'atomes, de molécules et de solides, dans l'objectif de construire des potentiels Kohn-Sham précis pour l'analyse des approximations en théorie de la fonctionnelle de la densité. J'ai également entrepris des calculs de moment dipolaire en QMC, qui ont été appliqués à l'interprétation de spectres infrarouges de molécules d'intérêt astrochimique et ont conduit à une publication avec Françoise Pauzat, Julien Pilmé et Yves Ellinger [JT23].

Deuxième partie

Théorie de la fonctionnelle de la densité

5 DFT et théorie de perturbation de longue portée

Les approximations locales (LDA) ou semilocales (GGA, meta-GGA) de l'approche de Kohn-Sham de la DFT échouent généralement à décrire correctement les effets de corrélation nonlocaux, tels que ceux impliqués dans les complexes de van der Waals, faiblement liés par des forces de dispersion [87]. De nombreuses approches, empiriques ou non, ont été proposées pour remédier à ces difficultés (voir par exemple [88–105]). L'approche qui nous intéresse ici est basée sur l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham par séparation de portée de l'interaction électron-électron coulombienne (voir [JT12] pour une revue). Avec János Ángyán, Iann Gerber, Georg Jansen, Andreas Savin et Wuming Zhu, nous avons utilisé cette approche pour combiner une fonctionnelle de la densité pour les interactions de courte portée avec des méthodes perturbatives à longue portée décrivant explicitement les interactions de dispersion. Les méthodes perturbatives que nous avons utilisées sont soit une théorie de perturbation de type Møller-Plesset au deuxième ordre (MP2) [JT8], soit des approximations de type « phases aléatoires » (RPA) basées sur le théorème de connexion-adiabatique fluctuation-dissipation (ACFDT) [JT19, JT22, JT24, JT31] ou sur l'approche « *ring coupled cluster doubles* » (rCCD) [JT29]. Ces approches sont prometteuses pour décrire efficacement les interactions faibles. Il s'agit d'un domaine de recherche actif puisque, à côté de nos travaux et ceux de Ángyán *et al.* [106–108], on trouve notamment ceux de Goll, Stoll, Leininger *et al.* [109–115] utilisant les approches MP2 et CCSD(T) de longue portée, ceux de Fromager *et al.* [116] utilisant une théorie de perturbation multiréférence de longue portée, ceux de Scuseria *et al.* [117–121] utilisant différentes variantes de RPA de longue portée, et ceux de Gould et Dobson [122] utilisant une approche RPA de longue portée simplifiée via la mécanique des milieux continus.

5.1 Extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham par séparation de portée

Dans l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham par séparation de portée [123–125], l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système électronique est exprimée par la minimisation suivante sur des fonctions d'onde multidéterminantales Ψ

$$E = \min_{\Psi} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W}_{ee}^{\rm lr} | \Psi \rangle + E_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[n_\Psi] \right\}, \tag{39}$$

où $\hat{T}$ est l'opérateur d'énergie cinétique, $\hat{V}_{ext}$ est un potentiel externe scalaire (par exemple, noyau-électron), $\hat{W}_{ee}^{\rm lr} = (1/2) \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 w_{ee}^{\rm lr}(r_{12}) \hat{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est l'interaction électron-électron de longue portée (lr) avec $w_{ee}^{\rm lr}(r) = {\rm erf}(\mu r)/r$ et l'opérateur de densité de paires $\hat{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, et $E_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[n]$ est la fonctionnelle de la densité de Hartree, échange et corrélation de courte portée (sr) que l'équation (39) définie. Le paramètre μ dans la fonction erreur contrôle la portée de la séparation. La fonctionnelle $E_{{\rm H}xc}^{\rm sr}$ dépend de μ et doit être évaluée à la densité n_Ψ de la fonction d'onde Ψ. La partie d'échange et de corrélation de cette fonctionnelle a été analysée [126, 127, JT4, JT6, JT10, JT11, 128] et plusieurs approximations locales ou semilocales ont été proposées [125, JT3, JT4, JT5, JT13, 109, 129, 113]. Diverses approches peuvent être utilisées pour la partie fonction d'onde du calcul. Nous nous intéressons ici au cas d'approches perturbatives à référence monodéterminantale.

Le point de départ est de restreindre la minimisation dans l'équation (39) à des fonctions d'onde à un seul déterminant Φ, donnant une approximation « hybride à séparation de por-

tée »(RSH) [JT8],

$$E_{\rm RSH} = \min_{\Phi} \left\{ \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W}_{ee}^{\rm lr} | \Phi \rangle + E_{\rm Hxc}^{\rm sr}[n_\Phi] \right\}, \tag{40}$$

qui n'inclue pas de corrélation de longue portée, contrairement à d'autres approximations hybrides où la séparation de portée ne concerne que l'énergie d'échange [130–133]. Le déterminant de Slater Φ_0 qui est solution de la minimisation (40) est donné par l'équation d'Euler-Lagrange autocohérente suivante

$$\hat{H}_0 |\Phi_0\rangle = \mathcal{E}_0 |\Phi_0\rangle, \tag{41}$$

où $\mathcal{E}_0$ est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de normalisation et $\hat{H}_0$ est l'hamiltonien RSH

$$\hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{{\rm H}x,{\rm HF}}^{\rm lr}[\Phi_0] + \hat{V}_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[n_0], \tag{42}$$

qui inclut le potentiel nonlocal Hartree-Fock (HF) de longue portée $\hat{V}_{{\rm H}x,{\rm HF}}^{\rm lr}[\Phi_0]$ et le potentiel local de Hartree-échange-corrélation de courte portée $\hat{V}_{\rm Hxc}^{\rm sr}[n] = \int d\mathbf{r}\ v_{\rm Hxc}^{\rm sr}[n](\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})$ avec $v_{\rm Hxc}^{\rm sr}[n](\mathbf{r}) = \delta E_{\rm Hxc}^{\rm sr}[n]/\delta n(\mathbf{r})$ et l'opérateur densité $\hat{n}(\mathbf{r})$. Dans l'équation (42), n_0 est la densité de Φ_0, qui n'est pas la densité exacte, même avec la fonctionnelle de courte portée exacte $E_{\rm Hxc}^{\rm sr}[n]$.

L'approximation RSH peut être utilisée comme référence pour exprimer l'énergie exacte

$$E = E_{\rm RSH} + E_c^{\rm lr}, \tag{43}$$

ce qui définit l'énergie de corrélation de longue portée $E_c^{\rm lr}$. Dans la suite, nous expliquons comment calculer $E_c^{\rm lr}$ avec des approximations de type RPA basées sur l'approche ACFDT ou sur l'approche rCCD.

5.2 Méthodes basées sur le théorème de connexion-adiabatique fluctuation-dissipation

5.2.1 Formule de connexion adiabatique

Nous allons donner une formule de connexion adiabatique pour l'énergie de corrélation de longue portée $E_c^{\rm lr}$. Pour cela, introduisons l'énergie suivante dépendant d'une constante de couplage λ

$$E_\lambda = \min_{\Psi} \Big\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{{\rm H}x,{\rm HF}}^{\rm lr}[\Phi_0] + \lambda \hat{W}^{\rm lr} | \Psi \rangle + E_{\rm Hxc}^{\rm sr}[n_\Psi] \Big\}, \tag{44}$$

où la minimisation est sur des fonctions d'onde multidéterminantales Ψ et $\hat{W}^{\rm lr} = \hat{W}_{ee}^{\rm lr} - \hat{V}_{{\rm H}x,{\rm HF}}^{\rm lr}[\Phi_0]$ est l'opérateur de perturbation Møller-Plesset de longue portée. La fonction d'onde minimisante $\Psi_\lambda^{\rm lr}$ est donnée par l'équation d'Euler-Lagrange autocohérente suivante

$$\hat{H}_\lambda^{\rm lr}[n_{\Psi_\lambda^{\rm lr}}] |\Psi_\lambda^{\rm lr}\rangle = \mathcal{E}_\lambda^{\rm lr} |\Psi_\lambda^{\rm lr}\rangle, \tag{45}$$

où $\mathcal{E}_\lambda^{\rm lr}$ est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de normalisation et $\hat{H}_\lambda^{\rm lr}[n]$ est l'hamiltonien effectif à interaction de longue portée le long de la connexion adiabatique

$$\begin{aligned} \hat{H}_\lambda^{\rm lr}[n] &= \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{{\rm H}x,{\rm HF}}^{\rm lr}[\Phi_0] + \hat{V}_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[n] + \lambda \hat{W}^{\rm lr} \\ &= \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}^{\rm lr} + \Big(\hat{V}_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[n] - \hat{V}_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[n_0] \Big). \end{aligned} \tag{46}$$

Pour $\lambda = 1$, l'équation (44) se réduit à l'équation (39), de sorte que l'énergie $E = E_{\lambda=1}$ et la densité physiques sont obtenues. Pour $\lambda = 0$, la fonction d'onde minimisante est le déterminant RSH, $\Psi_{\lambda=0}^{\rm lr} = \Phi_0$, et l'hamiltonien (46) se réduit à l'hamiltonien de référence RSH, $\hat{H}_{\lambda=0}^{\rm lr} = \hat{H}_0$. Notons que, puisque la densité à $\lambda = 0$ n'est pas exacte, elle doit nécessairement varier le long

de cette connexion adiabatique. En prenant la dérivée de E_λ par rapport à λ, en notant que E_λ est stationnaire par rapport à $\Psi_\lambda^{\rm lr}$, et en réintégrant entre $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$, on obtient

$$E = E_{\lambda=0} + \int_0^1 d\lambda \; \langle \Psi_\lambda^{\rm lr} | \hat{W}^{\rm lr} | \Psi_\lambda^{\rm lr} \rangle, \tag{47}$$

avec $E_{\lambda=0} = \langle \Phi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{{\rm H}x,{\rm HF}}^{\rm lr}[\Phi_0] | \Phi_0 \rangle + E_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[n_0] = E_{\rm RSH} - \langle \Phi_0 | \hat{W}^{\rm lr} | \Phi_0 \rangle$. L'énergie de corrélation de longue portée est donc

$$E_c^{\rm lr} = \int_0^1 d\lambda \left[\langle \Psi_\lambda^{\rm lr} | \hat{W}^{\rm lr} | \Psi_\lambda^{\rm lr} \rangle - \langle \Phi_0 | \hat{W}^{\rm lr} | \Phi_0 \rangle \right], \tag{48}$$

ou, de manière équivalente,

$$E_c^{\rm lr} = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1' d\mathbf{x}_2' w^{\rm lr}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2') P_{c,\lambda}^{\rm lr}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2'), \tag{49}$$

où $w^{\rm lr}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2')$ est la représentation en coordonnées d'espace et de spin $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ de l'opérateur $\hat{W}^{\rm lr}$ et $P_{c,\lambda}^{\rm lr}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2')$ est la partie de corrélation de la matrice densité à deux particules le long de la connexion adiabatique.

5.2.2 Théorie de perturbation de longue portée

Nous développons à présent une théorie de perturbation de longue portée pour calculer la partie de corrélation de la matrice densité à deux particules de longue portée $P_{c,\lambda}^{\rm lr}$. Pour plus de détails, voir [JT19, JT24]. La fonction de Green à une particule $G_\lambda^{\rm lr}(1,2)$ le long de la connexion adiabatique (46) en terme des coordonnées d'espace, de spin et de temps, $1 = (\mathbf{x}_1, t_1)$ et $2 = (\mathbf{x}_2, t_2)$, satisfait l'équation de Dyson suivante

$$\left(G_\lambda^{\rm lr} \right)^{-1} (1,2) = G_0^{-1}(1,2) - \Sigma_\lambda^{\rm lr}(1,2) - \Delta\Sigma_\lambda^{\rm sr}(1,2), \tag{50}$$

où $G_0(1,2)$ est la fonction de Green de référence correspondant à l'hamiltonien RSH $\hat{H}_0$, $\Sigma_\lambda^{\rm lr}(1,2)$ est la « self énergie » correspondant à la perturbation de longue portée $\lambda \hat{W}^{\rm lr}$ et $\Delta\Sigma_\lambda^{\rm sr}(1,2)$ est la correction de self énergie associée au terme de variation du potentiel de courte portée $\hat{V}_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[n_{\Psi_\lambda^{\rm lr}}] - \hat{V}_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[n_0]$ due à la variation de la densité. La self énergie de longue portée correspondant à l'opérateur de perturbation $\lambda(\hat{W}_{ee}^{\rm lr} - \hat{V}_{{\rm H}x,{\rm HF}}^{\rm lr}[\Phi_0])$ est décomposée en contributions de Hartree, d'échange et de corrélation

$$\begin{aligned} \Sigma_\lambda^{\rm lr}(1,2) &= \Sigma_{{\rm H}xc,\lambda}^{\rm lr}[G_\lambda^{\rm lr}](1,2) - \Sigma_{{\rm H}x,\lambda}^{\rm lr}[G_0](1,2) \\ &= \lambda \left\{ \Sigma_{{\rm H}x}^{\rm lr}[G_\lambda^{\rm lr}](1,2) - \Sigma_{{\rm H}x}^{\rm lr}[G_0](1,2) \right\} + \Sigma_{c,\lambda}^{\rm lr}[G_\lambda^{\rm lr}](1,2), \end{aligned} \tag{51}$$

où $\Sigma_{{\rm H}x}^{\rm lr}[G](1,2) = \delta(t_1 - t_2) v_{{\rm H}x}^{\rm lr}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ est la self énergie nonlocale HF de longue portée calculée avec la matrice densité à une particule donnée par la fonction de Green G. La correction de self énergie de courte portée correspondant à l'opérateur $\hat{V}_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[n_{\Psi_\lambda^{\rm lr}}] - \hat{V}_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[n_0]$ est

$$\Delta\Sigma_\lambda^{\rm sr}(1,2) = \Sigma_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[G_\lambda^{\rm lr}](1,2) - \Sigma_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[G_0](1,2), \tag{52}$$

où $\Sigma_{{\rm H}xc}^{\rm sr}[G](1,2) = \delta(1,2) v_{{\rm H}xc}^{\rm sr}(\mathbf{r}_1)$ est la self énergie locale de Hartree-échange-corrélation de courte portée.

Le propagateur de polarisation (ou fonction de réponse) de longue portée $\chi_\lambda^{\rm lr}(1,2;1',2')$ le long de la connexion adiabatique est donné par la solution de l'équation suivante de type Bethe-Salpeter qui peut être obtenue à partir de l'équation de Dyson (50) en considérant des variations par rapport à $G_\lambda^{\rm lr}$

$$\left(\chi_\lambda^{\rm lr}\right)^{-1}(1,2;1',2') = \left(\chi_{\rm IP,\lambda}^{\rm lr}\right)^{-1}(1,2;1',2') - \lambda f_{{\rm H}x}^{\rm lr}(1,2;1',2') - f_{c,\lambda}^{\rm lr}(1,2;1',2'), \quad (53)$$

où $\chi_{\rm IP,\lambda}^{\rm lr}(1,2;1',2') = -iG_\lambda^{\rm lr}(1,2')G_\lambda^{\rm lr}(2,1')$ est le propagateur de polarisation à particules indépendantes (IP), et $\lambda f_{{\rm H}x}^{\rm lr}(1,2;1',2') = i\lambda\,\delta\Sigma_{{\rm H}x}^{\rm lr}[G_\lambda^{\rm lr}](1,1')/\delta G_\lambda^{\rm lr}(2',2)$ et $f_{c,\lambda}^{\rm lr}(1,2;1',2') = i\,\delta\Sigma_{c,\lambda}^{\rm lr}[G_\lambda^{\rm lr}](1,1')/\delta G_\lambda^{\rm lr}(2',2)$ sont les noyaux de Hartree-échange et de corrélation de longue portée. L'expression du noyau de Hartree est

$$f_{\rm H}^{\rm lr}(1,2;1',2') = w_{ee}^{\rm lr}(1,2)\delta(1,1')\delta(2,2') = w_{ee}^{\rm lr}(r_{12})\delta(t_1-t_2)\delta(1,1')\delta(2,2'), \quad (54)$$

et celle du noyau d'échange HF est

$$f_x^{\rm lr}(1,2;1',2') = -w_{ee}^{\rm lr}(1,2)\delta(1,2')\delta(1',2) = -w_{ee}^{\rm lr}(r_{12})\delta(t_1-t_2)\delta(1,2')\delta(1',2). \quad (55)$$

Enfin, le théorème de fluctuation-dissipation permet d'exprimer $P_{c,\lambda}^{\rm lr}$ en fonction de $\chi_\lambda^{\rm lr}$

$$\begin{aligned} P_{c,\lambda}^{\rm lr}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2;\mathbf{x}_1',\mathbf{x}_2') &= -\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi i}e^{i\omega 0^+}\left[\chi_\lambda^{\rm lr}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2;\mathbf{x}_1',\mathbf{x}_2';\omega) - \chi_0(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2;\mathbf{x}_1',\mathbf{x}_2';\omega)\right] \\ &\quad +\Delta_\lambda^{\rm lr}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2;\mathbf{x}_1',\mathbf{x}_2'), \end{aligned} \quad (56)$$

où $\chi_\lambda^{\rm lr}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2;\mathbf{x}_1',\mathbf{x}_2';\omega)$ est la transformée de Fourier de $\chi_\lambda^{\rm lr}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2;\mathbf{x}_1',\mathbf{x}_2';\tau=t_1-t_2) = \chi_\lambda^{\rm lr}(\mathbf{x}_1t_1,\mathbf{x}_2t_2;\mathbf{x}_1't_1^+,\mathbf{x}_2't_2^+)$, $\chi_0(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2;\mathbf{x}_1',\mathbf{x}_2';\omega)$ est la quantité équivalente pour l'hamiltonien RSH de référence (à $\lambda=0$), et $\Delta_\lambda^{\rm lr}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2;\mathbf{x}_1',\mathbf{x}_2')$ est la contribution venant de la variation de la matrice densité à une particule le long de la connexion adiabatique.

Jusqu'à présent, la théorie est en principe *exacte*. Nous considérons maintenant deux approximations possibles. L'approximation dRPA (*direct* RPA, ou RPA sans noyau d'échange HF)

$$\Sigma_{xc,\lambda}^{\rm lr} = 0, \quad (57)$$

correspond à négliger les effets d'échange-corrélation de longue portée dans toutes les propriétés à un électron. En effet, avec cette approximation, on peut vérifier que $G_\lambda^{\rm lr} = G_0$ est une solution de l'équation de Dyson (50), c'est-à-dire que la fonction de Green ne change pas sur la connexion adiabatique. On peut alors montrer que $\Delta_\lambda^{\rm lr} = 0$, $f_{xc,\lambda}^{\rm lr} = 0$ et $\chi_{\rm IP,\lambda}^{\rm lr}(1,2;1',2') = -iG_0(1,2')G_0(2,1') = \chi_0(1,2;1',2')$. De manière similaire, l'approximation RPAx (RPA avec noyau d'échange HF)

$$\Sigma_{c,\lambda}^{\rm lr} = 0, \quad (58)$$

correspond à négliger les effets de corrélation de longue portée dans toutes les propriétés à un électron. Encore cette fois, cette approximation implique que la fonction de Green ne change pas sur la connexion adiabatique, c'est-à-dire $G_\lambda^{\rm lr} = G_0$ et il suit que $\Delta_\lambda^{\rm lr} = 0$, $f_{c,\lambda}^{\rm lr} = 0$ et $\chi_{\rm IP,\lambda}^{\rm lr} = \chi_0$.

5.2.3 Expressions dans une base d'orbitales

Nous donnons ici les expressions dans la base des orbitales spatiales réelles RSH pour des calculs sur des systèmes à couches fermées avec contrainte de spin. L'énergie de corrélation de longue portée s'écrit

$$E_c^{\rm lr} = \int_0^1 d\lambda \sum_{ia,jb}\langle ab|\hat{w}_{ee}^{\rm lr}|ij\rangle({}^1P_{c,\lambda}^{\rm lr})_{ia,jb} = \frac{1}{2}\int_0^1 d\lambda\ {\rm tr}\left[{}^1\mathbf{K}^{\rm lr}\ {}^1\mathbf{P}_{c,\lambda}^{\rm lr}\right], \quad (59)$$

où i et j réfèrent à des orbitales occupées, et a et b à des orbitales virtuelles, ${}^1K^{\rm lr}_{ia,jb} = 2\langle ab|\hat{w}^{\rm lr}_{ee}|ij\rangle$ sont les intégrales biélectroniques de longue portée, et ${}^1\mathbf{P}^{\rm lr}_{c,\lambda}$ est la partie de corrélation de la matrice densité à deux particules adaptée en singulet de spin qui est obtenue suivant la technique de Furche [134] par

$$ {}^1\mathbf{P}^{\rm lr}_{c,\lambda} = \left[\left({}^1\mathbf{A}^{\rm lr}_\lambda - {}^1\mathbf{B}^{\rm lr}_\lambda \right)^{1/2} \left({}^1\mathbf{M}^{\rm lr}_\lambda \right)^{-1/2} \left({}^1\mathbf{A}^{\rm lr}_\lambda - {}^1\mathbf{B}^{\rm lr}_\lambda \right)^{1/2} - \mathbf{1} \right], \tag{60} $$

avec ${}^1\mathbf{M}^{\rm lr}_\lambda = \left({}^1\mathbf{A}^{\rm lr}_\lambda - {}^1\mathbf{B}^{\rm lr}_\lambda \right)^{1/2} \left({}^1\mathbf{A}^{\rm lr}_\lambda + {}^1\mathbf{B}^{\rm lr}_\lambda \right) \left({}^1\mathbf{A}^{\rm lr}_\lambda - {}^1\mathbf{B}^{\rm lr}_\lambda \right)^{1/2}$, et les hessiens des rotations d'orbitales singulets

$$ \left({}^1A^{\rm lr}_\lambda \right)_{ia,jb} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + \lambda \left[2\langle ib|\hat{w}^{\rm lr}_{ee}|aj\rangle - \xi\langle ib|\hat{w}^{\rm lr}_{ee}|ja\rangle \right], \tag{61a} $$

$$ \left({}^1B^{\rm lr}_\lambda \right)_{ia,jb} = \lambda \left[2\langle ab|\hat{w}^{\rm lr}_{ee}|ij\rangle - \xi\langle ab|\hat{w}^{\rm lr}_{ee}|ji\rangle \right], \tag{61b} $$

où ϵ_i sont les énergies orbitalaires, et $\xi = 0$ ou $\xi = 1$ pour dRPA et RPAx, respectivement. Seules les excitations singulets contribuent à l'équation (59), puisque les intégrales biélectroniques impliquées s'annulent pour les excitations triplets. Les méthodes obtenues en ajoutant à l'énergie de référence RSH l'énergie de corrélation de longue portée dRPA ou RPAx sont désignées par RSH+lrdRPA et RSH+lrRPAx.

Dans l'équation (60), il a été supposé que ${}^1\mathbf{A}^{\rm lr}_\lambda + {}^1\mathbf{B}^{\rm lr}_\lambda$ et ${}^1\mathbf{A}^{\rm lr}_\lambda - {}^1\mathbf{B}^{\rm lr}_\lambda$ sont définies positives. Pour dRPA, c'est toujours le cas. Pour RPAx, ce n'est pas toujours le cas, des instabilités (singulets ou complexes, mais pas triplets) peuvent être rencontrées, et l'équation (60) n'est alors plus valable. En pratique, des instabilités sont rarement rencontrées pour des systèmes à couches fermées en interaction faible. Au deuxième ordre dans l'interaction électron-électron, contrairement à l'approximation dRPA, l'approximation RPAx se réduit correctement à une approximation MP2, et on retrouve alors la méthode MP2 à séparation de portée de la référence [JT8]. Nous avons également défini et étudié plusieurs autres variantes ACFDT de RPA en exploitant la non-antisymétrie de la matrice densité à deux particules en RPA [JT31].

5.3 Méthodes basées sur l'approche « ring coupled cluster doubles »

Certaines variantes de RPA peuvent être formulées comme une théorie *coupled cluster* avec excitations doubles (CCD) mais en ne retenant que des diagrammes de type « *ring* » [135–138]. Il s'agit d'une formulation intéressante puisqu'elle permet d'éviter de faire une intégration numérique sur la connexion adiabatique et rend en principe possible un algorithme rapide [138]. Je détaille ici les principales variantes RPA avec séparation de portée dans cette formulation.

Le point de départ est l'expression exacte suivante pour l'énergie de corrélation de longue portée

$$ E^{\rm lr}_c = \langle \Psi^{\rm lr}|\hat{H}^{\rm lr}[n]|\Psi^{\rm lr}\rangle - \langle \Phi_0|\hat{H}^{\rm lr}[n]|\Phi_0\rangle + \Delta E^{\rm sr}_{{\rm H}xc} - \int v^{\rm sr}_{{\rm H}xc}[n](\mathbf{r})\,\Delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \tag{62} $$

où $\hat{H}^{\rm lr}[n]$ est l'hamiltonien (46) pour $\lambda = 1$ et $\Psi^{\rm lr}$ est la fonction d'onde de son état fondamental. Dans l'équation (62), les deux derniers termes correspondent à la variation de la fonctionnelle d'énergie, $\Delta E^{\rm sr}_{{\rm H}xc} = E^{\rm sr}_{{\rm H}xc}[n] - E^{\rm sr}_{{\rm H}xc}[n_0]$, et à la variation de la valeur moyenne du potentiel associé dues à la différence entre la densité RSH et la densité exacte, $\Delta n = n - n_0$. En utilisant une approximation CCD pour la fonction d'onde, $|\Psi^{\rm lr}_{\rm CCD}\rangle = e^{\hat{T}_2}|\Phi_0\rangle$ où $\hat{T}_2$ est l'opérateur d'excitation double, et en négligeant la variation de la densité $n \approx n_0$, l'énergie de corrélation devient

$$ E^{\rm lr}_{c,{\rm CCD}} = \langle \Phi_0|\hat{H}^{\rm lr}[n_0]|\Psi^{\rm lr}_{\rm CCD}\rangle - \langle \Phi_0|\hat{H}^{\rm lr}[n_0]|\Phi_0\rangle. \tag{63} $$

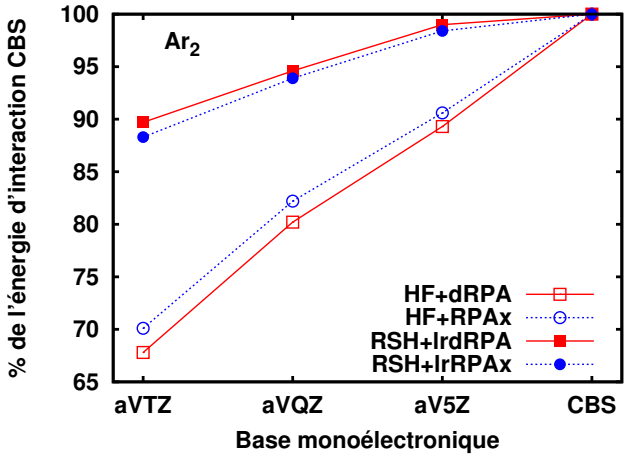

FIGURE 6: Dépendance par rapport à la taille de la base monoélectronique de l'énergie d'interaction de Ar_2 à la distance d'équilibre pour les méthodes dRPA et RPAx avec ou sans séparation de portée, présentée en pourcentage par rapport à la limite de la base complète (CBS). Les méthodes RPA sans séparation de portée utilisent des orbitales HF, et les méthodes RPA avec séparation de portée utilisent des orbitales RSH. aVTZ, aVQZ et aV5Z désignent les bases aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ et aug-cc-pV5Z, respectivement. Voir [JT24] pour plus de détails.

Dans l'approximation *ring* sans terme d'échange, on obtient des amplitudes dRPA pour les excitations singulets ${}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{dRPA}}$ pour les systèmes à couches fermées par l'équation de Riccati suivante [138]

$$ {}^1\mathbf{K}^{\mathrm{lr}} + {}^1\mathbf{L}^{\mathrm{lr}}\,{}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{dRPA}} + {}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{dRPA}}\,{}^1\mathbf{L}^{\mathrm{lr}} + {}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{dRPA}}\,{}^1\mathbf{K}^{\mathrm{lr}}\,{}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{dRPA}} = \mathbf{0}, \tag{64} $$

avec ${}^1K^{\mathrm{lr}}_{ia,jb} = 2\langle ab|\hat{w}^{\mathrm{lr}}_{ee}|ij\rangle$ et ${}^1L^{\mathrm{lr}}_{ia,jb} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + {}^1K^{\mathrm{lr}}_{ia,jb}$. En contractant les amplitudes dRPA avec les intégrales biélectroniques non-antisymétrisées ${}^1\mathbf{K}^{\mathrm{lr}}$, on obtient l'énergie de corrélation de longue portée dRPA

$$ E^{\mathrm{lr}}_{c,\mathrm{dRPA}} = \frac{1}{2}\mathrm{tr}\left[{}^1\mathbf{K}^{\mathrm{lr}}\,{}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{dRPA}}\right], \tag{65} $$

et, en contractant les amplitudes dRPA avec les intégrales biélectroniques antisymétrisées et adaptées en spin ${}^1B^{\mathrm{lr}}_{ia,jb} = 2\langle ab|\hat{w}^{\mathrm{lr}}_{ee}|ij\rangle - \langle ab|\hat{w}^{\mathrm{lr}}_{ee}|ji\rangle$, on obtient l'énergie de corrélation de longue portée avec « échange écranté au deuxième ordre » (SOSEX) [139, 120]

$$ E^{\mathrm{lr}}_{c,\mathrm{SOSEX}} = \frac{1}{2}\mathrm{tr}\left[{}^1\mathbf{B}^{\mathrm{lr}}\,{}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{dRPA}}\right]. \tag{66} $$

De manière similaire, dans l'approximation *ring* avec les termes d'échange, les amplitudes RPAx pour les excitations singulets et triplets ${}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{RPAx}}$ et ${}^3\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{RPAx}}$ sont obtenues par les équations

$$ {}^1\mathbf{B}^{\mathrm{lr}} + {}^1\mathbf{A}^{\mathrm{lr}}\,{}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{RPAx}} + {}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{RPAx}}\,{}^1\mathbf{A}^{\mathrm{lr}} + {}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{RPAx}}\,{}^1\mathbf{B}^{\mathrm{lr}}\,{}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{RPAx}} = \mathbf{0}, \tag{67} $$

et

$$ {}^3\mathbf{B}^{\mathrm{lr}} + {}^3\mathbf{A}^{\mathrm{lr}}\,{}^3\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{RPAx}} + {}^3\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{RPAx}}\,{}^3\mathbf{A}^{\mathrm{lr}} + {}^3\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{RPAx}}\,{}^3\mathbf{B}^{\mathrm{lr}}\,{}^3\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{RPAx}} = \mathbf{0}, \tag{68} $$

où ${}^1A^{\mathrm{lr}}_{ia,jb} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + 2\langle ib|\hat{w}^{\mathrm{lr}}_{ee}|aj\rangle - \langle ib|\hat{w}^{\mathrm{lr}}_{ee}|ja\rangle$, ${}^3A^{\mathrm{lr}}_{ia,jb} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} - \langle ib|\hat{w}^{\mathrm{lr}}_{ee}|ja\rangle$, et ${}^3B^{\mathrm{lr}}_{ia,jb} = -\langle ab|\hat{w}^{\mathrm{lr}}_{ee}|ji\rangle$. En utilisant ces amplitudes, on peut définir l'énergie de corrélation RPAx-II [140–143]

$$ E^{\mathrm{lr}}_{c,\text{RPAx-II}} = \frac{1}{4}\mathrm{tr}\left[{}^1\mathbf{B}^{\mathrm{lr}}\,{}^1\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{RPAx}} + 3{}^3\mathbf{B}^{\mathrm{lr}}\,{}^3\mathbf{T}^{\mathrm{lr}}_{\mathrm{RPAx}}\right], \tag{69} $$

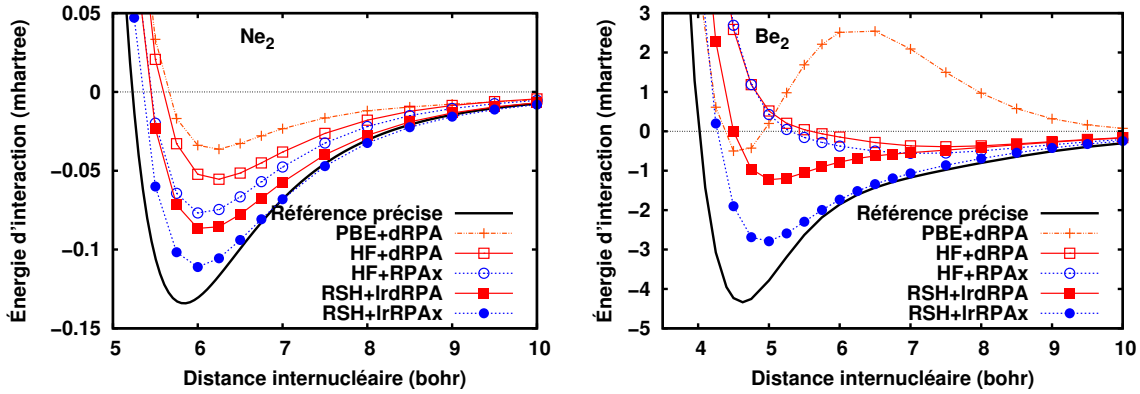

FIGURE 7: Courbes d'énergie d'interaction pour Ne_2 et Be_2 calculées par les méthodes dRPA et RPAx avec ou sans séparation de portée. Les méthodes RPA sans séparation de portée utilisent des orbitales PBE ou HF, et les méthodes RPA avec séparation de portée utilisent des orbitales RSH. La base est aug-cc-pV5Z pour Ne_2 et cc-pV5Z pour Be_2. Les courbes précises viennent des références [144, 145]. Voir [JT24] pour plus de détails.

ou deux autres variantes proposées par Szabo et Ostlund [142]

$$E_{c,\mathrm{RPAx\text{-}SO1}}^{\mathrm{lr}} = \frac{1}{2}\mathrm{tr}\left[{}^{1}\mathbf{B}^{\mathrm{lr}}\left({}^{1}\mathbf{T}_{\mathrm{RPAx}}^{\mathrm{lr}} - {}^{3}\mathbf{T}_{\mathrm{RPAx}}^{\mathrm{lr}}\right)\right], \tag{70}$$

et

$$E_{c,\mathrm{RPAx\text{-}SO2}}^{\mathrm{lr}} = \frac{1}{2}\mathrm{tr}\left[{}^{1}\mathbf{K}^{\mathrm{lr}}\,{}^{1}\mathbf{T}_{\mathrm{RPAx}}^{\mathrm{lr}}\right]. \tag{71}$$

Nous avons montré dans la référence [JT29] comment ces variantes peuvent être justifiées à partir d'une adaptation de spin de l'expression de l'énergie CCD. La variante RPAx-SO1 est celle préférée par Szabo et Ostlund car elle donne un coefficient de dispersion C_6 d'un dimère identique à celui obtenu avec la formule de Casimir-Polder utilisant les polarisabilités RPAx des monomères, ce qui n'est pas le cas pour les autres variantes. D'un autre côté, la méthode RPAx-SO2 a l'avantage de n'impliquer que des excitations singulets et n'est donc pas sujette aux instabilités triplets. Au deuxième ordre par rapport à l'interaction électron-électron, les énergies de corrélation SOSEX, RPAx-II, RPAx-SO1 et RPAx-SO2 se réduisent toutes à l'énergie de corrélation MP2.

5.4 Tests

Les différentes variantes de RPA ont été implémentées dans le logiciel MOLPRO [8]. Nous discutons maintenant la performance des variantes RPA avec séparation de portée en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE de courte portée de la référence [110] et une valeur du paramètre de séparation $\mu = 0.5$ bohr^{-1} [132].

La dépendance par rapport à la taille de la base monoélectronique de l'énergie d'interaction du dimère Ar_2 à la distance d'équilibre est représentée dans la figure 6 pour les méthodes dRPA et RPAx avec ou sans séparation de portée. On voit que les méthodes dRPA et RPAx sans séparation de portée souffrent d'une très forte dépendance vis-à-vis de la taille de la base. Au contraire, les méthodes avec séparation de portée ont une convergence rapide avec la taille de la base, ce qui permet d'utiliser une petite base et donc de réduire fortement le temps de calcul. Puisque la convergence lente des méthodes sans séparation de portée est due à la description en RPA de la corrélation électronique à courte portée, il n'est pas surprenant que les méthodes à séparation de portée aient une convergence plus rapide car elles laissent la description de la corrélation à courte portée à la fonctionnelle de la densité.

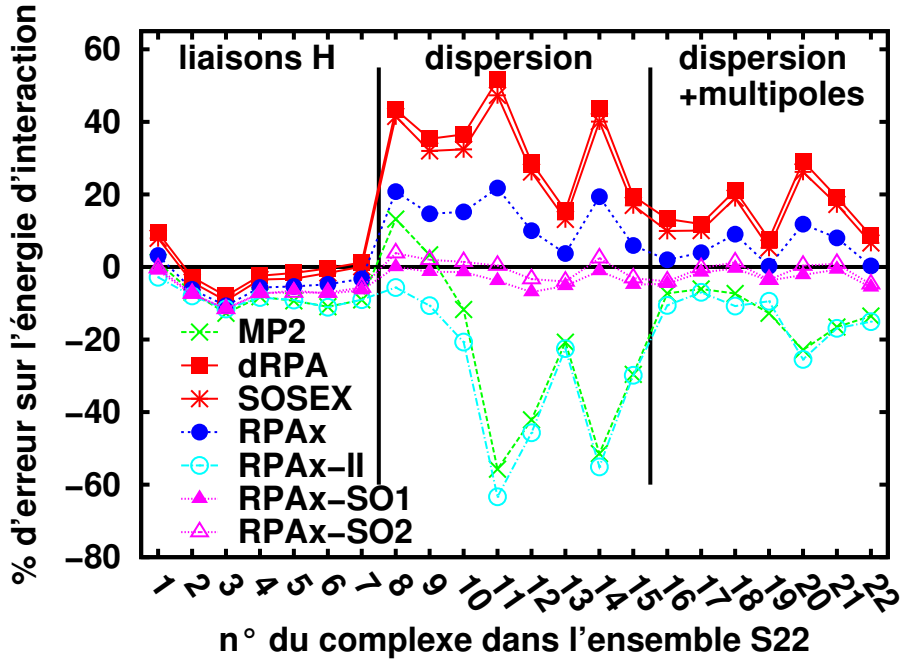

FIGURE 8: Pourcentage d'erreur sur les énergies d'interaction à l'équilibre pour les complexes de l'ensemble de test S22 pour plusieurs méthodes à séparation de portée (utilisant des orbitales RSH). La base utilisée est aug-cc-pVDZ. Les géométries ont été prises de [146] et les énergies d'interaction de référence de [147]. L'ensemble S22 comprend des complexes à liaisons hydrogènes (1 : dimère d'ammoniac, 2 : dimère d'eau, 3 : dimère d'acide formique, 4 : dimère de formamide, 5 : dimère d'uracile C_{2h}, 6 : 2-pyridoxine/2-aminopyridine, 7 : adénine/thymine WC), des complexes à interactions de dispersion (8 : dimère de méthane, 9 : dimère d'éthylène, 10 : benzène/méthane, 11 : dimère de benzène C_{2h}, 12 : dimère de pyrazine, 13 : dimère d'uracile C_2, 14 : indole/benzène, 15 : adénine/thymine en *stack*) et des complexes à interactions de dispersion et électrostatiques multipolaires (16 : éthylène/acétylène, 17 : benzène/eau, 18 : benzène/ammoniac, 19 : benzène/cyanure d'hydrogène, 20 : dimère de benzène C_{2v}, 21 : indole/benzène en forme T, 22 : dimère de phénol). Voir [JT22, JT29] pour plus de détails.

La figure 7 représente les courbes de l'énergie d'interaction des dimères Ne_2 et Be_2 calculées par les méthodes dRPA et RPAx avec ou sans séparation de portée (utilisant des orbitales HF ou PBE pour dRPA sans séparation de portée). La méthode dRPA sans séparation de portée sous-estime fortement les énergies d'interaction. De plus, avec des orbitales PBE, la courbe d'énergie d'interaction dRPA présente une bosse non physique pour Be_2. La méthode RPAx sans séparation de portée améliore significativement l'énergie d'interaction pour Ne_2, mais donne une courbe quasiment dissociative pour Be_2. La séparation de portée améliore grandement la précision de dRPA et RPAx. La meilleure méthode est RPAx avec séparation de portée qui est très précise aux grandes et moyennes distances, mais donne des énergies d'interaction encore un peu sous-estimées au voisinage de la distance d'équilibre.

Les performances des différentes variantes RPA à séparation de portée pour l'ensemble de test S22 [146] sont résumées sur la figure 8. L'ensemble S22 comprend 7 complexes à liaisons hydrogènes, 8 complexes à interactions de dispersion, et 7 complexes mixtes à interactions de dispersion et électrostatiques multipolaires. La base aug-cc-pVDZ est petite mais nous avons estimé dans la référence [JT22] qu'elle était suffisante pour comparer les performances des méthodes à séparation de portée. Pour les complexes à liaisons hydrogènes, toutes les méthodes ont tendance à surestimer légèrement l'énergie d'interaction. Cette surestimation est causée par la fonctionnelle approchée de courte portée [148, JT22]. Pour les complexes à interactions de dispersion et les complexes mixtes, dRPA sous-estime fortement les énergies d'interaction. SOSEX n'améliore pratiquement pas dRPA. Ceci n'est pas surprenant car, dans la limite d'une grande

séparation, SOSEX n'ajoute que des interactions d'échange entre les monomères qui décroissent exponentiellement, mais ne change pas les amplitudes *coupled cluster* et donc les polarisabilités des monomères. La méthode RPAx incorpore au contraire des effets d'échange dans les monomères et réduit grandement la sous-estimation des énergies d'interaction. La variante RPAx-II est similaire à MP2 et surestime fortement les énergies d'interaction, particulièrement pour les plus grands systèmes. Enfin, les deux variantes RPAx-SO1 et RPAx-SO2 donnent des énergies d'interaction remarquablement précises.

En conclusion, les méthodes RPAx, RPAx-SO1 et RPAx-SO2 avec séparation de portée apparaissent donc comme très prometteuses pour décrire efficacement les interactions faibles.

6 DFT et corrélation statique

Les approximations locales ou semilocales habituelles de l'approche de Kohn-Sham (KS) de la DFT ne permettent généralement pas de décrire avec précision les systèmes ayant des effets de « corrélation statique », c'est-à-dire avec des orbitales quasi-dégénérées partiellement remplies, tels qu'on les rencontre par exemple dans les systèmes avec rupture de liaisons ou les métaux de transition (voir par exemple [125, 149, 150]). De nombreuses approches ont été proposées pour introduire explicitement le traitement de la corrélation statique dans la DFT (voir [151] pour une revue). Nous nous intéressons ici aux approches combinant la DFT avec des méthodes traitant explicitement la corrélation statique, basées sur une décomposition de l'interaction électron-électron [152, 123–125, 153, 154, 127]. Avec Hans Jørgen Jensen et Emmanuel Fromager, j'ai contribué au développement d'une méthode combinant la DFT et l'approche du champ multiconfigurationnel autocohérent (MCSCF), basée sur une séparation de portée de l'interaction électronique [JT13]. L'idée est d'utiliser l'approche MCSCF sur la partie de longue portée de l'interaction pour inclure les effets de corrélation statique principaux et d'utiliser une fonctionnelle de la densité pour décrire les interactions de courte portée. Avec Kamal Sharkas, Andreas Savin et Hans Jørgen Jensen, nous avons récemment développé une approche similaire pour le cas plus simple d'une séparation linéaire de l'interaction, et qui semble avoir les mêmes capacités [JT35]. Dans la même thématique, avec Daniel Rohr et Katarzyna Pernal, j'ai contribué au développement d'une méthode combinant la DFT et la théorie de la fonctionnelle de la matrice densité (DMFT), permettant également d'inclure plus explicitement les effets de corrélation statique [JT25]. Ces méthodes sont prometteuses mais la précision reste limitée par la fonctionnelle de la densité approchée.

6.1 Combinaison de DFT et MCSCF

6.1.1 Par séparation de portée de l'interaction

La combinaison de DFT et MCSCF par séparation de portée de l'interaction utilise directement l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham [voir l'équation (39) pour l'explication des différents termes]

$$E = \min_{\Psi} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W}_{ee}^{\mathrm{lr}} | \Psi \rangle + E_{\mathrm{H}xc}^{\mathrm{sr}}[n_\Psi] \right\}, \tag{72}$$

où la fonction d'onde Ψ est à présent écrite comme une (petite) combinaison linéaire de fonctions d'état de configuration (CSF), $|\Psi\rangle = \sum_I c_I |\Phi_I\rangle$, et les coefficients c_I et les orbitales sont optimisés simultanément.

La méthode été implémentée [155, 156, JT13] dans le logiciel DALTON [9], utilisant l'algorithme MCSCF de Jensen *et al.* [40]. Plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation de courte portée ont été développées. Comme précédemment, nous utilisons dans la suite la fonctionnelle

PBE de courte portée de la référence [110], et la méthode est désignée par MC-srPBE. Concernant le paramètre de la séparation de portée, une étude sur quelques systèmes atomiques et moléculaires d'éléments légers a conclu que la valeur de $\mu = 0.4$ bohr^{-1} permettait d'attribuer à la partie de longue portée du calcul une grande partie des effets de corrélation statique tout en gardant l'essentiel de la « corrélation dynamique » dans la partie de courte portée [JT13]. Une étude complémentaire de Fromager *et al.* [157] a montré que cette valeur était également acceptable pour les composées d'actinides.

6.1.2 Par séparation linéaire de l'interaction

Une méthode combinant DFT et MCSCF peut également être construite par séparation linéaire de l'interaction en introduisant une constante de couplage λ [JT35]

$$E = \min_{\Psi}\Big\{\langle\Psi|\hat{T} + \hat{V}_{\rm ext} + \lambda\hat{W}_{ee}|\Psi\rangle + \bar{E}^{\lambda}_{{\rm H}xc}[n_\Psi]\Big\}, \tag{73}$$

où $\bar{E}^{\lambda}_{{\rm H}xc}[n]$ est la fonctionnelle de Hartree-échange-corrélation complémentaire à l'interaction $\lambda\hat{W}_{ee}$. La contribution de Hartree-échange est du premier ordre par rapport à l'interaction électron-électron et est donc linéaire en λ, $\bar{E}^{\lambda}_{{\rm H}x}[n] = (1-\lambda)E_{{\rm H}x}[n]$, où $E_{{\rm H}x}[n]$ est la fonctionnelle de Hartree-échange de KS habituelle. La contribution de corrélation est obtenue par transformation d'échelle (*scaling*) uniforme des coordonnées dans la densité [158–161]

$$\bar{E}^{\lambda}_{c}[n] = E_c[n] - \lambda^2 E_c[n_{1/\lambda}], \tag{74}$$

où $E_c[n]$ est la fonctionnelle de corrélation de KS habituelle et $n_{1/\lambda}(\mathbf{r}) = (1/\lambda)^3 n(\mathbf{r}/\lambda)$ est la densité transformée. Cette approche est en principe exacte. En pratique, il faut bien sûr utiliser des approximations pour la fonction d'onde Ψ et les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Lorsqu'on utilise une fonction d'onde MCSCF, nous donnons à cette méthode le nom d'« hybride multiconfigurationnel à un paramètre avec *scaling* de la densité » (MCDS1H). Suivant les fonctionnelles approchées utilisées, il peut être préférable de négliger le *scaling* de la densité, $E_c[n_{1/\lambda}] \approx E_c[n]$, ce qui conduit à une méthode appelée « hybride multiconfigurationnel à un paramètre » (MC1H). Cette approche peut être vue comme une généralisation directe des approximations hybrides habituelles. En effet, la valeur moyenne de $\lambda\hat{W}_{ee}$ sur la fonction d'onde MCSCF introduit essentiellement une fraction λ d'énergie de corrélation statique, en plus d'une fraction λ d'énergie d'échange exacte.

Nous avons implémenté cette approche dans DALTON, en utilisant les fonctionnelles d'échange-corrélation PBE [162] et BLYP [163, 164]. Pour BLYP, il a été observé qu'il est préférable de négliger le *scaling* de la densité. Il a été montré qu'une bonne valeur du paramètre est $\lambda = 0.25$, c'est-à-dire correspondant à la même fraction d'échange exact habituellement utilisée pour les fonctionnelles hybrides [JT35].

6.1.3 Tests

Nous illustrons dans la figure 9 la performance des approximations hybrides multiconfigurationnelles pour déterminer les courbes d'énergie potentielle de deux molécules diatomiques simples, H_2 et Li_2. Pour H_2, les trois hybrides multiconfigurationnels MC-srPBE, MCDS1H-PBE et MC1H-BLYP donnent des résultats quasiment identiques. Autour de la distance d'équilibre, ils donnent des énergies aussi précises que les calculs KS standard, ce qui signifie qu'ils décrivent correctement la corrélation dynamique. Aux grandes distances internucléaires R, on peut montrer [JT35] que les calculs KS avec les approximations hybrides comme PBE0 ou B3LYP donnent des courbes d'énergie qui ont une dépendance incorrecte en $1/R$ ce qui est le signe d'une mauvaise description de la corrélation statique. Les hybrides multiconfigurationnels corrigent ce comportement en introduisant une fraction de corrélation statique et donnent des courbes d'énergie qui

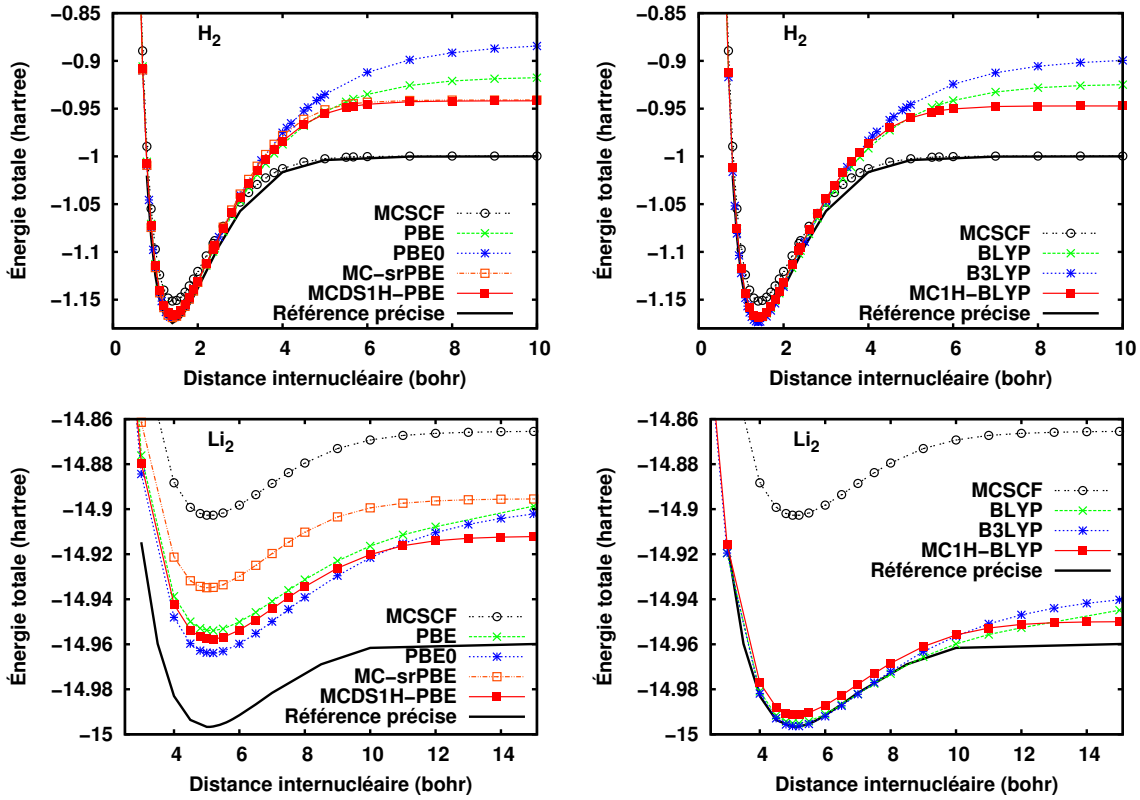

FIGURE 9: Courbes d'énergie potentielle de H_2 et Li_2 calculées par MCSCF et par plusieurs méthodes basées sur les fonctionnelles d'échange-corrélation PBE (à gauche) et BLYP (à droite). Pour les approximations hybrides multiconfigurationnelles MCDS1H et MC1H, la valeur du paramètre est $\lambda = 0.25$. Pour l'approximation hybride multiconfigurationnelle à séparation de portée MC-srPBE, la valeur du paramètre de séparation est $\mu = 0.40$ bohr^{-1}. Pour toutes les méthodes multiconfigurationnelles, une fonction d'onde CAS incluant tout les orbitales de valence est utilisée. La base est cc-pVTZ. Les courbes précises sont prises de [165]. Voir [JT35] pour plus de détails.

saturent correctement comme la courbe MCSCF. Il reste néanmoins une erreur significative sur l'énergie à la dissociation due aux fonctionnelles d'échange-corrélation approchées utilisées. En effet, les fonctionnelles utilisées ne dépendent que la densité totale, et elles ne décrivent pas avec précision l'énergie de la molécule dissociée qui a un caractère de couches ouvertes. La situation est similaire pour Li_2, les trois hybrides multiconfigurationnels donnant des courbes d'énergie de formes proches, mais les meilleures énergies totales étant obtenues avec la fonctionnelle BLYP.

6.2 Combinaison de DFT et DMFT

L'extension multidéterminantale de la méthode de KS avec séparation de portée [équation (72)] peut être reformulée en minimisant par rapport à des matrices densité à une particule Γ correspondant à des fonctions d'onde à N électrons [166, JT25]

$$E = \min_{\Gamma} \left\{ T[\Gamma] + V_{ext}[n_\Gamma] + E_{\mathrm{H}}[n_\Gamma] + E_{xc}^{\mathrm{lr}}[\Gamma] + E_{xc}^{\mathrm{sr}}[n_\Gamma] \right\}, \tag{75}$$

où $T[\Gamma]$ est l'énergie cinétique, $V_{ext}[n_\Gamma]$ est l'énergie potentielle externe (noyau-électron), $E_{\mathrm{H}}[n_\Gamma]$ est l'énergie de Hartree, $E_{xc}^{\mathrm{lr}}[\Gamma]$ est l'énergie d'échange-corrélation de longue portée écrite comme fonctionnelle de la matrice densité Γ, et $E_{xc}^{\mathrm{sr}}[n_\Gamma]$ est la fonctionnelle de la densité d'échange-corrélation de courte portée déjà définie précédemment. Le minimum E est en principe l'énergie

exacte, cependant Γ n'est pas la matrice densité exacte mais conduit uniquement à la densité exacte n_Γ.

Pour $E_{xc}^{\rm sr}[n]$, nous utilisons comme précédemment la fonctionnelle PBE de courte portée de la référence [110]. Pour $E_{xc}^{\rm lr}[\Gamma]$, nous utilisons la fonctionnelle de Buijse-Baerends (BB) [167], ou fonctionnelle de Müller [168], modifiée pour la longue portée et qui a pour expression dans une base atomique

$$E_{xc}^{\rm lrBB}[\Gamma] = -\frac{1}{2}\sum_{abcd}(\Gamma^{1/2})_{ab}(\Gamma^{1/2})_{cd}\langle ac|\hat{w}_{ee}^{\rm lr}|db\rangle, \tag{76}$$

où $(\Gamma^{1/2})_{ab}$ sont les éléments de la racine carrée de la matrice Γ et $\langle ac|\hat{w}_{ee}^{\rm lr}|db\rangle$ sont les intégrales biélectroniques avec l'interaction de longue portée $\mathrm{erf}(\mu r)/r$. Celle fonctionnelle de la matrice densité conduit à des nombres d'occupation fractionnaires pour les orbitales naturelles, ce qui introduit des effets de corrélation statique de manière similaire à un calcul MCSCF. La minimisation (75) est réalisée suivant l'algorithme du gradient projeté [169] qui permet une minimisation efficace en restant dans la base atomique.

Des tests de cette approche sur des molécules diatomiques ont donné des résultats similaires à ceux obtenus avec les approches combinant DFT et MCSCF [JT25]. La saturation de la courbe d'énergie potentielle aux grandes distances est correctement reproduite, mais une erreur sur l'énergie à la dissociation persiste à cause de la fonctionnelle approchée de courte portée. Notons que la séparation de portée permet de réduire fortement la dépendance par rapport à la taille de la base généralement obtenue avec la fonctionnelle de la matrice densité BB.

7 Approximations « doubles hybrides »

Les approximations « doubles hybrides » introduites par Grimme [170] consistent à combiner une fraction d'énergie d'échange Hartree-Fock (HF) avec une fonctionnelle d'échange semilocale et une fraction d'énergie de corrélation Møller-Plesset au deuxième ordre (MP2) avec une fonctionnelle de corrélation semilocale. Ces approximations permettent d'atteindre en moyenne une précision proche de la précision chimique pour les propriétés thermochimiques [171], et sont de plus en plus utilisées. Cependant, et malgré des tentatives de justification à partir de la théorie de perturbation de Görling-Levy [172], ces approximations souffraient jusqu'à présent d'un manque de justification théorique. Avec Kamal Sharkas et Andreas Savin [JT27], nous avons introduit une reformulation rigoureuse des approximations doubles hybrides basée sur l'extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham (KS). Ceci conduit à une nouvelle forme d'approximations doubles hybrides à un seul paramètre empirique λ et qui permettent d'atteindre la même précision. Avec Kamal Sharkas, Eric Brémond et Carlo Adamo [JT30], j'ai également montré comment la dépendance en λ^3 de la fraction de l'énergie de corrélation MP2 utilisée dans l'approximation double hybride PBE0-DH [173] pouvait être justifiée théoriquement à partir du même formalisme.

7.1 Reformulation rigoureuse des approximations « doubles hybrides »

Les approximations doubles hybrides (DH) de Grimme [170] combinent une fraction a_x d'énergie d'échange HF avec une fonctionnelle d'échange $E_x[n]$ et une fraction a_c d'énergie de corrélation MP2 avec une fonctionnelle de corrélation $E_c[n]$

$$E_{xc}^{\rm DH} \;=\; a_x E_x^{\rm HF} + (1-a_x)E_x[n] + (1-a_c)E_c[n] + a_c E_c^{\rm MP2}. \tag{77}$$

Nous avons développé une reformulation rigoureuse des approximations doubles hybrides en utilisant l'extension multidéterminantale de la méthode de KS avec séparation linéaire de l'interaction [équation (73)]. La première étape consiste à obtenir une approximation « hybride à un

paramètre avec *scaling* de la densité » (DS1H) en limitant la minimisation dans l'équation (73) à des fonctions d'onde à un seul déterminant Φ,

$$E^{\mathrm{DS1H}} = \min_{\Phi}\Big\{\langle\Phi|\hat{T}+\hat{V}_{\mathrm{ext}}+\lambda\hat{W}_{ee}|\Phi\rangle+\bar{E}^{\lambda}_{\mathrm{H}xc}[n_{\Phi}]\Big\}, \tag{78}$$

où $\bar{E}^{\lambda}_{\mathrm{H}xc}[n]$ est la fonctionnelle de Hartree-échange-corrélation complémentaire à l'interaction $\lambda\hat{W}_{ee}$. Comme déjà expliqué précédemment, la contribution de Hartree-échange est linéaire en λ, $\bar{E}^{\lambda}_{\mathrm{H}x}[n]=(1-\lambda)E_{\mathrm{H}x}[n]$, où $E_{\mathrm{H}x}[n]$ est la fonctionnelle de Hartree-échange de KS habituelle. La contribution de corrélation est obtenue par *scaling* uniforme des coordonnées dans la densité [158–161], $\bar{E}^{\lambda}_{c}[n]=E_c[n]-\lambda^2E_c[n_{1/\lambda}]$, où $E_c[n]$ est la fonctionnelle de corrélation de KS habituelle et $n_{1/\lambda}(\mathbf{r})=(1/\lambda)^3n(\mathbf{r}/\lambda)$ est la densité transformée. La deuxième étape consiste à ajouter l'énergie de corrélation manquante associée à l'interaction $\lambda\hat{W}_{ee}$, selon une théorie de perturbation de Rayleigh-Schrödinger non linéaire [JT8, 174, 108]. Pour cela, on introduit la fonction d'énergie suivante dépendant d'un paramètre de perturbation α :

$$E^{\alpha} = \min_{\Psi}\Big\{\langle\Psi|\hat{T}+\hat{V}_{\mathrm{ext}}+\lambda\hat{V}^{\mathrm{HF}}_{\mathrm{H}x}[\Phi]+\alpha\lambda\hat{W}|\Psi\rangle+\bar{E}^{\lambda}_{\mathrm{H}xc}[n_{\Psi}]\Big\}, \tag{79}$$

où $\lambda\hat{W}=\lambda\left(\hat{W}_{ee}-\hat{V}^{\mathrm{HF}}_{\mathrm{H}x}[\Phi]\right)$ est l'opérateur de perturbation de type Møller-Plesset. Pour $\alpha=1$, l'équation (79) se réduit à l'équation (73), et donc $E^{\alpha=1}$ est l'énergie exacte. La somme de l'énergie d'ordre zéro et de la correction du première ordre donne l'énergie de référence DS1H, $E^{\mathrm{DS1H}}=E^{(0)}+E^{(1)}$. Grâce à l'existence d'un théorème de Brillouin comme pour la théorie de perturbation Møller-Plesset standard, seules les excitations doubles contribuent à la correction du deuxième ordre à l'énergie, qui prend alors une forme MP2 standard,

$$E^{(2)} = \lambda^2\sum_{\substack{i<j\\a<b}}\frac{|\langle ij||ab\rangle|^2}{\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b}=\lambda^2E_c^{\mathrm{MP2}}, \tag{80}$$

où i,j et a,b réfèrent à des spin-orbitales occupées et virtuelles, respectivement, avec les énergies orbitalaires associées ε_k, et $\langle ij||ab\rangle$ sont les intégrales biélectroniques antisymétrisées. Au final, notre approximation « double hybride à un paramètre avec *scaling* de la densité » (DS1DH) a la forme

$$E_{xc}^{\mathrm{DS1DH}} = \lambda E_x^{\mathrm{HF}}+(1-\lambda)E_x[n]+E_c[n]-\lambda^2E_c[n_{1/\lambda}]+\lambda^2E_c^{\mathrm{MP2}}. \tag{81}$$

Afin de faire le lien avec les approximations doubles hybrides standard, nous définissons également une approximation « double hybride à un paramètre » (1DH), obtenue en négligeant le *scaling* de la densité, $E_c[n_{1/\lambda}]\approx E_c[n]$,

$$E_{xc}^{\mathrm{1DH}} = \lambda E_x^{\mathrm{HF}}+(1-\lambda)E_x[n]+(1-\lambda^2)E_c[n]+\lambda^2E_c^{\mathrm{MP2}}, \tag{82}$$

qui correspond exactement à l'équation (77) avec les paramètres $a_x=\lambda$ et $a_c=\lambda^2$.

Les approximations doubles hybrides DS1DH et 1DH ont été implémentées dans le logiciel MOLPRO [8], en utilisant les fonctionnelles PBE et BLYP. Pour BLYP, il a été observé qu'il est préférable de négliger le *scaling* de la densité. Le paramètre λ a été optimisé sur des ensembles de tests représentatifs d'énergies d'atomisation (AE6) et de barrières de réaction (BH6) [175], et les résultats sont résumés dans le tableau 4. Les approximations DS1DH-PBE et 1DH-BLYP avec les valeurs optimisées de λ donnent des erreurs absolues moyennes beaucoup plus faibles que celles des méthodes non hybrides correspondantes. Notons que notre approximation double hybride à un paramètre 1DH-BLYP donne une erreur moyenne voisine de celle de l'approximation double hybride à deux paramètres B2-PLYP de Grimme [170] pour les énergies d'atomisation,

TABLEAU 4: Erreurs absolues moyennes (en kcal/mol) sur les ensembles de tests AE6 (énergies d'atomisation) et BH6 (barrières de réaction) pour plusieurs méthodes. Pour les approximations doubles hybrides DS1DH-PBE et 1DH-BLYP, la valeur du paramètre λ a été optimisée pour minimiser l'erreur absolue moyenne pour chaque ensemble. B2-PLYP est l'approximation double hybride à deux paramètres de Grimme [170]. La base est cc-pVQZ. Voir [JT27] pour plus de détails.

	AE6		BH6	
Méthode	λ optimal	Err. Abs. Moy.	λ optimal	Err. Abs. Moy.
PBE		15.5		9.61
BLYP		6.52		8.10
MP2		6.86		3.32
DS1DH-PBE	$\lambda = 0.65$	3.78	$\lambda = 0.80$	1.32
1DH-BLYP	$\lambda = 0.55$	1.46	$\lambda = 0.75$	0.80
B2-PLYP		1.39		2.21

le seul paramètre λ donnant des fractions d'échange HF et de corrélation MP2, $a_x = \lambda = 0.55$ et $a_c = \lambda^2 \simeq 0.30$, très proches de celles optimisées séparément pour B2-PLYP, $a_x = 0.53$ et $a_c = 0.27$. Ceci confirme qu'un seul paramètre est en réalité nécessaire dans ces approximations doubles hybrides. Nous avons vérifié que ces conclusions restaient valables sur des ensembles de tests plus grands [JT27].

7.2 Justification théorique d'une autre famille d'approximations « doubles hybrides »

Brémond et Adamo [173] ont récemment proposé l'approximation double hybride PBE0-DH avec une dépendance en λ^3 pour la fraction d'énergie de corrélation MP2. Nous avons montré que cette forme d'approximations doubles hybrides peut être justifiée théoriquement à partir du formalisme précédent. En effet, la fonctionnelle de corrélation avec *scaling* de la densité $E_c[n_{1/\lambda}]$ tend vers l'énergie de corrélation de la théorie de perturbation de Görling-Levy au deuxième ordre (GL2) [176] dans la limite des hautes densités (ou faible interaction) $\lambda \to 0$,

$$\lim_{\lambda \to 0} E_c[n_{1/\lambda}] = E_c^{\mathrm{GL2}}, \tag{83}$$

qui est finie pour des systèmes de KS non dégénérés. La contribution des excitations simples dans l'énergie de corrélation GL2 est le plus souvent négligeable [177], et on peut donc approcher l'énergie de corrélation GL2 par sa contribution MP2 (évaluée avec des orbitales KS), $E_c^{\mathrm{GL2}} \approx E_c^{\mathrm{MP2}}$. Puisque les fonctionnelles de corrélation approchées $E_c[n_{1/\lambda}]$ sont généralement plus précises pour $\lambda = 1$ que dans la limite $\lambda \to 0$, on peut proposer d'approcher $E_c[n_{1/\lambda}]$ par une formule d'interpolation linéaire

$$E_c[n_{1/\lambda}] \approx (1-\lambda) E_c^{\mathrm{MP2}} + \lambda E_c[n]. \tag{84}$$

En mettant cette approximation dans l'équation (81), on arrive à une nouvelle famille d'approximation « double hybride à un paramètre avec *scaling* linéaire » (LS1DH)

$$E_{xc}^{\mathrm{LS1DH}} = \lambda E_x^{\mathrm{HF}} + (1-\lambda) E_x[n] + (1-\lambda^3) E_c[n] + \lambda^3 E_c^{\mathrm{MP2}}, \tag{85}$$

où la fraction de l'énergie de corrélation MP2 est λ^3. Ceci donne donc une base théorique pour l'approximation PBE0-DH. Plus généralement, on s'attend à ce que cette approximation LS1DH soit plus précise que l'approximation DS1DH pour des fonctionnelles de corrélation qui sont imprécises dans la limite des hautes densités.

Références

[1] B. L. Hammond, J. W. A. Lester et P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry* (World Scientific, Singapore, 1994).

[2] M. P. Nightingale et C. J. Umrigar, eds., *Quantum Monte Carlo Methods in Physics and Chemistry*, NATO ASI Ser. C 525 (Kluwer, Dordrecht, 1999).

[3] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs et G. Rajagopal, Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001).

[4] CHAMP, a quantum Monte Carlo program written by C. J. Umrigar, C. Filippi and J. Toulouse, `http://pages.physics.cornell.edu/~cyrus/champ.html`.

[5] R. G. Parr et W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).

[6] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).

[7] W. Koch et M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide To Density Functional Theory* (Wiley-VCH, New York, 2001).

[8] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and others, MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs, Cardiff, UK, 2010, see `http://www.molpro.net`.

[9] DALTON, a molecular electronic structure program, Release Dalton2011 (2011), see `http://daltonprogram.org`.

[10] C. J. Umrigar, K. G. Wilson et J. W. Wilkins, Phys. Rev. Lett. **60**, 1719 (1988).

[11] S. Fahy, dans *Quantum Monte Carlo Methods in Physics and Chemistry*, édité par M. P. Nightingale et C. J. Umrigar (Kluwer, Dordrecht, 1999), NATO ASI Ser. C 525, p. 101.

[12] X. Lin, H. Zhang et A. M. Rappe, J. Chem. Phys. **112**, 2650 (2000).

[13] C. Filippi et S. Fahy, J. Chem. Phys. **112**, 3523 (2000).

[14] S. Sorella, Phys. Rev. B **64**, 024512 (2001).

[15] M. P. Nightingale et V. Melik-Alaverdian, Phys. Rev. Lett. **87**, 043401 (2001).

[16] D. Prendergast, D. Bevan et S. Fahy, Phys. Rev. B **66**, 155104 (2002).

[17] F. Schautz et S. Fahy, J. Chem. Phys. **116**, 3533 (2002).

[18] M. Casula et S. Sorella, J. Chem. Phys. **119**, 6500 (2003).

[19] F. Schautz et C. Filippi, J. Chem. Phys. **120**, 10931 (2004).

[20] M. Casula, C. Attaccalite et S. Sorella, J. Chem. Phys. **121**, 7110 (2004).

[21] M. W. Lee, M. Mella et A. M. Rappe, J. Chem. Phys. **112**, 244103 (2005).

[22] C. J. Umrigar et C. Filippi, Phys. Rev. Lett. **94**, 150201 (2005).

[23] A. Scemama et C. Filippi, Phys. Rev. B **73**, 241101 (2006).

[24] C. J. Umrigar, non publié.

[25] C. Filippi et C. J. Umrigar, J. Chem. Phys. **105**, 213 (1996).

[26] A. D. Güçlü, G. S. Jeon, C. J. Umrigar et J. K. Jain, Phys. Rev. B **72**, 205327 (2005).

[27] T. Kato, Comm. Pure Appl. Math. **10**, 151 (1957).

[28] J. H. van Lenthe et G. G. Balint-Kurti, J. Chem. Phys. **78**, 5699 (1983).

[29] J. H. van Lenthe, J. Verbeek et P. Pulay, Mol. Phys. **73**, 1159 (1991).

[30] T. Helgaker, P. Jørgensen et J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley, Chichester, 2002).

[31] B. O. Roos, P. R. Taylor et P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys. **48**, 157 (1980).

[32] B. Levy et G. Berthier, Int. J. Quantum Chem. **2**, 307 (1968).

[33] F. Grein et T. C. Chang, Chem. Phys. Lett. **12**, 44 (1971).

[34] T. C. Chang et F. Grein, J. Chem. Phys. **57**, 5270 (1972).

[35] A. Banerjee et F. Grein, Int. J. Quantum Chem. **10**, 123 (1976).

[36] B. H. Lengsfield III, J. Chem. Phys. **73**, 382 (1980).

[37] D. R. Yarkony, Chem. Phys. Lett. **77**, 634 (1981).

[38] B. H. Lengsfield III et B. Liu, J. Chem. Phys. **75**, 478 (1981).

[39] R. Shepard, I. Shavitt et J. Simons, J. Chem. Phys. **76**, 543 (1982).

[40] H. J. A. Jensen et P. Jørgensen, J. Chem. Phys. **80**, 1204 (1984).

[41] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons et R. Shepard, J. Phys. Chem. **89**, 52 (1985).

[42] J. Baker, J. Comput. Chem. **7**, 385 (1986).

[43] Y. G. Khait, A. I. Panin et A. S. Averyanov, Int. J. Quantum Chem. **54**, 329 (1995).

[44] J. M. Anglada et J. M. Bofill, Int. J. Quantum Chem. **62**, 153 (1997).

[45] F. Eckert, P. Pulay et H.-J. Werner, J. Comput. Chem. **18**, 1473 (1997).

[46] T. Koga, H. Tatewaki et A. J. Thakkar, Phys. Rev. A **47**, 4510 (1993).

[47] I. Ema, J. M. García de la Vega, G. Ramírez, R. López, J. Fernández Rico, H. Meissner et J. Paldus, J. Comput. Chem. **24**, 859 (2003).
[48] J. C. Grossman, M. Rohlfing, L. Mitas, S. G. Louie et M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **86**, 472 (2001).
[49] A. Aspuru-Guzik, O. E. Akramine, J. C. Grossman et W. A. Lester, J. Chem. Phys. **120**, 3049 (2004).
[50] N. D. Drummond, A. J. Williamson, R. J. Needs et G. Galli, Phys. Rev. Lett. **95**, 096801 (2005).
[51] M. L. Tiago, P. R. C. Kent, R. Q. Hood et F. A. Reboredo, J. Chem. Phys. **129**, 084311 (2008).
[52] T. Bouabça, N. B. Amor, D. Maynau et M. Caffarel, J. Chem. Phys. **130**, 114107 (2009).
[53] D. M. Ceperley et B. Bernu, J. Chem. Phys. **89**, 6316 (1988).
[54] F. Schautz, F. Buda et C. Filippi, J. Chem. Phys. **121**, 5836 (2004).
[55] F. Cordova, L. J. Doriol, A. Ipatov, M. E. Casida, C. Filippi et A. Vela, J. Chem. Phys. **127**, 164111 (2007).
[56] E. Tapavicza, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, C. Filippi et M. E. Casida, J. Chem. Phys. **129**, 124108 (2008).
[57] C. Filippi, M. Zaccheddu et F. Buda, J. Chem. Theory Comput. **5**, 2074 (2009).
[58] W. Purwanto, S. Zhang et H. Krakauer, J. Chem. Phys. **130**, 094107 (2009).
[59] P. J. Reynolds, M. Dupuis et W. A. Lester, J. Chem. Phys. **82**, 1983 (1985).
[60] H. F. Schaefer, Science **231**, 1100 (1986).
[61] P. Jensen et P. R. Bunker, J. Chem. Phys. **89**, 1327 (1988).
[62] A. Alijah et G. Duxbury, Mol. Phys. **70**, 605 (1990).
[63] N. L. Doltsinis et P. J. Knowles, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93**, 2025 (1997).
[64] C. D. Sherrill, M. L. Leininger, T. J. V. Huis et H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. **108**, 1040 (1998).
[65] L. V. Slipchenko et A. I. Krylov, J. Chem. Phys. **117**, 4694 (2002).
[66] J. R. Flores et R. J. Gdanitz, J. Chem. Phys. **123**, 144316 (2005).
[67] Le résultat expérimental dans l'article de Alijah et Duxbury (1.411 eV) a été corrigé pour enlever l'énergie de point zéro en utilisant les calculs FCI/TZ2P de Sherrill et al. (0.004 eV).
[68] C. E. Blom, G. Grassi et A. Bauder, J. Am. Chem. Soc. **106**, 7427 (1984).
[69] M. Marchi, S. Azadi, M. Casula et S. Sorella, J. Chem. Phys. **131**, 154116 (2009).
[70] M. Bajdich, L. Mitas, G. Drobný et L. K. Wagner, Phys. Rev. Lett. **96**, 130201 (2006).
[71] M. Bajdich, L. Mitas, L. K. Wagner et K. E. Schmidt, Phys. Rev. B **77**, 115112 (2008).
[72] A. G. Anderson et W. A. Goddard III, J. Chem. Phys. **132**, 164110 (2010).
[73] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics. Second Edition* (Academic Press, London, 1992).
[74] G. A. Gallup, *Valence Bond Methods : Theory and applications* (Cambridge University Press, 2002).
[75] S. Shaik et P. C. Hiberty, *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory* (John Wiley & Sons, Inc, 2008).
[76] L. Song, Y. Mo, Q. Zhang et W. Wu, J. Comput. Chem. **26**, 514 (2005).
[77] M. Burkatzki, C. Filippi et M. Dolg, J. Chem. Phys. **126**, 234105 (2007).
[78] R. Assaraf et M. Caffarel, Phys. Rev. Lett. **83**, 4682 (1999).
[79] R. Assaraf et M. Caffarel, J. Chem. Phys. **113**, 4028 (2000).
[80] R. Assaraf et M. Caffarel, J. Chem. Phys. **119**, 10536 (2003).
[81] J. M. Ugalde et R. J. Boyd, Int. J. Quantum. Chem. **27**, 439 (1985).
[82] J. Cioslowski et G. Liu, J. Chem. Phys. **105**, 8187 (1996).
[83] P. M. W. Gill, D. O'Neill et N. A. Besley, Theor. Chim. Acc. **109**, 241 (2003).
[84] P. Gori-Giorgi et A. Savin, Phys. Rev. A **71**, 032513 (2005).
[85] A. Nagy, J. Chem. Phys. **125**, 184104 (2006).
[86] R. Assaraf, M. Caffarel et A. Scemama, Phys. Rev. E **75**, 035701(R) (2007).
[87] J. F. Dobson, K. McLennan, A. Rubio, J. Wang, T. Gould, H. M. Le et B. P. Dinte, Aust. J. Chem. **54**, 513 (2001).
[88] M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai et E. Kaxiras, J. Chem. Phys. **114**, 5149 (2001).
[89] X. Wu, M. C. Vargas, S. Nayak, V. Lotrich et G. Scoles, J. Chem. Phys. **115**, 8748 (2001).
[90] Q. Wu et W. Yang, J. Chem. Phys. **116**, 515 (2002).
[91] U. Zimmerli, M. Parrinello et P. Koumoutsakos, J. Chem. Phys. **120**, 2693 (2004).
[92] S. Grimme, J. Comput. Chem. **25**, 1463 (2004).
[93] A. D. Becke et E. R. Johnson, J. Chem. Phys. **122**, 154104 (2005).
[94] J. G. Ángyán, J. Chem. Phys. **127**, 024108 (2007).

[95] T. Sato et H. Nakai, J. Chem. Phys. **131**, 224104 (2009).
[96] O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli et U. Rothlisberger, Phys. Rev. Lett. **93**, 153004 (2004).
[97] Y. Zhao, N. E. Schultz et D. G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput. **2**, 364 (2006).
[98] J. Chai et M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. **131**, 174105 (2009).
[99] Y. Andersson, D. C. Langreth et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **76**, 102 (1996).
[100] J. F. Dobson et B. P. Dinte, Phys. Rev. Lett. **76**, 1780 (1996).
[101] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **92**, 246401 (2004).
[102] M. Kamiya, T. Tsuneda et K. Hirao, J. Chem. Phys. **117**, 6010 (2002).
[103] O. A. Vydrov et T. van Voorhis, J. Chem. Phys. **130**, 104105 (2009).
[104] O. A. Vydrov et T. van Voorhis, Phys. Rev. Lett. **103**, 063004 (2009).
[105] A. Heßelmann, G. Jansen et M. Schütz, J. Chem. Phys. **122**, 014103 (2005).
[106] I. C. Gerber et J. G. Ángyán, Chem. Phys. Lett. **416**, 370 (2005).
[107] I. C. Gerber et J. G. Ángyán, J. Chem. Phys. **126**, 044103 (2007).
[108] J. G. Ángyán, Phys. Rev. A **78**, 022510 (2008).
[109] E. Goll, H.-J. Werner et H. Stoll, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3917 (2005).
[110] E. Goll, H.-J. Werner, H. Stoll, T. Leininger, P. Gori-Giorgi et A. Savin, Chem. Phys. **329**, 276 (2006).
[111] E. Goll, H. Stoll, C. Thierfelder et P. Schwerdtfeger, Phys. Rev. A **76**, 032507 (2007).
[112] E. Goll, H.-J. Werner et H. Stoll, Chem. Phys. **346**, 257 (2008).
[113] E. Goll, M. Ernst, F. Moegle-Hofacker et H. Stoll, J. Chem. Phys. **130**, 234112 (2009).
[114] S. Chabbal, H. Stoll, H.-J. Werner et T. Leininger, Mol. Phys. **108**, 3373 (2010).
[115] S. Chabbal, D. Jacquemin, C. Adamo, H. Stoll et T. Leininger, J. Chem. Phys. **133**, 151104.
[116] E. Fromager, R. Cimiraglia et H. J. A. Jensen, Phys. Rev. A **81**, 024502 (2010).
[117] B. G. Janesko, T. M. Henderson et G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **130**, 081105 (2009).
[118] B. G. Janesko, T. M. Henderson et G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **131**, 034110 (2009).
[119] B. G. Janesko et G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **131**, 154106 (2009).
[120] J. Paier, B. G. Janesko, T. M. Henderson, G. E. Scuseria, A. Grüneis et G. Kresse, J. Chem. Phys. **132**, 094103 (2010).
[121] R. M. Irelan, T. M. Henderson et G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **135**, 094105 (2011).
[122] T. Gould et J. F. Dobson, Phys. Rev. B **84**, 241108 (2011).
[123] A. Savin et H.-J. Flad, Int. J. Quantum. Chem. **56**, 327 (1995).
[124] A. Savin, dans *Recent Advances in Density Functional Theory*, édité par D. P. Chong (World Scientific, 1996).
[125] A. Savin, dans *Recent Developments of Modern Density Functional Theory*, édité par J. M. Seminario (Elsevier, Amsterdam, 1996), pp. 327–357.
[126] R. Pollet, F. Colonna, T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner et A. Savin, Int. J. Quantum. Chem. **91**, 84 (2003).
[127] A. Savin, F. Colonna et R. Pollet, Int. J. Quantum. Chem. **93**, 166 (2003).
[128] P. Gori-Giorgi et A. Savin, Phys. Rev. A **73**, 032506 (2006).
[129] S. Paziani, S. Moroni, P. Gori-Giorgi et G. B. Bachelet, Phys. Rev. B **73**, 155111 (2006).
[130] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai et K. Hirao, J. Chem. Phys. **115**, 3540 (2001).
[131] T. Yanai, D. P. Tew et N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. **393**, 51 (2004).
[132] I. C. Gerber et J. G. Ángyán, Chem. Phys. Lett. **415**, 100 (2005).
[133] O. A. Vydrov et G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **125**, 234109 (2006).
[134] F. Furche, Phys. Rev. B **64**, 195120 (2001).
[135] E. A. Sanderson, Phys. Lett. **19**, 141 (1965).
[136] D. L. Freeman, Phys. Rev. B **15**, 5512 (1977).
[137] R. Moszynski, B. Jeziorski et K. Szalewicz, Int. J. Quantum. Chem. **45**, 409 (1993).
[138] G. E. Scuseria, T. M. Henderson et D. C. Sorensen, J. Chem. Phys. **129**, 231101 (2008).
[139] A. Grüneis, M. Marsman, J. Harl, L. Schimka et G. Kresse, J. Chem. Phys. **131**, 154115 (2009).
[140] A. D. McLachlan et M. A. Ball, Rev. Mod. Phys. **36**, 844 (1964).
[141] A. Szabo et N. S. Ostlund, Int. J. Quantum Chem. **S11**, 389 (1977).
[142] A. Szabo et N. S. Ostlund, J. Chem. Phys. **67**, 4351 (1977).
[143] J. Oddershede, Adv. Quantum Chem. **11**, 275 (1978).
[144] K. T. Tang et J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **118**, 4976 (2003).

[145] I. Røeggen et L. Veseth, Int. J. Quantum Chem. **101**, 201 (2005).
[146] P. Jurečka, J. Šponer, J. Černý et P. Hobza, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1985 (2006).
[147] T. Takatani, E. G. Hohenstein, M. Malagoli, M. S. Marshall et C. D. Sherrill, J. Chem. Phys. **132**, 144104 (2010).
[148] E. Goll, T. Leininger, F. R. Manby, A. Mitrushchenkov, H.-J. Werner et H. Stoll, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 3353 (2008).
[149] E. J. Baerends, Phys. Rev. Lett. **87**, 133004 (2001).
[150] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez et W. Yang, J. Chem. Phys. **129**, 121104 (2008).
[151] J. Gräfenstein et D. Cremer, Mol. Phys. **103**, 279 (2005).
[152] H. Stoll et A. Savin, dans *Density Functional Methods in Physics*, édité par R. M. Dreizler et J. da Providencia (Plenum, New York, 1985), pp. 177–207.
[153] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner et A. Savin, Chem. Phys. Lett. **275**, 151 (1997).
[154] R. Pollet, A. Savin, T. Leininger et H. Stoll, J. Chem. Phys. **116**, 1250 (2002).
[155] J. K. Pedersen, *Description of correlation and relativistic effects in calculations of molecular properties*, PhD thesis, University of Southern Denmark, Odense (2004).
[156] J. K. Pedersen et H. J. A. Jensen, non publié.
[157] E. Fromager, F. Réal, P. Wåhlin, U. Wahlgren et H. J. A. Jensen, J. Chem. Phys. **131**, 054107 (2009).
[158] M. Levy et J. P. Perdew, Phys. Rev. A **32**, 2010 (1985).
[159] M. Levy, W. Yang et R. G. Parr, J. Chem. Phys. **83**, 2334 (1985).
[160] M. Levy, Phys. Rev. A **43**, 4637 (1991).
[161] M. Levy et J. P. Perdew, Phys. Rev. B **48**, 11638 (1993).
[162] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
[163] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
[164] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
[165] G. C. Lie et E. Clementi, J. Chem. Phys. **60**, 1288 (1974).
[166] K. Pernal, Phys. Rev. A **81**, 052511 (2010).
[167] M. A. Buijse et E. J. Baerends, Mol. Phys. **100**, 401 (2002).
[168] A. M. K. Müller, Phys. Lett. A **105**, 446 (1984).
[169] E. Cancès et K. Pernal, J. Chem. Phys. **128**, 134108 (2008).
[170] S. Grimme, J. Chem. Phys. **124**, 034108 (2006).
[171] T. Schwabe et S. Grimme, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 4398 (2006).
[172] Y. Zhang, X. Xu et W. A. Goddard III, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **106**, 4963 (2009).
[173] E. Brémond et C. Adamo, J. Chem. Phys. **135**, 024106 (2011).
[174] E. Fromager et H. J. A. Jensen, Phys. Rev. A **78**, 022504 (2008).
[175] B. J. Lynch et D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A **107**, 8996 (2003).
[176] A. Görling et M. Levy, Phys. Rev. B **47**, 13105 (1993).
[177] E. Engel, dans *A Primer in Density Functional Theory*, édité par C. Fiolhais, F. Nogueira et M. A. L. Marques (Springer, Berlin, 2003), Vol. 620 of Lecture Notes in Physics, pp. 56–122.