

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie UMR 7177

THÈSE présentée par :

Killian DEUR

soutenue le : 19 septembre 2018

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie / Chimie Théorique

**Etats excités en théorie de la fonctionnelle de
la densité pour les ensembles : du modèle de
Hubbard à l'hamiltonien exact avec séparation
de portée**

THÈSE dirigée par :

Dr FROMAGER Emmanuel

Maître de Conférences, Université de Strasbourg, France

RAPPORTEURS :

Dr TOULOUSE Julien

Maître de Conférences, Sorbonne Université, France

Dr LOOS Pierre-François

Chargé de Recherche, Université de Toulouse, France

EXAMINATEURS :

Pr HELGAKER Trygve

Professeur, Université d'Oslo, Norvège

Dr DANIEL Chantal

Directrice de Recherche, Université de Strasbourg, France

Pr MARQUARDT Roberto

Professeur, Université de Strasbourg, France

Remerciements

Trois années passionnantes s'achèvent. Je garde en mémoire tous ces souvenirs passés avec les personnes que j'ai rencontré à Strasbourg. Mes premiers remerciements vont à Emmanuel Fromager, qui a été un directeur de thèse incroyable. Il a toujours été présent, même quand il n'avait pas le temps et a été très attentif et de bon conseil. Cela a été très formateur de travailler avec toi. Ensuite, je remercie chaleureusement Vincent Robert qui m'a accueilli au laboratoire et avec qui j'ai partagé le module de Spectroscopie pour les étudiants de troisième année de licence. J'en garde vraiment un super souvenir. Je tiens ensuite à remercier grandement tous les membres du laboratoire, Chantal Daniel, qui me fait l'honneur d'être mon examinatrice de thèse et avec qui j'ai passé de très agréables moments durant les innombrables pauses café. Roberto Marquardt, qui me fait aussi l'honneur d'être mon examinateur de thèse et avec qui j'ai adoré partager le module "Interaction onde-matière" pour les étudiants de deuxième année de licence et les quelques pintes dans les quelques bars. Etienne Gindensperger, avec qui je partage le souvenir du magnifique séjour au Japon et les huit heures passionnantes passées à l'aéroport de Francfort en raison d'un important retard causé par la pollution de Pékin... Enfin merci à Christophe Gourlaouen, pour tous ces moments au restaurant, devant une bière (non un cidre plutôt) et pour toutes ces discussions sur la chimie en général et pour bien d'autres sujets ... Je remercie aussi Mehboob, qui m'a appris un certain nombre de choses en bash et avec qui j'ai un article en commun. Merci beaucoup à Stefan, tes connaissances en programmation m'ont plus qu'aidées, merci de m'avoir accueilli à Zurich, danke! Merci à Sergi et Maria pour les discussions animées en buvant un café. Merci à Paola Sager, pour tout le côté administratif et gestion, qui, de ce fait, ne m'a jamais posé problème grâce à elle. Merci à Sylvie Fersing, pour tout le côté informatique, en particulier pour m'avoir aidé à compiler certains programmes quelques peu réfractaires. Sans son aide, je n'aurais pas pu autant avancer dans mes projets de recherche. Enfin merci à mes deux voisins de bureau, Bruno et Laurent, qui sont devenus de véritables amis. J'espère de tout coeur continuer à travailler avec vous dans un futur proche. Merci à Mauricio, c'était très agréable de travailler avec lui, hasta luego! Merci beaucoup à Julien pour ses conseils et pour avoir catalysé mon adaptation à l'université de Strasbourg et à la Kfet de chimie. Merci aussi à Clément, bon courage pour ta thèse! Je n'oublie pas Olivier, pour les sessions d'escalades et pour ses pas de dance dans des situations plutôt hors contextuelles. Une pensée à mes amis japonais, Toshi, Miki, Chisa et à ceux avec qui j'ai pu travailler et partager des sujets passionnants, Naoki, Masa, merci pour l'accueil extraordinaire à Nagoya et pour le karaoké, un grand merci aussi à Tetsuya Taketsugu pour son superbe accueil à Sapporo, arigato gozaimasu! Et bien sûr merci beaucoup aux stagiaires que j'ai supervisés, je pense que vous vous en sortez sans trop de séquelles. Par ordre chronologique, Balthazar, Sayan et Tlektés, merci d'avoir porté de l'intérêt à ce que nous faisons avec Manu, il me semble qu'on a réussi à consolider votre goût pour la recherche, grâce à vous j'ai gagné un temps précieux. Et surtout, gardez votre curiosité!

C'est définitivement le plus beau des défauts.

Viennent ensuite les personnes hors domaine professionnel. Je pense à Loïc qui m'a aidé à m'installer quand j'ai commencé ma thèse et qui a, littéralement, toujours été là quand j'avais besoin d'aide. Sa grande générosité me stupéfiera toujours, je n'oublierai jamais nos fous rires, et il y en aura encore! Merci à Alex, mon pote de prépa, de Nîmes à Strasbourg, il faut croire qu'on se suit! Félicitations à Sabrina et à toi pour votre petit gars! En parlant de la prépa de Nîmes, merci à toi, Rémi, pour nos parties geek, toujours accompagnées de bonne humeur. Merci à un autre Alex avec qui nous avons eu des débats et des soirées mémorables, il se reconnaîtra. Merci Adrien, c'est toujours très agréable de discuter avec toi sur la physique ou les maths. Merci à Célian pour sa bonne humeur! Croyez moi quand je vous dis que j'ai envie de remercier tout le monde individuellement mais le manuscrit risque fortement de s'alourdir! Alors merci à tous les potes de la Kfet de chimie, merci Capu, Lucie, Guigui, Mickaël, Gabriel, Nina, Alexandra, Phil (très belles photos!), Emine, Nono, et j'en oublie beaucoup ... Merci à Jimmy, mon pote organicien, que de soirées sympas!

Merci à Mary, ma petite soeur et à Greg mon grand frère d'être toujours là pour moi. Merci à mes parents qui m'ont toujours encouragé et qui m'ont toujours laissé libre dans mes choix, j'ai pu constater, autour de moi, que cette liberté n'est pas toujours acquise pour tout le monde, merci à vous d'être au-dessus de cela.

Merci à toi, Margot, merci de m'avoir parfois supporté, j'ai de la chance de t'avoir rencontré. Et merci pour cette magnifique représentation de l'éthylène twisté qui se trouve dans ce manuscrit. Merci à l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques 222 et à l'ANR MCFUNEX pour le financement. Enfin, après cette anaphore de "merci à", un dernier grand merci à mon jury, Julien Toulouse, Pierre-François Loos, Trygve Helgaker et une nouvelle fois Chantal Daniel et Roberto Marquardt, en espérant que ce manuscrit vous plaise.

Liste des publications

- Exact ensemble density functional theory for excited states in a model system :
Investigating the weight dependence of the correlation energy.
K. Deur, L. Mazouin, and E. Fromager, *Physical Review B* 95, 035120 (2017).
- Combining extrapolation with ghost interaction correction in range-separated ensemble density functional theory for excited states.
Md. M. Alam, K. Deur, S. Knecht, and E. Fromager, *The Journal of Chemical Physics* 147, 204105 (2017).
- Exploring weight-dependent density-functional approximations for ensembles in the Hubbard dimer.
K. Deur, L. Mazouin, B. Senjean, and E. Fromager, *The European Physical Journal* 91 : 162 (2018).
- State-averaged multiconfigurational density-functional theory based on range separation, ensembles and the density-matrix renormalization group method.
K. Deur, E. Fromager and S. Knecht, in preparation (2018).
- Exact extraction of individual excited-state energies from ensemble density-functional theory.
K. Deur and E. Fromager, in preparation (2018).
- Non-adiabatic couplings in density-functional theory for ensembles.
K. Deur, T. Zhanabekova and E. Fromager, in preparation (2018).

Avant-propos

Tout au long de ce manuscrit, les unités atomiques seront utilisées. Nous considérons donc l'hartree comme unité d'énergie :

$$E_h = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} \approx 4,359 \cdot 10^{-18} \text{ J} \approx 27,21 \text{ eV},$$

et le bohr comme unité de distance :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 5,291 \cdot 10^{-11} \text{ m} \approx 0,053 \text{ \AA}.$$

Les constantes fondamentales suivantes ont été utilisées :

- La permittivité diélectrique du vide $\epsilon_0 \approx 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$.
- La constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, où $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ est la constante de Planck.
- La masse de l'électron au repos $m_e \approx 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.
- La charge élémentaire $e \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Ainsi nous pouvons procéder à l'adimensionnement des équations utilisées dans le cadre de la théorie de la structure électronique. Pour cela nous définissons les quantités réduites, respectivement pour l'énergie, la distance, la masse, la charge électrique et le moment angulaire :

$E^* = \frac{E}{E_h}$, $r^* = \frac{r}{a_0}$, $m^* = \frac{m}{m_e}$, $Q^* = \frac{Q}{e}$ et $J^* = \frac{J}{\hbar}$. En guise d'exemple, considérons l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène écrite en coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 \Psi(r, \theta, \phi) + V(r) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi).$$

En termes de quantités réduites cette dernière équation s'écrit :

$$-\frac{1}{2} \nabla_{r^*}^2 \Psi(r^*, \theta, \phi) + V^*(r^*) \Psi(r^*, \theta, \phi) = E^* \Psi(r^*, \theta, \phi),$$

où $V^* = -\frac{1}{r^*}$.

Finalement, nous omettrons les exposants étoilés dans la suite et nous conviendrons que nous utilisons les unités atomiques.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 Théorie de la fonction d'onde | 3 |
| 1.1 Hamiltonien moléculaire et approximation de Born-Oppenheimer | 4 |
| 1.2 Hamiltonien électronique en seconde quantification | 7 |
| 1.3 Méthode Hartree-Fock | 9 |
| 1.4 Méthode post-Hartree-Fock | 11 |
| 1.4.1 Corrélation électronique | 11 |
| 1.4.2 Traitement par perturbation | 12 |
| 1.4.3 Interaction de configuration | 14 |
| 1.4.4 Méthode du cluster couplé | 16 |
| 1.5 Champ multiconfigurationnel auto-cohérent | 18 |
| 1.5.1 Nécessité d'une approche multiconfigurationnelle : Exemple de la molécule H_2 | 18 |
| 1.5.2 Champ multiconfigurationnel auto-cohérent "state-specific" | 19 |
| 1.5.3 Champ multiconfigurationnel auto-cohérent "state-averaged" | 20 |
| 1.5.4 Notion d'espace actif complet | 21 |
| 1.5.5 Utilisation des poids de Boltzmann dans les méthodes "state-averaged" | 23 |
| 1.6 Groupe de renormalisation de la matrice de densité | 25 |
| 1.7 Traitement post-champ multiconfigurationnel auto-cohérent | 27 |
| 2 Théorie de la fonctionnelle de la densité et extensions aux états excités | 31 |
| 2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité | 32 |
| 2.1.1 Densité électronique | 32 |
| 2.1.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn | 33 |
| 2.1.3 Transformation de Legendre-Fenchel | 35 |
| 2.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité Kohn-Sham | 36 |
| 2.1.5 Fonctionnelles approchées usuelles | 37 |
| 2.1.6 Connexion adiabatique | 39 |
| 2.1.7 Séparation de portée | 41 |
| 2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps | 44 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.2.1 | Théorème de Runge-Gross | 44 |
| 2.2.2 | Théorie de la réponse linéaire | 44 |
| 2.2.3 | Théorie de la fonctionnelle de la densité Kohn-Sham dépendante du temps | 46 |
| 2.2.4 | Approximation adiabatique | 48 |
| 2.3 | Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles appliquée aux états excités | 50 |
| 2.3.1 | Etats excités en théorie de la fonctionnelle de la densité non-dépendante du temps | 50 |
| 2.3.2 | Connexion adiabatique généralisée pour les ensembles | 53 |
| 2.3.3 | Dérivée discontinue | 54 |
| 2.3.4 | Méthode d'interpolation linéaire | 55 |
| 3 | Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles avec séparation de portée. | 61 |
| 3.1 | Motivation | 62 |
| 3.2 | Combinaison de la méthode d'interpolation linéaire avec correction de l'interaction fantôme pour l'énergie d'ensemble dans le cadre de la séparation de portée - Article Md. M. Alam, K. Deur, S. Knecht and E. Fromager, J. Chem. Phys. 147, 204105 (2017) | 63 |
| 3.3 | Conclusions et perspectives | 78 |
| 4 | Extraction directe des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble | 81 |
| 4.1 | Construction des énergies individuelles | 82 |
| 4.2 | Croisement entre deux surfaces d'énergie potentielle adiabatiques | 84 |
| 4.2.1 | Généralités | 84 |
| 4.2.2 | Intersection conique | 86 |
| 4.3 | Détermination d'une intersection conique | 86 |
| 4.3.1 | H_3^+ | 86 |
| 4.3.2 | Éthylène | 92 |
| 5 | Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles appliquée au modèle de Hubbard | 97 |
| 5.1 | Généralités | 98 |
| 5.2 | Motivation | 99 |
| 5.3 | Théorie de la fonctionnelle de la densité exacte pour les états excités dans un système modèle : Étude de la dépendance en poids de l'énergie de corrélation - Article K. Deur, L. Mazouin and E. Fromager, Phys. Rev. B 95, 035120 (2017) | 100 |
| 5.4 | Exploration de la dépendance du poids dans les approximations de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles dans le dimère de Hubbard - Article K. Deur, L. Mazouin, B. Senjean and E. Fromager, Eur. Phys. J.B, 91 : 162 (2018) Eur. Phys. J. B,(2018) | 118 |
| 5.5 | Conclusions et perspectives | 137 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6 | Couplages non-adiabatiques en théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles | 141 |
| 6.1 | Extraction des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble pour le dimère de Hubbard | 142 |
| 6.2 | Détermination des couplages non-adiabatiques pour le dimère de Hubbard | 149 |
| 6.2.1 | Dimère de Hubbard avec dépendance géométrique | 149 |
| 6.2.2 | Couplage non adiabatique dérivatif | 152 |
| | Conclusion | 159 |
| A | Établissement de l'énergie d'ensemble à partir des énergies auxiliaires shiftées individuelles | I |
| B | Introduction de la relaxation orbitalaire dans les méthodes hybrides par séparation de portée | III |
| C | Dimère de Hubbard | VII |
| C.1 | Signe de $E_{Hxc}^w(n=1)$ et de $\Delta_{Hxc}^w(n) _{n=1}$ dans le cas du dimère de Hubbard | VII |
| C.2 | Paramètres et dérivations du dimère de Hubbard dépendant de la géométrie | VIII |

Liste des acronymes

- CA** connexion adiabatique. 39–41, 50, 54
- CAS** espace actif complet. 21, 22, 92
- CASSCF** champ auto-cohérent de l'espace actif complet. 21, 23, 50, 82
- CC** cluster couplé. 16, 17, 28
- CI** interaction de configuration. 15–17, 19
- CISD** interaction de configuration simple et double. 16, 22, 27, 28
- DD** dérivée discontinue. 55, 83, 88, 137, 142, 143, 155, 156, VII
- DFA** approximation de la fonctionnelle de la densité. 100, 137
- DFT** théorie de la fonctionnelle de la densité. 32, 34–36, 38, 39, 41, 43, 44, 46, 50–52, 78, 82, 86, 93, 99, 137, 142, 156
- DMRG** groupe de renormalisation de la matrice densité. 27, 28, 41, 92, III
- eDFT** théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles. 50, 57, 62, 86, 88, 92, 99, 137, 142, 149, 152, 153, 155
- FCI** full CI. 15, 16, 21, 49, 63, 84, 86–92
- GACE** connexion adiabatique généralisée pour les ensembles. 53, 100
- GGA** approximation des gradients généralisés. 38
- GI** interaction fantôme. 63, 78, 87, 89, 92
- GOK** Gross-Oliveira-Kohn. 20, 24, 50, 51, 55
- HF** Hartree-Fock. 10–15, 17–19, 22, 27, 28, 38, 39
- KS** Kohn-Sham. 36, 37, 39, 43, 46–48, 50, 52, 53, 55, 62, 99, 100, 137, 142–144, 147, 152–155
- LDA** approximation de la densité locale. 38, 49, 53, 86, 88, 89, 92, 93
- LIM** méthode d'interpolation linéaire. 56, 57, 63, 78, 82, 87–89
- MCSCF** champ multiconfigurationnel auto-cohérent. 19–22, 27, 28, 39, 41

- meta-GGA** approximation des gradients meta-généralisés. 38
- MP2** Møller-Plesset d'ordre 2. 13, 14, 19, 22, 28, 39
- MPO** opérateur produit matriciel. 27
- MPS** état produit matriciel. 25, 26
- MRCI** interaction de configuration multi-référence. 28
- MRPT2** théorie de la perturbation multi-référence. 28
- NAC** couplage non adiabatique. 6, 7, 149, 151–156
- OA** orbitale atomique. 18, 87, 98
- OM** orbitale moléculaire. 18, 22, 92, 143, III
- PES** surface d'énergie potentielle. 84, 152
- RASSCF** champ auto-cohérent dans l'espace actif restreint. 22
- RDM** matrice de densité réduite. 9, IV, V
- SA-DMRG** groupe de renormalisation de la matrice densité "state-averaged". 27, 93
- SVD** décomposition en valeurs singulières. 25–27
- TD-DFT** théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps. 44, 46, 48–50, 53, 55, 92, 152
- WIDFA** approximation de la fonctionnelle de la densité indépendante du poids. 53, 55–57, 62, 87, 92, III, IV

Introduction

La description des systèmes comportant plusieurs électrons est d'une grande importance car ce type de problème concerne aussi bien des atomes, des molécules ou des solides. En particulier, la répulsion électronique ne permet pas une résolution exacte des équations de la mécanique quantique, ainsi les énergies du système ne peuvent pas être déterminées exactement. Un grand nombre de méthodes ont été développées afin d'approcher les énergies exactes. Dans le cadre de la chimie quantique, ces méthodes sont utilisées afin de déterminer l'énergie de l'état fondamental d'une molécule mais aussi celles des états excités. En effet, en photochimie ou encore en dynamique moléculaire, l'étude des états excités permet de décrire un grand nombre de phénomènes tels que la fluorescence, la phosphorescence ou encore des relaxations vers l'état fondamental s'effectuant en des durées extrêmement courtes. On parle alors de processus ultra-rapide. Cependant, lorsque la taille d'une molécule devient trop importante, le temps de calcul utilisé par un ordinateur peut devenir largement conséquent (de l'ordre de un an ou bien plus). Il est donc important de chercher de nouvelles méthodes permettant de réduire ce coût de calcul. Ainsi, se dégage une théorie appelée théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant, par réduction du nombre de degrés de liberté du système considéré, de réduire le temps de calcul. Or, la détermination des énergies des états excités dans le cadre de la DFT se fait par incorporation du temps dans le formalisme même, donnant lieu à la DFT dépendante du temps (TD-DFT). Cette dépendance temporelle provoque un certain nombre de problèmes théoriques tel que l'absence d'excitations électroniques multiples dans le spectre amenés par la TD-DFT ou encore la mauvaise description des excitations par transfert de charge. Pour pallier à cela, une approche de la DFT non dépendante du temps, appelée DFT pour les ensembles, permet en principe de lever les problèmes rencontrés en TD-DFT. Elle permettrait, en plus, de déterminer les états excités d'une molécule, avec un temps de calcul plus court. De plus, une théorie hybride combinant DFT et fonction d'onde par l'intermédiaire d'une séparation de portée sur l'interaction coulombienne permet de récupérer l'ensemble de la corrélation électronique. Une nouvelle méthode de détermination des énergies des états excités par extraction directe à partir de l'énergie d'ensemble sera présentée. Cela sera le principal objectif de ce manuscrit de thèse.

Les deux premiers chapitres regroupent tous les outils théoriques nécessaires sur les fonctions d'ondes et sur la DFT afin d'appréhender le problème posé. Principalement les notions de corrélation électronique dynamique et statique sont abordées et les méthodes usuelles quant au traitement de la corrélation sont décrites dans leur ensemble. Ces méthodes sont utilisées tout en voulant déterminer des énergies pour les états excités. Nous discuterons de leur détermination dans le cadre d'une théorie hybride fonction d'onde-DFT. Le troisième chapitre, nommé "Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles avec séparation de portée" aborde une difficulté appelée "interaction fantôme" apparaissant lorsque la DFT pour les ensembles est utilisée. Nous verrons qu'elle peut être corrigée. Le quatrième chapitre, "Extraction directe des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble" a pour objectif de montrer que des problèmes nécessitant une approche multiconfigurationnelle, en général traitées par une méthode fonction d'onde, peut aussi être traitée en DFT pour les ensembles. A condition de pouvoir déterminer les énergies individuelles des différents états excités, ce qui sera fait dans ce chapitre. Le cinquième chapitre intitulé "Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles appliquée au modèle de Hubbard" permet de cerner comment une fonctionnelle d'échange-corrélation, objet important en DFT, peut être développée et utilisée dans le cas d'un système modèle, à savoir le modèle de Hubbard. Enfin dans le dernier chapitre, "Couplages non-adiabatiques en théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles", nous proposons une méthode basée sur la DFT pour les ensembles permettant de calculer des couplages non-adiabatiques, il s'agit d'objets importants lors de la description de la topologie des surfaces d'énergies potentielles d'états excités.

Chapitre 1

Théorie de la fonction d'onde

*« The "paradox" is only a conflict
between reality and your feeling of
what reality "ought to be." »*

R. Feynman

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 1.1 Hamiltonien moléculaire et approximation de Born-Oppenheimer | 4 |
| 1.2 Hamiltonien électronique en seconde quantification | 7 |
| 1.3 Méthode Hartree-Fock | 9 |
| 1.4 Méthode post-Hartree-Fock | 11 |
| 1.4.1 Corrélacion électronique | 11 |
| 1.4.2 Traitement par perturbation | 12 |
| 1.4.3 Interaction de configuration | 14 |
| 1.4.4 Méthode du cluster couplé | 16 |
| 1.5 Champ multiconfigurationnel auto-cohérent | 18 |
| 1.5.1 Nécessité d'une approche multiconfigurationnelle : Exemple de la molécule H_2 | 18 |
| 1.5.2 Champ multiconfigurationnel auto-cohérent "state-specific" | 19 |
| 1.5.3 Champ multiconfigurationnel auto-cohérent "state-averaged" | 20 |
| 1.5.4 Notion d'espace actif complet | 21 |
| 1.5.5 Utilisation des poids de Boltzmann dans les méthodes "state-averaged" | 23 |
| 1.6 Groupe de renormalisation de la matrice de densité | 25 |
| 1.7 Traitement post-champ multiconfigurationnel auto-cohérent | 27 |

1.1 Hamiltonien moléculaire et approximation de Born-Oppenheimer

Selon les postulats de la mécanique quantique, connaître l'état d'une molécule possédante N_n noyaux et N électrons à l'instant t se fait par la connaissance d'un objet appelé fonction d'onde et qui s'écrit de manière générale $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ avec $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, où chaque vecteur $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ représente les trois coordonnées spatiales du $i^{\text{ème}}$ électron. De la même manière, $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n})$, avec $\mathbf{R}_I = (x_I, y_I, z_I)$ représente les trois coordonnées spatiales du $I^{\text{ème}}$ noyau. Nous allons toujours chercher à obtenir les énergies stationnaires. Ainsi la variable temporelle t (qui en mécanique quantique non-relativiste est le temps newtonien) peut être ignorée. Pour obtenir l'énergie de la molécule, il est primordial d'écrire son hamiltonien moléculaire :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn}, \quad (1.1)$$

avec

$$\hat{T}_n \equiv -\frac{1}{2} \sum_I \nabla_{\mathbf{R}_I}^2, \quad (1.2)$$

l'opérateur énergie cinétique pour les noyaux I ,

$$\hat{T}_e \equiv -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad (1.3)$$

l'opérateur énergie cinétique pour les électrons i .

Les opérateurs \hat{W}_{ee} , \hat{V}_{ne} et \hat{V}_{nn} décrivent respectivement la répulsion coulombienne entre électrons, entre les électrons et les noyaux et entre noyaux, ils permettent la création d'états liés, autrement dit la liaison chimique ne peut pas s'expliquer sans ces opérateurs. Nous allons les détailler :

$$\hat{W}_{ee} \equiv \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.4)$$

$$\hat{V}_{ne} \equiv - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (1.5)$$

et

$$\hat{V}_{nn} \equiv \sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (1.6)$$

où Z_I et Z_J représentent respectivement le nombre de protons du noyau I et du noyau J. En vue de la difficulté de cet hamiltonien, certaines approximations sont les bienvenues. En rappelant que la masse des noyaux est largement supérieure à celle des électrons, un découplage de la fonction d'onde totale en une fonction d'onde purement électronique et une fonction d'onde purement nucléaire doit être possible. De plus l'énergie cinétique des noyaux peut être négligeable devant celle des électrons.

Nous allons donc introduire ce qu'est l'approximation de Born-Oppenheimer et dans quelle mesure cette approximation peut ne plus convenir. Écrivons l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn}. \quad (1.7)$$

Ainsi les équations aux valeurs propres suivantes, connues sous le nom d'équations de Schrödinger stationnaires, peuvent être écrites pour déterminer les énergies stationnaires :

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) &= E\Psi(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \\ \hat{H}_e\Phi_i(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) &= V_i(\underline{\mathbf{R}})\Phi_i(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}), \end{aligned} \quad (1.8)$$

où E est l'énergie stationnaire exacte et $V_i(\underline{\mathbf{R}})$ est l'énergie stationnaire électronique lorsque les noyaux sont dans une géométrie $\underline{\mathbf{R}}$. $\Psi(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}})$ est la fonction d'onde totale, elle peut être écrite sous la forme d'un développement dit de Born-Oppenheimer :

$$\Psi(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) = \sum_i \Phi_i(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}})\chi_i(\underline{\mathbf{R}}), \quad (1.9)$$

avec $\chi_i(\underline{\mathbf{R}})$ la fonction d'onde nucléaire. En utilisant ce développement dans la première Eq. (1.8), en multipliant à gauche par $\Phi_j^*(\underline{\mathbf{r}}', \underline{\mathbf{R}})$ et en intégrant sur les coordonnées électroniques $\underline{\mathbf{r}}$ en tenant compte des conditions d'orthonormalisations suivantes :

$$\begin{aligned} \sum_i \Phi_i^*(\underline{\mathbf{r}}', \underline{\mathbf{R}})\Phi_i(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) &= \delta(\underline{\mathbf{r}} - \underline{\mathbf{r}}') \\ \int \Phi_i^*(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}})\Phi_j(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) d\underline{\mathbf{r}} &= \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (1.10)$$

nous aboutissons à :

$$\int d\mathbf{r} \sum_i \Phi_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{H} \Phi_i^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}) = (\hat{T}_n + V_j(\mathbf{R}) \hat{\mathbb{1}}) \chi_i(\mathbf{R}) - \sum_i (\delta_{ij} \hat{T}_n - \langle \Phi_j | \hat{T}_n | \Phi_i \rangle \hat{\mathbb{1}}) \chi_i(\mathbf{R}) = E \chi_j(\mathbf{R}) \quad (1.11)$$

avec $\hat{\mathbb{1}}$, l'opérateur identité.

De manière plus compacte cette équation peut se réécrire :

$$(\hat{T}_n + V_j(\mathbf{R}) \hat{\mathbb{1}}) \chi_j(\mathbf{R}) - \sum_i \hat{\Lambda}_{ij} \chi_i(\mathbf{R}) = E \chi_j(\mathbf{R}), \quad (1.12)$$

avec

$$\hat{\Lambda}_{ij} = \delta_{ij} \hat{T}_n - \langle \Phi_j | \hat{T}_n | \Phi_i \rangle \hat{\mathbb{1}}, \quad (1.13)$$

appelé **couplage non adiabatique (NAC)**. En développant l'opérateur \hat{T}_n dont l'expression est donnée par l'Eq. (1.2), on peut montrer que le **NAC** s'écrit :

$$\hat{\Lambda}_{ij} = \frac{1}{2} \left(2\tau_{ij}^{(1)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}_i} + \tau_{ij}^{(2)} \hat{\mathbb{1}} \right), \quad (1.14)$$

avec

$$\tau_{ij}^{(1)} = \langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_i} \Phi_j \rangle, \quad (1.15)$$

le **NAC** dérivatif et

$$\tau_{ij}^{(2)} = \langle \Phi_i | \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \Phi_j \rangle, \quad (1.16)$$

le **NAC** scalaire. Signalons d'ores et déjà que ce dernier est en général négligeable. Si les éléments extra-diagonaux de $\hat{\Lambda}_{ij}$ sont négligés, on peut réécrire l'Eq. (1.12) :

$$(\hat{T}_n + V_j(\mathbf{R}) \hat{\mathbb{1}}) \chi_j(\mathbf{R}) - \hat{\Lambda}_{jj} \chi_j(\mathbf{R}) = E \chi_j(\mathbf{R}), \quad (1.17)$$

soit sous forme plus compacte,

$$(\hat{T}_n + \hat{V} - \hat{\Lambda})\chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}). \quad (1.18)$$

Dans ce cas on parle d'approximation de Born-Oppenheimer, si de plus les termes de NAC $\hat{\Lambda}_{ij}$ sont tous négligés, ce qui revient à supposer que les états électroniques sont suffisamment séparés, l'équation suivante est obtenue :

$$(\hat{T}_n + \hat{V})\chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}), \quad (1.19)$$

et on parle d'approximation de Born-Oppenheimer adiabatique. Nous allons donc nous focaliser sur l'hamiltonien électronique en supposant que l'approximation de Born-Oppenheimer adiabatique est vérifiée et nous allons à présent discuter de méthodes usuelles utilisées dans le cadre de la chimie quantique permettant de déterminer l'énergie électronique d'un système à plusieurs électrons.

1.2 Hamiltonien électronique en seconde quantification

A présent, nous nous plaçons dans l'espace orbitaire, considérons $\{\phi_I(X)\}$ une base de spin-orbitales où $X = (\mathbf{r}, \sigma)$ avec $\mathbf{r} = (x, y, z)$ représentant les coordonnées spatiales d'un électron et $\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$ les coordonnées de spin (up ou down) pour un électron. Un déterminant de Slater est un produit anti-symétrisé et normalisé de plusieurs spin orbitales s'écrivant comme suit pour un système à N électrons :

$$\langle X_1 X_2 \dots X_N | \Phi \rangle = \langle X_1 X_2 \dots X_N | \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(X_1) & \phi_2(X_1) & \dots & \phi_N(X_1) \\ \phi_1(X_2) & \phi_2(X_2) & \dots & \phi_N(X_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(X_N) & \phi_2(X_N) & \dots & \phi_N(X_N) \end{vmatrix}. \quad (1.20)$$

En notant $\int dX \equiv \int d\mathbf{r} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow}$, l'hamiltonien électronique en seconde quantification s'écrit de la manière suivante :

$$\hat{H} = \sum_{IJ} h_{IJ} \hat{a}_I^\dagger \hat{a}_J + \frac{1}{2} \sum_{IJKL} g_{IJKL} \hat{a}_I^\dagger \hat{a}_K^\dagger \hat{a}_L \hat{a}_J, \quad (1.21)$$

où

$$h_{IJ} = \langle \phi_I | \hat{h} | \phi_J \rangle = \int \phi_I^*(X) \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \right) \phi_J(X) dX, \quad (1.22)$$

sont les intégrales monoélectroniques avec

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (1.23)$$

et

$$g_{IJKL} = \iint \frac{\phi_I^*(X_1) \phi_K^*(X_2) \phi_J(X_1) \phi_L(X_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dX_1 dX_2 \quad (1.24)$$

sont les intégrales bi-électroniques.

Notons que cette écriture de l'hamiltonien est valide pour n'importe quel nombre N d'électrons.

Avec l'hamiltonien donné par l'Eq. (1.21), un déterminant de Slater en tant que vecteur d'état

(ket) à plusieurs électrons peuplant un espace de Fock s'écrit sous la forme :

$$|\Phi\rangle = \prod_I \hat{a}_I^\dagger |vac\rangle, \quad (1.25)$$

où $|vac\rangle$ représente l'état quantique du vide, c'est à dire l'absence d'électrons.

Nous nous plaçons dans un cadre non relativiste, ce qui implique que nous pouvons travailler en algèbre réelle. Ainsi les spin-orbitales peuvent s'écrire sous la forme $\phi_I(X) = \phi_{i\tau}(\mathbf{r}, \sigma) = \phi_i(\mathbf{r}) \delta_{\sigma\tau}$.

Ainsi l'hamiltonien (1.21) s'écrit sous la forme suivante [1] :

$$\hat{H} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ik|jl\rangle (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}), \quad (1.26)$$

où nous notons

$$\hat{E}_{ij} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{i,\sigma}^\dagger \hat{a}_{j,\sigma} \quad (1.27)$$

et

$$\langle ik|jl\rangle = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2) \quad (1.28)$$

représente l'interaction coulombienne entre les électrons du système considéré. Afin d'évaluer l'énergie du système nous adoptons l'approche variationnelle, pour cela, nous considérons un vecteur d'état $|\Psi\rangle$ à plusieurs électrons et calculons la valeur moyenne suivante $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$.

Pour ce faire, définissons les **matrices de densité réduites (RDM)** pour un électron

$$D_{ij} = \langle\Psi|\hat{E}_{ij}|\Psi\rangle \text{ et pour deux électrons } D_{ijkl} = \langle\Psi|\hat{E}_{ij}\hat{E}_{kl} - \delta_{jk}\hat{E}_{il}|\Psi\rangle.$$

En guise d'application dans le cadre de la chimie quantique nous considérons une configuration électronique au sein de laquelle chaque orbitale est doublement occupée par un électron dans l'état de spin up et un autre dans l'état de spin down. Il s'agit d'un problème à couche fermée.

Dans un tel cas le vecteur d'état donné par l'équation (1.25) s'écrit plus précisément

$$|\Phi\rangle = \prod_i^{N/2} \prod_\sigma \hat{a}_{i,\sigma}^\dagger |vac\rangle \text{ où } N \text{ est le nombre (pair) d'électrons. On peut dès lors montrer que [1]}$$

$$D_{ij} = 2\delta_{ij} \text{ et } D_{ijkl} = 4\delta_{ij}\delta_{kl} - 2\delta_{jk}\delta_{il} \text{ ainsi l'énergie calculée avec l'hamiltonien (1.26) s'écrit :}$$

$$\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j=1}^{N/2} (2\langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle). \quad (1.29)$$

Dans cette dernière expression $\langle ij|ij\rangle$ est appelée intégrale de Coulomb et $\langle ij|ji\rangle$ est l'intégrale d'échange. Alors que la première intégrale peut avoir une compréhension classique, il s'agit du terme de Hartree, l'intégrale d'échange apparait par nécessité d'utiliser un vecteur d'état multiélectronique possédant la propriété d'anti-symétrie (cas du déterminant de Slater). Cette propriété essentielle pour un système de fermions (dans notre cas les électrons) est purement quantique et ne s'explique que dans ce dernier cadre. Remarquons que les spin-orbitales $\phi_I(X)$ ont été choisies de manière arbitraire (construites avec des orbitales de type Slater ou encore des gaussiennes ...), pour décrire par exemple un système moléculaire il est nécessaire d'optimiser le déterminant de Slater construit. Nous allons donc aborder une méthode dite de champ moyen permettant de déterminer un jeu de spin-orbitales optimisées.

1.3 Méthode Hartree-Fock

Afin d'optimiser une fonction d'onde électronique nous introduisons un opérateur de rotation orbitalaire $\hat{\kappa}$ tel que

$$|\Phi(\kappa)\rangle = e^{-\hat{\kappa}}|\Phi\rangle, \quad (1.30)$$

où $|\Phi\rangle$ est une configuration électronique de référence qui sera ici un déterminant de Slater. De plus $\hat{\kappa}$ est un opérateur anti-hermitien s'écrivant de manière générale

$$\hat{\kappa} = \sum_{AI} \kappa_{AI} \hat{a}_A^\dagger \hat{a}_I, \quad (1.31)$$

où κ_{AI} sont les éléments d'une matrice anti-hermitienne et la somme agit sur toutes les paires de spin-orbitales non-occupées A et occupées I. En effet, l'action de $\hat{\kappa}$ sur les paires d'orbitales occupées ou sur les paires d'orbitales virtuelles d'un déterminant de Slater est nulle. L'énergie de l'état fondamental **Hartree-Fock (HF)** [1, 2] se détermine en minimisant la quantité suivante :

$$E_{\text{HF}} = \min_{\kappa} \langle \Phi(\kappa) | \hat{H} | \Phi(\kappa) \rangle. \quad (1.32)$$

On note $|\text{HF}\rangle$ le vecteur d'état qui minimise effectivement cette dernière expression. Le déterminant **HF** peut aussi être déterminé en résolvant les équations de **HF** auto-cohérentes. Il s'agit de résoudre de façon auto-cohérente l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\hat{f}|\Phi_I\rangle = \epsilon_I|\Phi_I\rangle, \quad (1.33)$$

dans laquelle $\hat{f} = \sum_{AI} f_{AI} \hat{a}_A^\dagger \hat{a}_I$ est l'opérateur de Fock. L'idée centrale de cette méthode est de remplacer le terme de répulsion bi-électronique \hat{W}_{ee} introduit avec l'Eq. (1.4) par un potentiel de Fock \hat{W}_{HF} , il s'agit d'un potentiel de champ moyen monoélectronique. On peut donc aussi écrire

$$\hat{f} = \hat{h} + \hat{W}_{\text{HF}}, \quad (1.34)$$

où \hat{h} est l'opérateur monoélectronique introduit avec l'Eq. (1.23) et

$$\hat{W}_{\text{HF}} = \sum_{IJ} W_{IJ} \hat{a}_I^\dagger \hat{a}_J, \quad (1.35)$$

de plus

$$W_{IJ} = \sum_{K, \text{occupées}} (g_{IJKK} - g_{IKKJ}). \quad (1.36)$$

Ici l'indice K porte sur les spin orbitales occupées tandis que les indices I et J portent sur toute la base des spin-orbitales. On constate clairement que dans ce cas l'opérateur \hat{W}_{HF} traduisant la répulsion coulombienne revête la même forme qu'un opérateur monoélectronique. Une fois de plus on retrouve g_{IJKK} représentant l'intégrale de Coulomb et g_{IKKJ} est l'intégrale d'échange déjà

évoquée et dont nous reparlerons en section 1.4.1. De plus, la résolution auto-cohérente apparait clairement, en effet nous cherchons à déterminer une spin-orbitale donnée par l'équation (1.33) en utilisant un opérateur \hat{f} lui-même construit avec la spin-orbitale que nous cherchons à optimiser.

Le fait d'approcher un opérateur bi-électronique par un opérateur mono-électronique suggère que dans la méthode HF chaque électrons agit par l'intermédiaire d'un champ moyen. Donc en considérant un système à N électrons, un certain électron choisi dans ce système interagira avec les N – 1 autres électrons qui créent un champ moyen en interaction avec l'électron considéré. Nous verrons au fur et à mesure les limites d'une telle approximation. Cependant nous pouvons signaler que la méthode HF fournit généralement des résultats appréciables en terme d'ordre de grandeur pour l'énergie d'une molécule dans sa géométrie d'équilibre. L'utilisation d'un champ moyen provoque une surestimation de l'énergie d'une molécule (voir Fig. (1.2)), en effet l'énergie due à la corrélation entre électrons est absente.

1.4 Méthode post-Hartree-Fock

1.4.1 Corrélation électronique

La méthode HF permet de calculer l'énergie d'un système à plusieurs électrons par l'intermédiaire d'un champ moyen. Statistiquement, la présence d'un électron en un point de l'espace a une influence directe sur les autres électrons du système considéré. Cela s'explique par la charge négative de l'électron provoquant une répulsion électronique entre tous les électrons considérés, mais aussi par l'existence du spin demi-entier de l'électron. Il est important d'apporter certaines précisions à ce stade. Si nous reprenons le déterminant de Slater introduit dans l'expression (1.20) nous constatons que sa forme déterminantale impose une combinaison linéaire de produits de spin-orbitales (encore appelé produit de Hartree). Chaque terme dans le déterminant de Slater est donc du type $\phi_1(X_1)\phi_2(X_2)\dots\phi_N(X_N)$ où N représente le nombre total d'électrons. De plus, le carré du module d'une spin-orbitale $\phi_I(X_I)$ représente la densité de probabilité de présence $\frac{dP}{dX_I}$ de trouver un électron dans l'état quantique Φ_I en X_I :

$$\frac{dP}{dX_I} = |\phi_I(X_I)|^2. \quad (1.37)$$

De ce fait pour un produit de Hartree la probabilité de présence de chaque électron du système est simplement donnée par un produit des probabilités de présence de chaque électron. Mathématiquement, cela signifie que le système n'est pas corrélé, les électrons interagissent de manière indépendante. Cependant si nous considérons maintenant un déterminant de Slater, la densité de probabilité de présence est donnée par une combinaison linéaire (due à l'anti-symétrisation) des produits de Hartree. Avec une telle écriture si deux électrons

possèdent le même état quantique alors le déterminant de Slater est simplement égale à 0. Le système électronique ne peut pas exister, il s'agit d'une conséquence du principe de Pauli. Cela veut dire qu'il existe bien un type de corrélation avec un déterminant de Slater, il s'agit en faite d'une corrélation due au spin demi-entier des électrons, cette corrélation est appelée corrélation de Fermi.

La conséquence énergétique est l'existence de l'énergie d'échange déjà évoquée dans la section 1.2. La méthode HF permet donc de déterminer une corrélation d'un système à plusieurs électrons. Il sera donc important dans la suite de distinguer ce qu'on appelle habituellement "énergie d'échange" qui est bien liée à une corrélation dans le système électronique due à l'anti-symétrisation de la fonction d'onde d'une toute autre corrélation coulombienne liée à la répulsion entre électrons due à leur charge identique et négative.

Nous allons adopter la définition conventionnelle de l'énergie de corrélation E_c [3] :

$$E_c = E_0 - E_{HF}, \quad (1.38)$$

dans cette définition E_0 représente l'énergie exacte, non relativiste, de l'état fondamental du système multi-électronique. Notons de plus qu'en utilisant le principe variationnel de Rayleigh-Ritz :

$$\frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \geq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E_0 \quad (1.39)$$

avec $|\tilde{\Psi}\rangle$ un vecteur d'état d'essai et $|\Psi\rangle$ le vecteur d'état exact, de ce fait en considérant que $|\tilde{\Psi}\rangle = |HF\rangle$, on en déduit que l'énergie de corrélation $E_c < 0$.

Dans la suite, nous allons nous intéresser aux méthodes permettant de récupérer la corrélation électronique. On parle dans ce cas de méthodes post-Hartree-Fock car, naturellement, elles s'utilisent après un calcul HF pour récupérer de la corrélation dite dynamique. Nous reviendrons sur la notion de corrélation dynamique lorsque la corrélation dite statique sera introduite afin de les distinguer.

1.4.2 Traitement par perturbation

Reprenons l'hamiltonien électronique approché donnée par l'équation (1.34), une première approche visant à récupérer de la corrélation dynamique est d'adopter la réécriture suivante :

$$\hat{H} = \hat{h} + \hat{W}_{ee} = \hat{f} + \hat{W}_{ee} - \hat{W}_{HF} \quad (1.40)$$

où le terme $\hat{W}_{ee} - \hat{W}_{HF}$ appelé potentiel de fluctuation sera traité de manière perturbative. En

effet nous connaissons une solution pour l'opérateur de Fock \hat{f} donnée par le vecteur d'état optimisé par la méthode HF, c'est à dire :

$$\hat{f}|\text{HF}\rangle = \sum_{I, \text{occupées}} \epsilon_I |\text{HF}\rangle, \quad (1.41)$$

où nous rappelons que la somme est effectuée sur toutes les spin-orbitales occupées.

Dans le cadre de la théorie des perturbations nous montrons que l'énergie s'écrit comme une somme de termes dont nous choisissons d'arrêter le développement à l'ordre 2. Dans ce cas nous parlons de méthode Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2) [1, 2], nous écrivons donc le développement suivant :

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{MP}}^{[0]} + E_{\text{MP}}^{[1]} + E_{\text{MP}}^{[2]}. \quad (1.42)$$

Ces différents termes peuvent être identifiés :

$$E_{\text{MP}}^{[0]} = \langle \text{HF} | \hat{f} | \text{HF} \rangle = \sum_I \epsilon_I, \quad (1.43)$$

avec cette expression nous effectuons simplement une somme sur les énergies orbitales optimisées par la méthode HF. Notons que l'opérateur \hat{f} étant monoélectronique, le terme d'ordre zéro n'est rien d'autre que l'énergie d'un système à plusieurs électrons indépendants.

Le terme d'ordre un quant à lui s'écrit :

$$E_{\text{MP}}^{[1]} = \langle \text{HF} | \hat{W}_{ee} - \hat{W}_{\text{HF}} | \text{HF} \rangle. \quad (1.44)$$

Ce terme vient corriger le terme d'ordre zéro, de plus nous pouvons écrire que

$$E_{\text{HF}} = \langle \text{HF} | \hat{f} + \hat{W}_{ee} - \hat{W}_{\text{HF}} | \text{HF} \rangle, \quad (1.45)$$

donc

$$E_{\text{HF}} = E_{\text{MP}}^{[0]} + E_{\text{MP}}^{[1]}. \quad (1.46)$$

En d'autres termes, la méthode Møller-Plesset à l'ordre un redonne l'énergie HF. A l'ordre deux, une nouvelle correction est à nouveau apportée :

$$E_{\text{MP}}^{[2]} = \sum_{\text{G}} \frac{|\langle \Phi_{\text{G}} | \hat{W}_{ee} - \hat{W}_{\text{HF}} | \text{HF} \rangle|^2}{\sum_{\text{I}} \epsilon_{\text{I}} - \epsilon_{\text{G}}} \quad (1.47)$$

où $|\Phi_{\text{G}}\rangle$ représente un déterminant de Slater d'un état électronique excité.

En terme de spin-orbitales, on peut écrire :

$$E_{\text{MP}}^{[2]} = - \sum_{\text{A}>\text{B}, \text{I}>\text{J}} \frac{|g_{\text{AIBJ}} - g_{\text{AJBI}}|^2}{\epsilon_{\text{A}} + \epsilon_{\text{B}} - \epsilon_{\text{I}} - \epsilon_{\text{J}}}. \quad (1.48)$$

Finalement nous pouvons écrire l'expression suivante pour l'énergie MP2 [1] :

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}} - \sum_{\text{A}>\text{B}, \text{I}>\text{J}} \frac{|g_{\text{AIBJ}} - g_{\text{AJBI}}|^2}{\epsilon_{\text{A}} + \epsilon_{\text{B}} - \epsilon_{\text{I}} - \epsilon_{\text{J}}}. \quad (1.49)$$

Remarquons que les indices A et B font référence à des spin-orbitales virtuelles (non-occupées par des électrons) de plus haute énergie que les spin-orbitales I et J effectivement occupées par des électrons de plus basse énergie. Ainsi l'énergie $E_{\text{MP}}^{[2]}$ vient clairement corriger l'énergie HF en abaissant l'énergie électronique du système. On retrouve bien que l'énergie de corrélation E_c est négative car les énergies orbitales ϵ_{A} et ϵ_{B} sont plus importantes que ϵ_{I} et ϵ_{J} .

A ce stade, nous sommes naturellement tentés de penser qu'il suffit de continuer à développer la méthode Møller-Plesset à des ordres supérieurs afin de récupérer encore plus d'énergie de corrélation et de toujours s'approcher plus de l'énergie exacte du système. En réalité cette dernière approche n'est en général pas utilisable et ce pour plusieurs raisons. La première que l'on peut évoquer est le fait qu'il existe des problèmes mathématiques à un traitement de perturbation. Les termes d'ordre élevé peuvent ne plus converger et une divergence dans l'énergie à un certain ordre peut être observée [1]. Un autre problème qui nous intéressera tout particulièrement est lié au fait que la fonction d'onde HF à l'ordre zéro utilisée initialement est mono-configurationnelle. C'est à dire que la fonction d'onde considérée est écrite en considérant uniquement une seule configuration du système. Nous allons donc nous tourner vers une autre méthode post-HF.

1.4.3 Interaction de configuration

Nous allons construire un vecteur d'état décrivant un système multiélectronique par combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater construits avec les orbitales optimisées par la méthode HF :

$$|\mathbf{C}\rangle = \sum_i C_i |\Phi_i\rangle \quad (1.50)$$

où les différents coefficients C_i affectés aux déterminants de Slater $|\Phi_i\rangle$ sont déterminés par optimisation variationnelle de la valeur moyenne de l'énergie électronique :

$$E_{\text{CI}} = \min_{\mathbf{C}} \frac{\langle \mathbf{C} | \hat{H} | \mathbf{C} \rangle}{\langle \mathbf{C} | \mathbf{C} \rangle}. \quad (1.51)$$

Dans cette dernière expression \hat{H} est l'hamiltonien électronique introduit dans l'Eq. (1.21) et \mathbf{C} est un vecteur colonne contenant les coefficients C_i . Nous pouvons écrire le vecteur d'état sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants représentant différents types d'excitation électronique en utilisant le déterminant HF comme référence. On parle de méthode d'interaction de configuration (CI) :

$$|\mathbf{C}\rangle = \left(1 + \sum_{AI} \hat{X}_I^A + \sum_{A>B, I>J} \hat{X}_{IJ}^{AB} + \dots \right) |\text{HF}\rangle. \quad (1.52)$$

Dans cette dernière expression nous retrouvons le vecteur d'état $|\text{HF}\rangle$ optimisé par la méthode HF.

$$\hat{X}_I^A = C_I^A \hat{a}_A^\dagger \hat{a}_I \quad (1.53)$$

est un opérateur d'excitation agissant sur $|\text{HF}\rangle$ qui excite un électron de la spin orbitale I vers la spin orbitale A. De la même manière

$$\hat{X}_{IJ}^{AB} = C_{IJ}^{AB} \hat{a}_A^\dagger \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_I \hat{a}_J \quad (1.54)$$

excite un électron de I, un de J respectivement vers A et B. Et les "..." dans l'Eq. (1.52) signifient que les triples, quadruples, ... excitations sont prise en compte s'il y a lieu.

Les coefficients C_I^A , C_{IJ}^{AB} , ... sont déterminés de manière variationnelle comme indiqué précédemment.

Ainsi $|\mathbf{C}\rangle$ est développé par construction des excitations électroniques simples, doubles, triples ... Dans le cas où toutes les excitations possibles sont considérées dans une base de spin-orbitales donnée cette méthode est qualifiée de "full CI (FCI)" [1, 2] pour interaction de configuration complète et le vecteur d'état est effectivement noté $|\text{FCI}\rangle$. Évidemment assez rapidement toutes

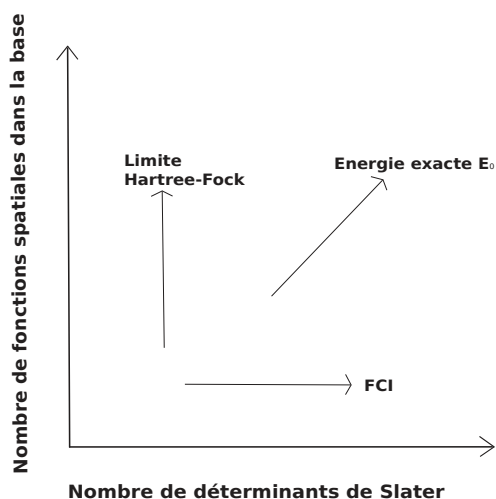


FIGURE 1.1 – Être dans un cas où un calcul FCI est possible ne signifie pas que l'énergie calculée est exacte, en effet il faut considérer une base suffisamment grande.

les excitations possibles ne peuvent pas être prises en compte car le coût calculatoire effectué par l'ordinateur devient trop important et un développement FCI n'est plus possible. Dans ce cas l'expression (1.52) est reconsidérée en tronquant le développement à un certain ordre d'excitation, en général en considérant seulement les excitations simple (S) et doubles (D), on parle alors de méthode d'interaction de configuration simple et double (CISD). Notons que bien qu'un FCI puisse être effectué cela ne veut pas dire que l'énergie fondamentale obtenue est égale à l'énergie fondamentale exacte. En effet la taille de la base des orbitales spatiales (autrement dit le nombre d'orbitales à disposition) joue un rôle extrêmement important. Une illustration est donnée avec la Fig. (1.1). Enfin, avec une méthode CISD (tant que le calcul n'est pas FCI en général), il existe aussi un problème dit de "size-consistence" dont nous allons parler.

1.4.4 Méthode du cluster couplé

Si nous considérons une molécule AB et que nous la séparons en deux fragments A et B, l'énergie de cette molécule est $E(AB) = E(A) + E(B)$ lorsque la distance entre le fragment A et le fragment B devient infinie. Si cette séparation en fragments n'obéit pas à ce comportement, on parle de problème de "size-consistence". La paramétrisation linéaire de la méthode CI donnée par la fonction d'onde dans l'Eq. (1.50) provoque un problème de "size-consistence" si le nombre d'excitations est tronqué. Si nous écrivons la fonction d'onde sous la forme :

$$|CC\rangle = \left[\prod_{AI} (1 + \hat{X}_I^A) \right] \left[\prod_{A>B, I>J} (1 + \hat{X}_{IJ}^{AB}) \right] \dots |HF\rangle, \quad (1.55)$$

nous constatons que cette fonction d'onde $|CC\rangle$, nommée **cluster couplé (CC)** est séparable, ce qui permet de régler le problème de "size-consistence", de plus, en remarquant que $\hat{X}_{IJ}^{AB} \hat{X}_{IJ}^{AB} = 0$, nous pouvons écrire :

$$1 + \hat{X}_{IJ}^{AB} = 1 + \hat{X}_{IJ}^{AB} + \frac{1}{2} \hat{X}_{IJ}^{AB} \hat{X}_{IJ}^{AB} + \dots = \exp(\hat{X}_{IJ}^{AB}) \quad (1.56)$$

et nous écrivons le même développement pour les autres excitations. En insérant l'expression de l'Eq. (1.56) dans l'Eq. (1.55) et en faisant de même pour les autres excitations nous parvenons à l'expression suivante [1] :

$$|CC\rangle = \exp(\hat{T})|HF\rangle, \quad (1.57)$$

où l'opérateur d'excitation non-hermitien s'écrit :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \quad (1.58)$$

et contient les opérateurs d'excitations simple et double, ... :

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 &= \sum_{AI} t_I^A \hat{a}_I^\dagger \hat{a}_I, \\ \hat{T}_2 &= \frac{1}{4} \sum_{A>B, I>J} t_{IJ}^{AB} \hat{a}_A^\dagger \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_I \hat{a}_J, \end{aligned} \quad (1.59)$$

où les coefficients d'amplitude $t_I^A, t_{IJ}^{AB}, \dots$ doivent être optimisés.

Contrairement à la méthode CI, l'énergie de cluster couplé E_{CC} n'est pas déterminée en utilisant le principe variationnel mais par projection : $\hat{H}|CC\rangle = E_{CC}|CC\rangle$, soit, en utilisant l'Eq. (1.57), nous parvenons à la formulation "linked" :

$$\exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T})|HF\rangle = E_{CC}|HF\rangle. \quad (1.60)$$

On a donc :

$$E_{CC} = \langle HF|\exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T})|HF\rangle. \quad (1.61)$$

Dans plusieurs cas (rotation de l'éthylène par exemple) les méthodes CI ou CC tronquées ne donneront pas de résultats probants car le déterminant de Slater de référence $|HF\rangle$ est construit en utilisant une optimisation suivant la méthode HF. Ainsi, dès le départ, les orbitales ne sont pas correctement optimisées pour le problème considéré. Pour pallier à ce problème il faut adopter

une méthode permettant d'optimiser les coefficients d'expansions C_i et en même temps pratiquer une optimisation orbitale ce qui fournira une meilleure référence que HF.

1.5 Champ multiconfigurationnel auto-cohérent

1.5.1 Nécessité d'une approche multiconfigurationnelle : Exemple de la molécule H_2

Nous allons nous appuyer sur un exemple précis afin d'illustrer un problème rencontré si une approche monoconfigurationnelle est utilisée. Construisons la fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule de dihydrogène H_2 dans la base minimale $\{\Phi_A(\mathbf{r}), \Phi_B(\mathbf{r})\}$. Pour se faire nous considérons l'habituelle orbitale moléculaire (OM) liante :

$$\Phi_{1\sigma_g}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}}(\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r})) \quad (1.62)$$

et la OM anti-liante :

$$\Phi_{1\sigma_u^*}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}}(\phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r})), \quad (1.63)$$

où $\phi_A(\mathbf{r})$ est l'orbitale atomique (OA) de l'atome d'hydrogène A et $\phi_B(\mathbf{r})$ est l'OA de l'atome d'hydrogène B. $S_{AB} = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$ est l'intégrale de recouvrement qui est une grandeur directement liée à l'intensité de la liaison chimique. A présent le déterminant de Slater est construit :

$$\langle X_1 X_2 | 1\sigma_{g,\uparrow}, 1\sigma_{g,\downarrow} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [1\sigma_{g,\uparrow}(X_1)1\sigma_{g,\downarrow}(X_2) - 1\sigma_{g,\uparrow}(X_2)1\sigma_{g,\downarrow}(X_1)]. \quad (1.64)$$

En développant le déterminant de Slater en utilisant l'Eq. (1.62) il est possible de l'exprimer en fonction de quatre autres déterminants de Slater¹ comme suit :

$$|1\sigma_{g,\uparrow}, 1\sigma_{g,\downarrow}\rangle = \frac{1}{2(1+S_{AB})} [|\phi_{A,\uparrow}\phi_{A,\downarrow}\rangle + |\phi_{A,\uparrow}\phi_{B,\downarrow}\rangle + |\phi_{B,\uparrow}\phi_{A,\downarrow}\rangle + |\phi_{B,\uparrow}\phi_{B,\downarrow}\rangle]. \quad (1.65)$$

Dans cette dernière expression le premier et le dernier déterminant représentent des états ioniques alors que les deux déterminants du milieu représentent des états covalents. Le problème apparaît lorsque la distance interatomique $R_{AB} \rightarrow +\infty$, autrement dit lorsque la molécule est dissociée. Dans ce cas les termes ioniques ne devraient plus contribuer dans l'état fondamental (dissociation homolytique) cependant le coefficient $\frac{1}{2(1+S_{AB})}$ est affecté à tous les déterminants ce

1. Nous pouvons constater dans cet exemple que bien que le vecteur d'état s'écrit comme une somme de plusieurs déterminants de Slater il ne s'agit pas d'une approche multiconfigurationnelle mais bien et seulement multidéterminantale.

qui fait que ces contributions ne s'annulent pas. Ainsi la méthode HF garde les coefficients covalents et ioniques sur un pied d'égalité lors de la dissociation d'une molécule.²

Penchons nous donc sur le comportement donné par la méthode MP2 introduite en section 1.4.2, toujours dans le cas de H₂. En prenant le terme d'ordre 2 donné par l'équation (1.48) nous constatons que $\epsilon_I = \epsilon_J = \epsilon_{1\sigma_g}$ et $\epsilon_A = \epsilon_B = \epsilon_{1\sigma_g^*}$. Comme lors de la dissociation de H₂, le recouvrement $S_{AB} \rightarrow 0$, la conséquence se traduit par une dégénérescence entre l'orbitale $1\sigma_g$ liante et l'orbitale $1\sigma_g^*$ anti-liante. Indubitablement une divergence dans l'énergie $E_{MP}^{[2]}$ se manifeste ce qui rend impossible une bonne description de la dissociation avec une méthode perturbative. Soulignons d'ores et déjà que de manière générale une approche multiconfigurationnelle est nécessaire lors de la description d'un système dégénéré comme le montre la Fig. (1.2). Nous retrouvons par exemple le même type de problème lors de l'étude de métaux de transition pour lesquels les orbitales dégénérées d sont occupées par des électrons, ce qui est omniprésent lors d'une description d'un complexe métallique. Il s'agit de systèmes électroniques à couches ouvertes. Le fait de considérer plusieurs configurations électroniques en même temps permet de récupérer une autre forme de corrélation électronique dite statique.

1.5.2 Champ multiconfigurationnel auto-cohérent "state-specific"

En considérant plusieurs configurations électroniques et non une seule pour la fonction d'onde à optimiser par la méthode HF, nous parvenons à une généralisation de la méthode HF nommée méthode champ multiconfigurationnel auto-cohérent (MCSCF) [1, 2]. On écrit donc un vecteur d'état $|\kappa, \mathbf{C}\rangle$ sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater $|\Phi_i\rangle$ sur lequel est exercé une rotation orbitalaire $e^{-\hat{\kappa}}$, on écrit donc

$$|\kappa, \mathbf{C}\rangle = e^{-\hat{\kappa}} \sum_i C_i |\Phi_i\rangle, \quad (1.66)$$

avec $\mathbf{C} = \{C_i\}$. Comme pour la méthode CI, l'état fondamental obtenu avec MCSCF peut s'obtenir en utilisant le principe variationnel :

$$E_{MCSCF} = \min_{\kappa, \mathbf{C}} \frac{\langle \kappa, \mathbf{C} | \hat{H} | \kappa, \mathbf{C} \rangle}{\langle \kappa, \mathbf{C} | \kappa, \mathbf{C} \rangle}. \quad (1.67)$$

Avec cette méthode, la minimisation se fait en faisant varier deux degrés de libertés, à savoir κ pour la relaxation orbitalaire, décrite par une rotation orbitalaire (chose qui est faite seulement pour un seul déterminant de Slater avec la méthode HF) et \mathbf{C} qui détermine le poids pour chaque

2. Toutefois précisons que la méthode HF décrite ici est plus précisément la méthode "restricted Hartree-Fock" qui est adaptée en symétrie sur les orbitales $1\sigma_g$ doublement occupées. Il est bon de noter qu'une méthode dite "unrestricted Hartree-Fock" levant la contrainte de symétrie de spin permet de traiter des couches ouvertes. Comme nous resterons sur des systèmes à couches fermées, cette méthode ne sera pas décrite.

déterminant de Slater décrivant le système électronique qui nécessite effectivement plusieurs configurations pour sa description, une illustration est donnée avec la Fig. (1.2). Ainsi cette méthode confère une grande flexibilité quant à l'étude des structures électroniques des molécules. Comme nous l'avons déjà indiqué, cette méthode permet de récupérer une corrélation électronique dite statique, qui est due à la structure multiconfigurationnelle de la fonction d'onde. Avec la méthode "state-specific", les fonctions d'onde sont optimisées séparément pour des états différents donc elles ne sont plus orthogonales car elles ont été générées indépendamment avec leur propres orbitales optimisées. Une approche de la méthode **MCSCF** consistant à optimiser le même jeu d'orbitales pour plusieurs fonctions d'onde électronique en même temps, garantissant l'orthogonalité de ces fonctions d'ondes, se fait par une procédure dite "state-averaged" que nous allons décrire.

1.5.3 Champ multiconfigurationnel auto-cohérent "state-averaged"

La méthode **MCSCF** usuelle peut souffrir de quelques pathologies lorsqu'il s'agit de calculer des énergies pour les états excités. Par exemple l'orthogonalisation entre les différents états de même symétrie spatiale peut ne plus être garantie si un jeu d'orbitales spécifique à chaque état est utilisé. Une manière de contrer ce problème est de considérer une optimisation simultanée de l'état fondamental et des $M - 1$ premiers états excités. On écrit :

$$|\bar{\Psi}_K\rangle = \sum_i C_{K,i} |\phi_i\rangle, \quad (1.68)$$

où $|\bar{\Psi}_K\rangle$ représente la $K^{\text{ème}}$ fonction d'onde d'essai.

En considérant un ensemble de poids $\{w_K\}$ affecté un à un au $K^{\text{ème}}$ état d'énergie E_K il est possible de formuler un principe variationnel pour cet ensemble appelé principe variationnel de **Gross-Oliveira-Kohn (GOK)** [4] :

$$\sum_{K=0}^{M-1} w_K \langle \bar{\Psi}_K | \hat{H} | \bar{\Psi}_K \rangle \geq \sum_{K=0}^{M-1} w_K E_K. \quad (1.69)$$

Il est à noter que les poids sont ordonnés comme suit $w_0 \geq w_1 \geq \dots \geq w_{M-1} > 0$ affectés un à un respectivement aux énergies $E_0 < E_1 < \dots < E_{M-1}$.

Une paramétrisation est introduite par l'intermédiaire d'une double exponentielle :

$$|\bar{\Psi}_K(\kappa, S)\rangle = e^{-\hat{\kappa}} e^{-\hat{S}} |\bar{\Psi}_K\rangle, \quad (1.70)$$

avec $\hat{S} = \sum_{j=0}^{M-1} \sum_{I>J} S_{IJ} (|\Psi_I\rangle\langle\Psi_J| - |\Psi_J\rangle\langle\Psi_I|)$ et $\sum_i |i\rangle\langle i| = \sum_I |\Psi_I\rangle\langle\Psi_I|$.

Nous aboutissons donc à une énergie "state averaged" [1, 2] :

$$E^w(\kappa, S) = \sum_{K=0}^{M-1} w_K \langle \bar{\Psi}_K(\kappa, S) | \hat{H} | \bar{\Psi}_K(\kappa, S) \rangle. \quad (1.71)$$

On a ainsi une énergie d'ensemble $E^w(\kappa, S)$ comportant les énergies de plusieurs états électroniques. Notons que les fonctions d'ondes des différents états électroniques ont été optimisées pour le même jeu d'orbitales, ainsi cette optimisation n'est pas la meilleure *a priori* concernant un état électronique particulier (il faudrait faire un calcul **MCSCF** "state-specific" pour cela). Cependant, les énergies de plusieurs états électroniques sont obtenues directement en un seul calcul et l'orthogonalisation des fonctions d'ondes reste assurée.

Enfin, en utilisant une méthode **MCSCF** nous sommes souvent confrontés à un coût calculatoire conséquent. En effet pour un système contenant k électrons dans l'état de spin up et k électrons dans l'état de spin down (couche fermée), le nombre de déterminants N_{det} est donné par :

$$N_{det} = \binom{2k}{k} \underset{k \gg 1}{\sim} \frac{16^k}{k\pi}. \quad (1.72)$$

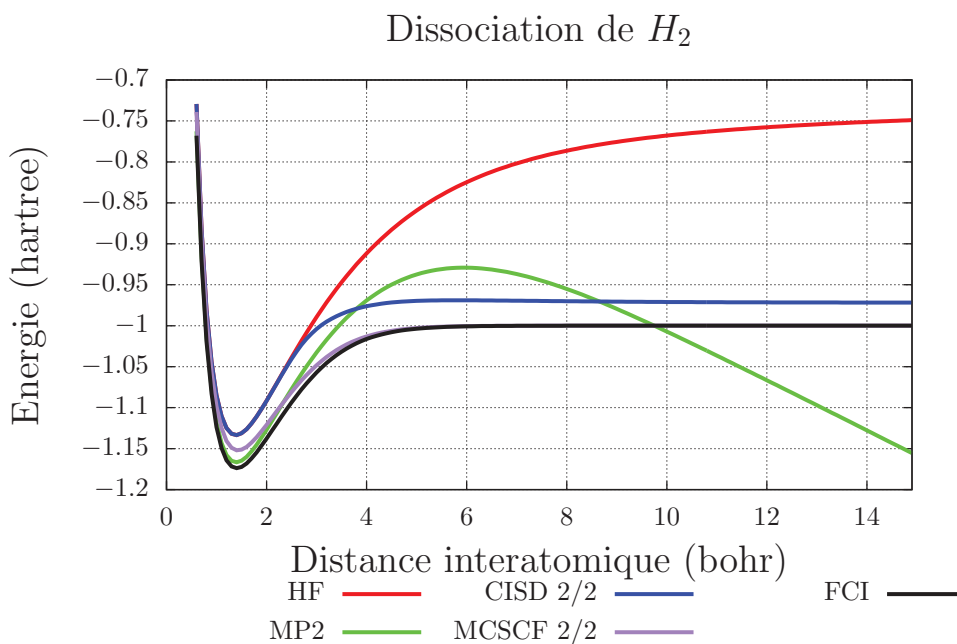
Ainsi pour un grand nombre d'électrons $N = 2k$ le nombre de déterminants est augmenté d'un facteur 16 pour chaque nouvelle paire d'électrons et d'orbitales. Il est clair que le nombre de déterminants nécessaires pour décrire le système devient très vite prépondérant. Il est donc nécessaire de ne pas considérer tous les électrons du système étudié. Nous allons voir que cela peut se faire en considérant un espace actif.

1.5.4 Notion d'espace actif complet

Afin de décrire correctement la structure électronique multiconfigurationnelle d'une molécule on peut distinguer trois types d'orbitales moléculaires :

- Les orbitales de cœur. Ce sont des orbitales toujours occupées par deux électrons.
- Les orbitales actives. Ces orbitales peuvent être doublement ou partiellement occupées.
- Les orbitales virtuelles. Il s'agit d'orbitales ne contenant aucun électrons.

L'idée est de ne considérer que les excitations électroniques des électrons occupants les orbitales actives. Ainsi le nombre de déterminants nécessaires peut grandement diminuer et si toutes les excitations possibles entre orbitales actives sont considérées on parle d'**espace actif complet (CAS)**. Faire un **FCI** dans le **CAS** mène à un calcul dit **champ auto-cohérent de l'espace actif complet (CASSCF)**. Notons que bien que les déterminants choisis soient ceux agissant sur les orbitales actives, on peut montrer que la rotation orbitale donnée par l'équation (1.31) agit

FIGURE 1.2 – Dissociation de H_2 dans une base aug-cc-pVQZ.

comme des mono-excitations des orbitales occupées vers les orbitales non-occupées.³ Il existe des méthodes permettant d'améliorer le CAS sans trop augmenter le temps de calcul, par exemple en n'utilisant pas tous les déterminants possibles dans un espace actif, ce qui est appelé **champ auto-cohérent dans l'espace actif restreint (RASSCF)**. Il existe un grand nombre de cas où l'espace actif à considérer est trop important pour que le calcul puisse se faire numériquement en un temps raisonnable. En pratique un CAS est choisi de façon à ne pas modifier les énergies des OM de manière conséquente, sans quoi ces OM risquent de sortir du CAS rendant le calcul incorrect. Il faut donc faire un choix qui dépendra de la déformation géométrique de la molécule considérée.

Afin de comparer les différentes méthodes qui ont déjà été discutées, la dissociation de la molécule H_2 est réalisée. Nous constatons que le calcul MCSCF 2/2 (on considère deux électrons dans deux OM) permet effectivement de récupérer de la corrélation statique car la dissociation est bien décrite, cependant, à la position d'équilibre (proche de 1,4 bohr), une partie de la corrélation manque, il s'agit de la corrélation dynamique. *A contrario*, en regardant les résultats obtenus avec la méthode MP2, nous constatons que la corrélation dynamique est mieux restituée, par contre, la description de la dissociation est très mauvaise comme il a été expliqué en section 1.5.1. Quant à la méthode CISD, elle ne parvient pas à redonner toute la corrélation statique à la dissociation car cette méthode s'appuie sur des orbitales de références optimisées par la méthode HF. On parle dans ce cas de méthode mono-référence.

3. Il est possible de ne pas considérer des orbitales inactives lors de la rotation orbitalaire, dans ce cas ces orbitales sont dites gelées.

1.5.5 Utilisation des poids de Boltzmann dans les méthodes "state-averaged"

Lorsqu'une méthode "state-averaged" est utilisée, on peut choisir des poids de Boltzmann afin d'introduire une température [5]. Notons d'ores et déjà qu'utiliser des poids de Boltzmann n'est en aucun cas une obligation. Des poids arbitraires, en général identiques pour chaque état électronique, peuvent être utilisés comme c'est en général le cas pour une méthode CASSCF "state-averaged" [6]. Nous allons détailler ce point dans cette section. Considérons l'énergie libre d'Helmholtz pour un système à N électrons :

$$A[\hat{\gamma}^w] = \text{Tr} \left[\hat{\gamma}^w \left(\frac{1}{\beta} \ln(\hat{\gamma}^w) + \hat{H} \right) \right]. \quad (1.73)$$

Avec $\hat{\gamma}^w$ l'opérateur matrice densité dépendant du poids :

$$\hat{\gamma}^w = w_0 |\bar{\Psi}_0\rangle\langle\bar{\Psi}_0| + w_1 |\bar{\Psi}_1\rangle\langle\bar{\Psi}_1| + \dots + w_{M-1} |\bar{\Psi}_{M-1}\rangle\langle\bar{\Psi}_{M-1}|, \quad (1.74)$$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. \hat{H} est l'hamiltonien électronique donnée par l'Eq. (1.21). Cette énergie est minimisée par la matrice densité suivante [7] :

$$\hat{\Gamma}^N = \sum_K w_K |\Psi_K\rangle\langle\Psi_K|, \quad (1.75)$$

où $w_K = \frac{\exp(-\beta E_K)}{\sum_K \exp(-\beta E_K)}$. En pratique des sommes finies doivent être considérées, de ce fait une restriction à M états électroniques est considérée. Ainsi nous avons la matrice densité $\hat{\Gamma}_M^N = \sum_{K=0}^{M-1} w_K |\Psi_K\rangle\langle\Psi_K|$ avec la condition de normalisation $\sum_{K=0}^{M-1} w_K = 1$. L'énergie libre d'Helmholtz peut donc s'écrire :

$$A_M[\hat{\Gamma}_M^N] = \sum_{K=0}^{M-1} w_K \left(\frac{1}{\beta} \ln(w_K) + \langle\Psi_K|\hat{H}|\Psi_K\rangle \right). \quad (1.76)$$

A_M est riche en interprétations physiques où le premier terme est relié à la néguentropie :

$$S = - \sum_{K=0}^{M-1} w_K \ln w_K, \quad (1.77)$$

et le second terme est l'énergie d'ensemble :

$$E^w = \sum_{K=0}^{M-1} w_K \langle\Psi_K|\hat{H}|\Psi_K\rangle. \quad (1.78)$$

En minimisant A_M par rapport aux poids et aux fonction d'ondes en tenant compte de la condition de normalisation des poids et de l'orthonormalisation des fonctions d'ondes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(A_M[\{\bar{w}_K\}, \{\bar{\Psi}_K\}] - \alpha \sum_{K=0}^{M-1} \bar{w}_K)}{\partial \bar{w}_K} &= 0 \\ \frac{\delta(A_M[\{\bar{w}_K\}, \{\bar{\Psi}_K\}] - \sum_{JK}^{M-1} \lambda_{JK} \langle \bar{\Psi}_J | \bar{\Psi}_K \rangle)}{\delta \bar{\Psi}_J^*} &= 0, \end{aligned} \quad (1.79)$$

où α et λ_{JK} sont des multiplicateurs de Lagrange et $\{\bar{w}_K\}$ ainsi que $\{\bar{\Psi}_K\}$ sont respectivement des poids et des fonctions d'onde d'essais, nous obtenons :

$$w_K = \frac{\exp(-\beta \langle \bar{\Psi}_K | \hat{H} | \bar{\Psi}_K \rangle)}{\sum_{K=0}^{M-1} \exp(-\beta \langle \bar{\Psi}_K | \hat{H} | \bar{\Psi}_K \rangle)}. \quad (1.80)$$

Donc $A_M[\{\bar{w}_K\}, \{\bar{\Psi}_K\}] \geq A_M[\{w_K\}, \{\bar{\Psi}_K\}]$.

Notons que l'équation variationnelle sur le poids donnée par l'Eq. (1.79) ne donne que la forme que doit avoir le poids, en effet le poids w_K obtenu lors de la dérivation comporte toujours des fonctions d'ondes d'essais $\{\bar{\Psi}_K\}$ et non les fonctions d'ondes exactes $\{\Psi_K\}$.

Si nous nous tournons vers l'équation variationnelle sur les fonctions d'ondes nous aboutissons à l'égalité :

$$\bar{w}_K \hat{H} \bar{\Psi}_K - \sum_{J=0}^{M-1} \lambda_{KJ} \bar{\Psi}_J = 0. \quad (1.81)$$

Il est possible de montrer que cette équation est satisfaite lorsque les multiplicateurs de Lagrange vérifient l'énergie d'ensemble $E^w = \sum_{K=0}^{M-1} \bar{w}_K E_K$. De plus la condition suivante est satisfaite :

$w_1 \geq w_j \rightarrow E_1 \leq E_j$ ce qui sous-entend que les poids sont ordonnés comme suit :

$w_0 \geq w_1 \geq \dots \geq w_M \geq 0$. On peut donc écrire :

$$A_M[\{\bar{w}_K\}, \{\bar{\Psi}_K\}] \geq A_M[\{\bar{w}_K\}, \{\Psi_K\}]. \quad (1.82)$$

En utilisant l'Eq. (1.82) pour un ensemble de poids $\{\bar{w}_K\}$ donné mais quelconque, et en notant que la partie entropique de l'Eq. (1.76) se compense nous parvenons à l'inégalité de GOK :

$$\sum_{K=0}^{M-1} \bar{w}_K \langle \bar{\Psi}_K | \hat{H} | \bar{\Psi}_K \rangle \geq \sum_{K=0}^{M-1} \bar{w}_K E_K. \quad (1.83)$$

1.6 Groupe de renormalisation de la matrice de densité

Nous allons introduire une autre méthode multiconfigurationnelle basée sur une réécriture du vecteur d'état. Considérons un réseau unidimensionnel constitué de L sites (il peut s'agir d'orbitales spatiales), chacun de dimension d . Pour chaque site i il existe donc un espace de Hilbert muni d'une base $\{\sigma_i\}$, il peut s'agir par exemple des configurations de spin $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |vac\rangle\}$. Dans ce cas $d = 4$. L'état quantique général s'écrit :

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_L} c_{\sigma_1 \dots \sigma_L} |\sigma_1, \dots, \sigma_L\rangle, \quad (1.84)$$

où les coefficients $c_{\sigma_1 \dots \sigma_L}$ vont être réécrits avec une autre notation. Pour ce faire utilisons une **décomposition en valeurs singulières (SVD)** sur $c_{\sigma_1 \dots \sigma_L} = \Psi_{\sigma_1, (\sigma_2 \dots \sigma_L)}$ où nous choisissons de distinguer le site 1 des autres $L - 1$ sites. La SVD donne :

$$\Psi_{\sigma_1, (\sigma_2 \dots \sigma_L)} = \sum_{a_1}^{r_1} U_{\sigma_1, a_1} S_{a_1, a_1} (V^\dagger)_{a_1, (\sigma_2 \dots \sigma_L)}, \quad (1.85)$$

où $S_{a_1, a_1} = s_a \geq 0$ est un élément d'une matrice diagonale S appelé valeur singulière, de ce fait $r_1 \leq d$. Les matrices S et V^\dagger sont multipliées entre elles pour former un vecteur $c_{a_1 \sigma_2 \dots \sigma_L}$. Ainsi on peut écrire :

$$\Psi_{\sigma_1, (\sigma_2 \dots \sigma_L)} = \sum_{a_1}^{r_1} U_{\sigma_1, a_1} c_{a_1 \sigma_2 \dots \sigma_L}. \quad (1.86)$$

On pose $U_{\sigma_1, a_1} = A_{a_1}^{\sigma_1}$ appelé "entrée". De plus on réécrit $c_{a_1 \sigma_2 \dots \sigma_L} = \Psi_{(a_1 \sigma_2), (\sigma_3 \dots \sigma_L)}$ sur lequel une SVD est à nouveau appliquée :

$$\Psi_{\sigma_1, (\sigma_2 \dots \sigma_L)} = \sum_{a_1}^{r_1} \sum_{a_2}^{r_2} A_{a_1}^{\sigma_1} U_{(a_1 \sigma_2), a_2} S_{a_2, a_2} (V^\dagger)_{a_2, (\sigma_3 \dots \sigma_L)}. \quad (1.87)$$

La même procédure est appliquée en posant $U_{(a_1 \sigma_2), a_2} = A_{a_1, a_2}^{\sigma_2}$ et

$S_{a_2, a_2} (V^\dagger)_{a_2, (\sigma_3 \dots \sigma_L)} = c_{a_2 \sigma_3 \dots \sigma_L} = \Psi_{(a_2 \sigma_3), (\sigma_4 \dots \sigma_L)}$. Ainsi :

$$c_{\sigma_1 \dots \sigma_L} = \sum_{a_1, \dots, a_{L-1}} A_{a_1}^{\sigma_1} A_{a_1, a_2}^{\sigma_2} \dots A_{a_{L-2}, a_{L-1}}^{\sigma_{L-1}} A_{a_{L-1}}^{\sigma_L}, \quad (1.88)$$

et de manière plus compacte, le vecteur d'état général revête l'écriture suivante sous forme d'**état produit matriciel (MPS)** :

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_L} A^{\sigma_1} A^{\sigma_2} \dots A^{\sigma_{L-1}} A^{\sigma_L} |\sigma_1, \dots, \sigma_L\rangle. \quad (1.89)$$

Cette forme en MPS a été rendue possible en appliquant plusieurs SVD en commençant par le premier site jusqu'au dernier, remarquons qu'il est aussi possible de commencer par le dernier site en écrivant $c_{\sigma_1 \dots \sigma_L} = \Psi_{(\sigma_1 \dots \sigma_{L-1}), \sigma_L}$ et en procédant ainsi en appliquant une SVD sur le dernier site et en réitérant jusqu'au premier. De cette manière le vecteur d'état peut aussi s'écrire :

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_L} B^{\sigma_1} B^{\sigma_2} \dots B^{\sigma_{L-1}} B^{\sigma_L} |\sigma_1, \dots, \sigma_L\rangle. \quad (1.90)$$

De ce fait les matrices A^{σ_i} sont obtenues par application de SVD de gauche à droite et les matrices B^{σ_i} de droite à gauche. Enfin une application de SVD de gauche à droite du premier site à un site l donne l'expression :

$$c_{\sigma_1 \dots \sigma_L} = \sum_{a_l} (A^{\sigma_1} \dots A^{\sigma_l}) S_{a_l, a_l} (V^\dagger)_{a_l, (\sigma_{l+1} \dots \sigma_L)}, \quad (1.91)$$

et par application de nouvelles SVD de droite à gauche jusqu'au site l permet de parvenir à l'expression finale :

$$c_{\sigma_1 \dots \sigma_L} = A^{\sigma_1} \dots A^{\sigma_l} S B^{\sigma_{l+1}} \dots B^{\sigma_L}. \quad (1.92)$$

En écrivant $|a_l\rangle_A = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_l} (A^{\sigma_1} \dots A^{\sigma_l})_{l, a_l} |\sigma_1, \dots, \sigma_l\rangle$ et

$|a_l\rangle_B = \sum_{\sigma_{l+1}, \dots, \sigma_L} (B^{\sigma_{l+1}} \dots B^{\sigma_L})_{a_l, 1} |\sigma_{l+1}, \dots, \sigma_L\rangle$, le vecteur d'état peut s'écrire de manière générale :

$$|\Psi\rangle = \sum_{a_l}^r s_a |a_l\rangle_A |a_l\rangle_B. \quad (1.93)$$

Dans cette dernière expression les indices A et B distinguent deux blocs constitués de plusieurs sites, cette décomposition bipartite est appelée décomposition de Schmidt. r est le nombre de valeurs singulières s_a ne s'annulant pas. Afin de diminuer le coût de calcul une réduction dimensionnelle est pratiquée et un vecteur d'état est approché :

$$|\Psi\rangle \approx |\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{a_l}^{m \ll r} s_a |a_l\rangle_A |a_l\rangle_B, \quad (1.94)$$

où $|\tilde{\Psi}\rangle$ est obtenu en gardant les plus grandes valeurs singulières s_a en minimisant la quantité

$$\| |\Psi\rangle - |\tilde{\Psi}\rangle \|_2^2 = \sum_{a=m+1}^r s_a^2. \quad (1.95)$$

Lorsque le système bipartite est considéré on parle de méthode de **groupe de renormalisation de la matrice densité (DMRG)** [8, 9]. En utilisant la structure donnée par l'Eq. (1.92), et en notant les matrices M^{σ_i} , on considère les **opérateurs produit matriciel (MPO)** [10] :

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_L} M^{\sigma_1} \dots M^{\sigma_L} |\sigma_1, \dots, \sigma_L\rangle. \quad (1.96)$$

Ainsi la structure par **MPO** permet de procéder de la manière suivante (dans le cas d'un nombre de sites fini L) :

- Une matrice $M^{\sigma_i} = M_0$ est sélectionnée (on peut choisir celle concernant le premier site) et diagonalisée, la nouvelle matrice diagonale est notée M_1 (en utilisant l'algorithme de Lanczos par exemple).
- M_1 est décomposée suivant une **SVD** laissant apparaître une matrice A_1 suivant l'Eq. (1.87) car la décomposition se fait de gauche à droite.
- La matrice suivante est considérée et on réitère une diagonalisation ainsi qu'une **SVD** jusqu'à arriver au bout du réseau.
- La même procédure est utilisée mais de droite à gauche.
- Le processus s'arrête lorsque le critère de convergence donné par l'Eq. (1.95) est atteint. A ce stade une structure du type $A^{\sigma_1} A^{\sigma_2} \dots A^{\sigma_l} B^{\sigma_{l+1}} \dots B^{\sigma_L}$ est atteinte.

Comme pour la méthode **MCSCF**, la **DMRG** peut être construite de manière "state-averaged" afin de traiter en même temps les excitations électroniques. On parlera dans ce cas de **groupe de renormalisation de la matrice densité "state-averaged" (SA-DMRG)**. Ces méthodes permettent de récupérer de la corrélation électronique statique car elles ont un caractère multiconfigurationnel. Cependant, elles ne sont pas adaptées pour récupérer correctement de la corrélation électronique dynamique, ainsi nous allons nous intéresser brièvement aux méthodes **post-MCSCF** ou **post-DMRG**.

1.7 Traitement post-champ multiconfigurationnel auto-cohérent

Dans la section 1.4.3, nous avons discuté de la méthode **CISD**. Cette méthode est mono-référence car elle se base sur un vecteur d'état optimisé par la méthode **HF**. De ce fait les orbitales ont déjà été optimisées et ne le sont plus avec un calcul **CISD**, la conséquence est que cette méthode n'est

pas multiconfigurationnelle et ne permet donc pas de récupérer de la corrélation statique, importante lors de la description d'une dissociation d'une molécule. Pour y remédier, on peut utiliser un certain nombre de références et non une seule lors d'un calcul CISD, ces références peuvent aussi être celles générées par un calcul MCSCF. Ainsi, après avoir effectué un calcul MCSCF, on peut utiliser la fonction d'onde multiconfigurationnelle MCSCF comme référence d'un calcul CISD, on récupère donc de la corrélation dynamique. On parle dans ce cas d'interaction de configuration multi-référence (MRCI) [11, 12, 13]. Une autre approche possible consiste à utiliser la fonction d'onde MCSCF comme référence d'un calcul MP2. De ce fait, comme la référence n'est plus une fonction d'onde HF mais bien une fonction d'onde multiconfigurationnelle, la corrélation dynamique est récupérée par le traitement perturbatif et la corrélation statique est récupérée par la fonction d'onde multiconfigurationnelle. On parle dans ce cas de théorie de la perturbation multi-référence (MRPT2) [14, 15]. Finalement, soulignons que pour remédier au problème de "size-consistence", il est possible d'utiliser une méthode de CC multi-référence [16]. Dans le cas de la DMRG, récupérer de la corrélation dynamique peut se faire par une méthode de DMRG multi-référence [17, 18].

Bibliographie Chapitre 1

- [1] T. Helgaker, P. Jorgensen and J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*, John Wiley & Sons (2014). [8](#), [9](#), [10](#), [13](#), [14](#), [15](#), [17](#), [19](#), [21](#)
- [2] A. Szabo and N.S. Ostlund, *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*, Courier Dover Publications (2012). [10](#), [13](#), [15](#), [19](#), [21](#)
- [3] P. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959). [12](#)
- [4] E.K.U. Gross, L.N. Oliveira and W. Kohn, *Phys. Rev. A* **37**, 2805 (1988). [20](#), [50](#)
- [5] E. Pastorzak, N.I. Gidopoulos and K. Pernal, *Phys. Rev. A* **87** (6), 062501 (2013). [23](#)
- [6] S. Olsen, *J. Chem. Phys.* **142** (4), 044116 (2015). [23](#)
- [7] N.D. Mermin, *Ann. Phys.* **21** (1), 99 (1963). [23](#)
- [8] S.R. White, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2863 (1992). [27](#)
- [9] S.R. White, *Phys. Rev. B* **48** (14), 10345 (1993). [27](#)
- [10] U. Schollwöck, *Ann. Phys.* **326** (1), 96 (2011). [27](#)
- [11] H.J. Werner and P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89** (9), 5803 (1988). [28](#)
- [12] P.E. Siegbahn, *Int. J. Quantum Chem.* **23** (6), 1869 (1983). [28](#)
- [13] P.E. Siegbahn, *Int. J. Quantum Chem.* **18** (5), 1229 (1980). [28](#)
- [14] K. Andersson, P.Å. Malmqvist and B.O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96** (2), 1218 (1992). [28](#)
- [15] C. Angeli, R. Cimiraglia and J.P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **117** (20), 9138 (2002). [28](#)
- [16] L. Veis, A. Antalík, J. Brabec, F. Neese, O. Legeza and J. Pittner, *J. Phys. Chem. Lett.* **7** (20), 4072 (2016). [28](#)
- [17] Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.* **135** (9), 094104 (2011). [28](#)
- [18] N. Nakatani and S. Guo, *J. Chem. Phys.* **146** (9), 094102 (2017). [28](#)

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité et extensions aux états excités

*« What we observe is not Nature
itself; but Nature exposed to our
method of questioning. »*

W. Heisenberg

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité | 32 |
| 2.1.1 Densité électronique | 32 |
| 2.1.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn | 33 |
| 2.1.3 Transformation de Legendre-Fenchel | 35 |
| 2.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité Kohn-Sham | 36 |
| 2.1.5 Fonctionnelles approchées usuelles | 37 |
| 2.1.6 Connexion adiabatique | 39 |
| 2.1.7 Séparation de portée | 41 |
| 2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps | 44 |
| 2.2.1 Théorème de Runge-Gross | 44 |
| 2.2.2 Théorie de la réponse linéaire | 44 |
| 2.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité Kohn-Sham dépendante du temps | 46 |
| 2.2.4 Approximation adiabatique | 48 |
| 2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles appliquée aux états excités | 50 |
| 2.3.1 Etats excités en théorie de la fonctionnelle de la densité non-dépendante du temps | 50 |
| 2.3.2 Connexion adiabatique généralisée pour les ensembles | 53 |
| 2.3.3 Dérivée discontinue | 54 |
| 2.3.4 Méthode d'interpolation linéaire | 55 |

2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1.1 Densité électronique

Pour introduire la [théorie de la fonctionnelle de la densité \(DFT\)](#) nous allons considérer un hamiltonien électronique pour un système à N électrons écrit sous une forme mettant en évidence un potentiel externe $v(\mathbf{r}_i)$ pour un électron i . Nous l'écrivons donc :

$$\hat{H}(v) = \hat{T}_e + \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i), \quad (2.1)$$

avec \hat{T}_e , \hat{W}_{ee} qui ont été introduits avec les Eqs. (1.3) et (1.4).

Il est intéressant de souligner qu'en première quantification, \hat{T}_e et \hat{W}_{ee} sont indépendants du système considéré, ils ne dépendent que du nombre d'électrons. En revanche $v(\mathbf{r}_i)$, lui est bien lié au système. En effet l'information de la position relative des différents noyaux par rapport aux électrons sera différente d'une géométrie à une autre.

En [DFT](#) la variable élémentaire n'est plus la fonction d'onde à N électrons de l'état fondamental $\Psi_0(X_1, X_2, \dots, X_N)$ mais la densité électronique :

$$n(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma_1} \int \dots \int |\Psi_0(\mathbf{r}\sigma_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_N)|^2 d\mathbf{X}_2 \dots d\mathbf{X}_N. \quad (2.2)$$

Ainsi une réduction du nombre de dimensions est effectuée, on ne travaille plus avec une fonction d'onde comportant $3N$ variables avec N le nombre d'électrons considéré mais avec une densité électronique dépendante de trois variables d'espace \mathbf{r} .

Cette densité électronique est toujours positive

$$n(\mathbf{r}) \geq 0, \quad (2.3)$$

et est normalisée sur le nombre N d'électrons du système,

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.4)$$

En calculant l'énergie de l'état fondamental obtenue avec le vecteur d'état $|\Psi_0\rangle$, nous obtenons l'expression suivante :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{T}_e + \hat{W}_{ee} | \Psi_0 \rangle + (v|n), \quad (2.5)$$

où

$$(v|n) = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

est la partie dépendante du système. Il s'agit de l'unique partie de l'hamiltonien qui dépend explicitement de la densité.

2.1.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964) [1] montrent que le traitement de systèmes à plusieurs électrons peut se faire en considérant la densité électronique comme variable élémentaire. Le premier de ces théorèmes peut s'énoncer comme suit :

Deux potentiels externes $v_{ext,1}(\mathbf{r})$ et $v_{ext,2}(\mathbf{r})$ qui diffèrent d'une constante génèrent deux densités de l'état fondamental $n_{\Psi_0,1}$ et $n_{\Psi_0,2}$ différentes. Démontrons-le en suivant un raisonnement par l'absurde :

Supposons qu'il existe deux potentiels externes qui diffèrent d'une constante additive, $v_{ext,1}(\mathbf{r})$ et $v_{ext,2}(\mathbf{r})$ associés à une même densité électronique de l'état fondamental $n_{\Psi_0}(\mathbf{r})$. On peut donc construire deux hamiltoniens différents $\hat{H}(v_{ext,1})$ et $\hat{H}(v_{ext,2})$. De plus, on définit $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$ les vecteurs d'états exacts correspondants respectivement aux hamiltoniens $\hat{H}(v_{ext,1})$ et $\hat{H}(v_{ext,2})$.

On peut écrire :

$$E_{\Psi_0,1} = \langle \Psi_1 | \hat{H}(v_{ext,1}) | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H}(v_{ext,1}) | \Psi_2 \rangle. \quad (2.7)$$

Notons que cette dernière inégalité est valable seulement si l'état fondamental est non dégénéré, ce qui est supposé. On a :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_2 | \hat{H}(v_{ext,1}) | \Psi_2 \rangle &= \langle \Psi_2 | \hat{H}(v_{ext,2}) | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{H}(v_{ext,1}) - \hat{H}(v_{ext,2}) | \Psi_2 \rangle \\ &= E_{\Psi_0,2} + \int [v_{ext,1}(\mathbf{r}) - v_{ext,2}(\mathbf{r})] n_{\Psi_0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

soit

$$E_{\Psi_0,1} < E_{\Psi_0,2} + \int [v_{ext,1}(\mathbf{r}) - v_{ext,2}(\mathbf{r})] n_{\Psi_0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.9)$$

En utilisant le même raisonnement en considérant $E_{\Psi_0,2}$ à la place de $E_{\Psi_0,1}$, on obtient :

$$E_{\Psi_0,2} < E_{\Psi_0,1} + \int [v_{ext,2}(\mathbf{r}) - v_{ext,1}(\mathbf{r})] n_{\Psi_0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

En additionnant membre à membre les inéquations (2.9) et (2.10), on obtient :

$$E_{\Psi_0,1} + E_{\Psi_0,2} < E_{\Psi_0,1} + E_{\Psi_0,2}, \quad (2.11)$$

cette inégalité étant stricte, l'hypothèse de départ est fautive, deux potentiels externes qui diffèrent d'une constante génèrent deux densités de l'état fondamental non dégénéré. Ainsi, si une densité électronique est choisie, en utilisant ce théorème le potentiel externe qui génère cette densité est déterminé et l'hamiltonien donné par l'équation (2.1) est construit en conséquence.

Par conséquent, nous pouvons représenter le schéma suivant :

$$n_{\Psi_0}(\mathbf{r}) \rightarrow v_{ext}(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi_0[n_{\Psi_0}], \quad (2.12)$$

où la notation $\Psi_0[n_{\Psi_0}]$ insiste sur le fait que la densité $n_{\Psi_0}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde $\Psi_0[n_{\Psi_0}]$ sont associées.

Le corollaire de ce théorème est que toutes les propriétés nécessaires pour un système à plusieurs électrons peuvent être obtenues avec la densité électronique de l'état fondamental du système. Il est toutefois nécessaire de préciser que cette correspondance peut ne pas exister, plus précisément une densité électronique de l'état fondamental $n_{\Psi_0}(\mathbf{r})$ peut ne pas générer un potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$, dans ce cas on parlera de problème de ν -representabilité [2, 3]. Nous ne chercherons pas d'alternatives à cette contrainte théorique, nous nous contenterons de vérifier dans quel cas ce problème de représentabilité est rencontré et sera évité avec soin.

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn établit un principe variationnel dans le cas de la DFT. Ainsi on minimise une énergie fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ de l'état fondamental d'un système électronique :

$$E_0 = \inf_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H}(\nu) | \Psi \rangle = \inf_{n \rightarrow N} (F[n] + (\nu|n)), \quad (2.13)$$

avec $F[n]$ la fonctionnelle de densité universelle de Hohenberg-Kohn,

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle. \quad (2.14)$$

Notons que $F[n]$ s'écrit de la même manière pour n'importe quel système à N électrons.

Historiquement la **DFT** est née du modèle de Thomas-Fermi (1927) [4], dans ce modèle les électrons sont distribués uniformément dans l'espace des phases et une énergie cinétique dite de Thomas-Fermi est déterminée :

$$T_{\text{TF}}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

Cette méthode est loin d'être suffisante car les énergies d'échange et de corrélation sont absentes. Cependant notons qu'en général l'énergie cinétique comporte une partie de l'énergie de corrélation, il est en effet compliqué en principe de construire une énergie cinétique prenant en compte la corrélation entre électrons. Nous allons introduire une reformulation du principe variationnel utilisée en **DFT**, appelée transformation de Legendre-Fenchel.

2.1.3 Transformation de Legendre-Fenchel

Le principe variationnel donné par l'Eq. (2.13) mène à l'inégalité de Fenchel, pour tout potentiel v et densité n :

$$E_0[v] \leq F[n] + (v|n). \quad (2.16)$$

Cette inégalité suggère que la fonctionnelle universelle peut se déterminer en calculant la borne supérieure suivante :

$$F[n] = \sup_v \{E_0[v] - (v|n)\}, \quad (2.17)$$

on parle de maximisation de Lieb [5]. La fonctionnelle universelle est déterminée lorsque le potentiel maximise l'expression précédente. A ce moment, le potentiel remplissant cette condition est effectivement le potentiel externe physique $v_{ext}(\mathbf{r})$. En analyse convexe on parle de transformée de Legendre-Fenchel et on note que $E_0[v]$ et $F[n]$ sont des fonctions conjuguées. Il s'agit de fonctions contenant les mêmes informations mais représentées de différentes manières. L'inégalité du supergradient garantie que $E_0[v]$ est continue et concave et permet ainsi l'existence de $F[n]$ [6]. En pratique, les transformations de Legendre-Fenchel ne permettent pas systématiquement de déterminer la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn $F[n]$. Pour ce faire, nous allons considérer l'*ansatz* permettant de poser le problème par l'intermédiaire d'un système non-intéragissant.

2.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité Kohn-Sham

L'idée centrale de la **DFT Kohn-Sham (KS)** [7] consiste à considérer un système à N électrons pour lequel la répulsion électronique est supprimée. Dans ce cas nous pouvons écrire la décomposition suivante :

$$F[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.18)$$

où

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.19)$$

est la fonctionnelle de Hartree et

$$T_s[n] = \langle \Phi_0^{\text{KS}}[n] | \hat{T} | \Phi_0^{\text{KS}}[n] \rangle \quad (2.20)$$

est l'énergie cinétique non-intéragissante.

$E_{xc}[n]$ est la fonctionnelle d'échange-corrélation (xc), il s'agit d'une fonctionnelle qui permet de basculer du système **KS** au système physique réel. En ajoutant la fonctionnelle de Hartree donnée par l'Eq. (2.19), on parle de fonctionnelle de Hartree-échange-corrélation (Hxc).

Afin de calculer $T_s[n]$, il faut déterminer $\Phi_0^{\text{KS}}[n]$, pour cela il faut résoudre les équations auto-cohérentes **KS** :

$$\left(\hat{T}_e + \left[\int d\mathbf{r} v^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \hat{n}(\mathbf{r}) \right) |\Phi_0^{\text{KS}}[n]\rangle = \mathcal{E}_0^{\text{KS}} |\Phi_0^{\text{KS}}[n]\rangle, \quad (2.21)$$

avec le déterminant **KS**, $|\Phi_0^{\text{KS}}[n]\rangle \equiv |\phi_1^{\text{KS}} \phi_2^{\text{KS}} \dots \phi_N^{\text{KS}}|$ où $\{\phi_i^{\text{KS}}\}_{1 \leq i \leq N}$ sont les orbitales **KS** et $\mathcal{E}_0^{\text{KS}}$ est l'énergie **KS** de l'état fondamental. L'opérateur de densité a été introduit et a pour expression :

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}, \sigma) \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma), \quad (2.22)$$

où $\hat{\Psi}^{\dagger}(X) = \sum_I \phi_I^*(X) \hat{a}_I^{\dagger}$ et $\hat{\Psi}(X) = \sum_I \phi_I(X) \hat{a}_I$ sont les opérateurs de champ qui, respectivement permettent la création et la destruction d'un électron en \mathbf{r} avec une projection de spin σ et $\phi_I(X)$ est une spin-orbitale, déjà introduite en section 1.2.

De plus, $v^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ est le potentiel **KS** et s'exprime comme suit :

$$v^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

où

$$v_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.24)$$

est le potentiel de Hartree. Il s'agit de la dérivée fonctionnelle par rapport à $n(\mathbf{r})$ de la fonctionnelle de Hartree donnée par l'Eq. (2.19).

Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation (xc), obtenu par dérivation fonctionnelle par rapport à $n(\mathbf{r})$ de la fonctionnelle (xc) :

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.25)$$

De manière générale le potentiel externe physique $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et le potentiel KS $v^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ ne sont pas identiques cependant la densité générée par chacun de ces deux potentiels est la même, on a donc :

$$n_{\Psi_0}(\mathbf{r}) = n_{\Phi_0^{\text{KS}}}(\mathbf{r}) = \langle \Phi_0^{\text{KS}}[n_{\Phi_0^{\text{KS}}}] | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Phi_0^{\text{KS}}[n_{\Phi_0^{\text{KS}}}] \rangle. \quad (2.26)$$

En d'autres termes on ne parlera pas de densité KS car il s'agit ni plus ni moins de la densité physique.

Signalons que l'énergie cinétique non-interagissante $T_s[n]$ peut aussi être déterminée en utilisant une transformation de Legendre-Fenchel introduite en section 2.1.3 :

$$T_s[n] = \sup_v \{ \mathcal{E}_0^{\text{KS}}[v] - (v|n) \}. \quad (2.27)$$

Le potentiel maximisant cette dernière quantité est le potentiel KS $v^{\text{KS}}(\mathbf{r})$.

Ainsi toute la partie non triviale se trouve dans la fonctionnelle (xc) $E_{\text{xc}}[n]$ qui en général n'est pas connue, il est donc nécessaire d'avoir recours à des approximations.

2.1.5 Fonctionnelles approchées usuelles

Nous allons à présent discuter et établir une montée en puissance de ces différentes approximations. Une première approximation est basée sur le gaz d'électrons uniforme, l'énergie

d'échange-corrélation par électrons $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ est celle d'un gaz d'électrons uniforme dépendant de la densité électronique $n(\mathbf{r})$, de cette manière la fonctionnelle (xc) s'écrit dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) [8, 9] :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.28)$$

Cette première approximation peut paraître trop simpliste car au premier abord un système moléculaire ne se comporte pas comme un gaz d'électrons, cependant il se trouve qu'elle permet de déterminer des énergies comparables à HF et parfois même meilleures en particulier dans le cas de géométries à l'équilibre. L'approximation LDA commence à faillir lorsque des déformations de la liaison chimique sont considérées, il est dès lors primordiale de considérer une approximation moins forte en améliorant la LDA. Afin de prendre en compte la non homogénéité de la véritable densité électronique, son gradient $\nabla n(\mathbf{r})$ est incorporé dans une nouvelle approximation nommée approximation des gradients généralisés (GGA), la fonctionnelle (xc) s'écrit en considérant une énergie d'échange-corrélation $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.29)$$

Une fonctionnelle GGA peut être construite en partant de la LDA, il s'agit par exemple de la fonctionnelle d'échange B88 [10] qui introduit un terme $\frac{|\nabla n|}{n^3}$ permettant de satisfaire le comportement asymptotique exact de l'énergie d'échange par électrons. Notons, de plus, qu'un paramètre empirique obtenu par un fit de l'énergie d'échange HF d'atomes de gaz nobles est introduit. Il est aussi possible de construire une fonctionnelle d'échange-corrélation sans passer par l'intermédiaire de paramètres issus de fit mais en se basant sur des contraintes théoriques, il s'agit par exemple de la fonctionnelle PBE [11]. De manière naturelle afin de chercher à améliorer les approximations GGA, l'incorporation du Laplacien de la densité électronique $\nabla^2 n(\mathbf{r})$ peut être considérée à son tour, ainsi que la densité d'énergie cinétique $\tau(\mathbf{r})$, on parle dans ce cas de fonctionnelles d'approximation des gradients meta-généralisés (meta-GGA) [12]. Notons que ces diverses approximations sont dites semi-locales, en effet elles dépendent de la densité électronique ou de dérivées de la densité électronique en un point de l'espace. Ainsi, elles sont efficaces à courte portée et dans ce cas elle permettent de déterminer une corrélation qualifiée de dynamique. Nous reviendrons sur cette notion de corrélation, avant cela nous allons introduire un autre type d'approximation appliquées aux fonctionnelles (xc).

Afin de continuer à améliorer les approximations appliquées aux fonctionnelles (xc) une méthode hybride mêlant DFT et fonction d'onde est mise en avant. Pour ce faire une séparation linéaire sur le potentiel coulombien où r représente la distance entre deux électrons est effectuée

comme suit :

$$\frac{1}{r} = \frac{\lambda}{r} + \frac{1-\lambda}{r}, \quad (2.30)$$

où le terme $\frac{\lambda}{r}$ est traité en utilisant une méthode fonction d'onde et le second $\frac{1-\lambda}{r}$ est traité en **DFT**. Le terme λ est un paramètre d'hybridation, on constate qu'il règle le partage fonction d'onde/**DFT**. On parle donc d'un nouveau type d'approximation permettant de construire des fonctionnelles (xc) qualifiées d'hybrides. Une première réalisation d'une telle approximation a été faite par A.D Becke en 1993 [13] pour laquelle un mélange équitable entre fonction d'onde **HF** et **DFT** a été réalisé, donc $\lambda = 0.5$ dans ce cas. L'incorporation de l'énergie d'échange **HF** étant souvent trop important dans le cas $\lambda = 0.5$, d'autres fonctionnelles (xc) ont été construites en utilisant plusieurs autres coefficients empiriques et en prenant une valeur plus faible pour λ , c'est le cas notamment de la fonctionnelle B3LYP [14]. Les fonctionnelles hybrides peuvent être étendues à leur tour en incorporant une fraction d'énergie de corrélation en utilisant une méthode **MP2**, on parle dans ce cas d'approximation double-hybride. Ce type de fonctionnelle a été introduit en 2006 par S. Grimme [15]. Bien entendu, les problèmes liés à l'utilisation d'une méthode perturbative déjà soulignés dans la section 1.5.1 refont surface. Soulignons le fait qu'une fonction d'onde **MCSCF** peut aussi être utilisée afin de décrire un comportement correct lors de la dissociation d'une molécule [16]. Une fonctionnelle (xc) peut aussi être approchée en modifiant l'intensité de la répulsion coulombienne, il s'agit de l'objet de la section suivante.

2.1.6 Connexion adiabatique

Pour déterminer des fonctionnelles (xc) approchées, le formalisme de la **connexion adiabatique (CA)** peut être utilisé, il s'agit de construire une fonctionnelle en incorporant un paramètre réglant une intensité λ sur l'interaction coulombienne. Nous reprenons l'hamiltonien donné par l'équation (2.1) en le modifiant comme suit :

$$\hat{H}^\lambda = \hat{T}_e + \lambda \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v^\lambda(\mathbf{r}_i), \quad (2.31)$$

où $\sum_{i=1}^N v^\lambda(\mathbf{r}_i)$ permet d'assurer que la densité de l'état fondamental de \hat{H}^λ reste la même quelque soit λ . Il est immédiat de constater que le système **KS** est obtenu pour $\lambda = 0$ tandis que le système physique est retrouvé pour $\lambda = 1$. Nous avons vu précédemment comment déterminer les énergies **KS** et comment faire le lien avec les énergies physiques. La **CA** [17, 18, 19, 20, 21] permet de construire la fonctionnelle (xc) par intégration le long du chemin de l'intensité λ partant du système **KS** et arrivant à un système interagissant comme suit :

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 d\lambda \mathcal{W}_{xc}^\lambda[n], \quad (2.32)$$

où on peut montrer que l'intégrande a pour expression :

$$\mathcal{W}_{xc}^\lambda[n] = \langle \Psi^\lambda | \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle - E_H[n], \quad (2.33)$$

avec $|\Psi^\lambda\rangle$ le vecteur d'état électronique fondamental de \hat{H}^λ .

Montrons-le, en appliquant le théorème de Hellmann-Feynman sur la fonctionnelle universelle dépendante de λ :

$$F^\lambda[n] = \langle \Psi^\lambda[n] | \hat{T}_e + \lambda \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda[n] \rangle, \quad (2.34)$$

nous aboutissons à

$$\frac{\partial F^\lambda[n]}{\partial \lambda} = \langle \Psi^\lambda[n] | \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda[n] \rangle. \quad (2.35)$$

Par intégration de $\lambda = 0$ à $\lambda = 1$:

$$\int_0^1 \frac{\partial F^\lambda[n]}{\partial \lambda} d\lambda = F^{\lambda=1}[n] - F^{\lambda=0}[n], \quad (2.36)$$

or en utilisant l'Eq. (2.18) : $F^{\lambda=1}[n] = F[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] + E_H[n]$ et $F^{\lambda=0}[n] = T_s[n]$. Finalement :

$$\int_0^1 \frac{\partial F^\lambda[n]}{\partial \lambda} d\lambda = E_{xc}[n] + E_H[n], \quad (2.37)$$

et d'après l'Eq. (2.35) : $\int_0^1 d\lambda \langle \Psi^\lambda[n] | \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda[n] \rangle - E_H[n] = E_{xc}[n]$

ce qui achève la démonstration en redonnant l'Eq. (2.32).

L'utilisation de la CA est utile à plusieurs niveaux. Premièrement on peut choisir de développer une fonctionnelle d'échange corrélation au voisinage de $\lambda = 0$ en un développement perturbatif dit de Görling-Levy [22, 23] :

$$\mathcal{W}_{xc}^\lambda[n] = \mathcal{W}_{xc}^{\lambda=0}[n] + \left. \frac{\partial \mathcal{W}_{xc}^\lambda[n]}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda + \mathcal{O}(\lambda^2), \quad (2.38)$$

en intégrant ensuite de $\lambda = 0$ à $\lambda = 1$ nous cherchons à déterminer une fonctionnelle approchée.

Le terme d'ordre zéro redonne simplement la fonctionnelle d'échange $\mathcal{W}_{xc}^{\lambda=0}[n] = E_x[n]$ car l'intégrande est évaluée en $\lambda = 0$, quant au terme suivant on peut montrer qu'il est égal à $2\lambda E_c^{\text{GL2}}[n]$ où $E_c^{\text{GL2}}[n]$ est l'énergie de corrélation de Görling-Levy d'ordre 2.

Notons toutefois qu'il n'existe aucune garantie quant à la négligence des termes d'ordre supérieur et quant à la convergence de la série.

Ainsi avec la CA, nous avons une approche intéressante pour construire des approximations de fonctionnelles (xc). Nous allons à présent introduire un autre type de séparation de portée.

2.1.7 Séparation de portée

Dans la section 1.7, nous avons discuté de méthodes post-MCSCF ou post-DMRG qui permettent de récupérer de la corrélation dynamique après avoir récupéré de la corrélation statique. Dans cette section, une autre approche est introduite. L'idée sous-jacente est d'introduire une méthode hybride entre DFT et fonction d'onde multiconfigurationnelle permettant de déterminer en même temps la corrélation dynamique par la DFT et la corrélation statique par la fonction d'onde multiconfigurationnelle. Pour ce faire, une décomposition de l'interaction coulombienne a été proposée par A. Savin [24] en utilisant la fonction d'erreur $\text{erf}(\mu r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\mu r} e^{-r'^2} dr'$:

$$\frac{1}{r} = w_{ee}^{lr,\mu}(r) + w_{ee}^{sr,\mu}(r) \quad (2.39)$$

où μ est un paramètre contrôlant la séparation de portée.

$$w_{ee}^{lr,\mu}(r) = \frac{\text{erf}(\mu r)}{r} \quad (2.40)$$

est la partie de longue portée (lr) décrite par une méthode fonction d'onde tandis que

$$w_{ee}^{sr,\mu}(r) = \frac{1 - \text{erf}(\mu r)}{r} \quad (2.41)$$

est la partie de courte portée (sr) décrite par une méthode DFT. Ainsi la valeur donnée par $\frac{1}{\mu}$ fixe la séparation entre la courte portée et la longue portée. Une illustration est donnée dans la Fig. (2.1).

Dans le cas d'un système à plusieurs électrons l'Eq. (2.39) est généralisée comme suit :

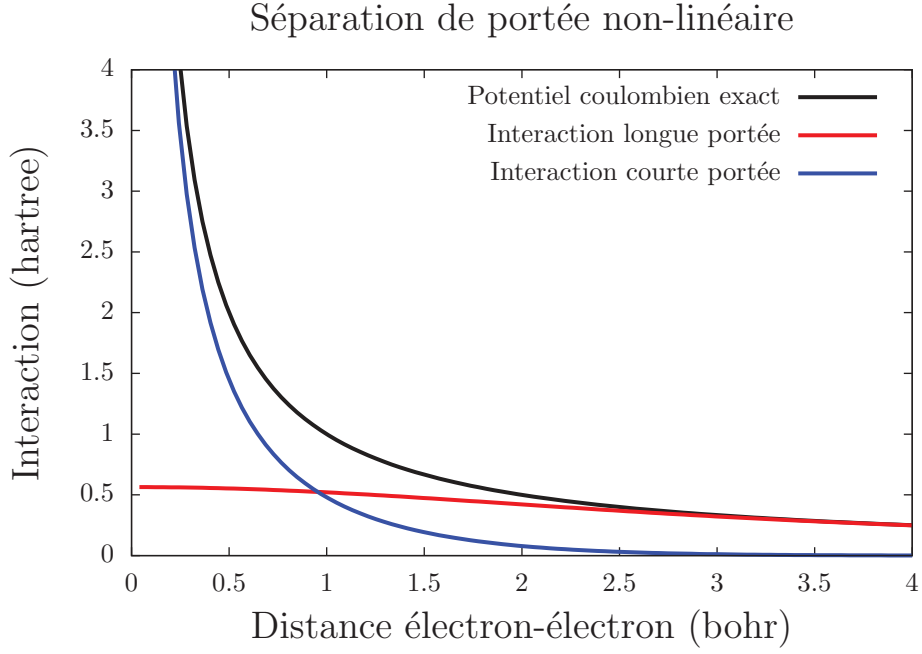


FIGURE 2.1 – Le paramètre de séparation de portée $\mu = 0.5$, la distance caractéristique séparant la courte de la longue portée est donc $\frac{1}{\mu} = 2$ bohr.

$$\hat{W}_{ee} = \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} = \sum_{i<j} \left\{ w_{ee}^{lr,\mu}(r_{ij}) + w_{ee}^{sr,\mu}(r_{ij}) \right\}. \quad (2.42)$$

La fonctionnelle universelle déjà introduite dans l'Eq. (2.14) se décompose de la manière suivante :

$$F[n] = F^{lr,\mu}[n] + E_{Hxc}^{sr,\mu}[n], \quad (2.43)$$

où en introduisant $\hat{\gamma} = |\bar{\Psi}_0\rangle\langle\bar{\Psi}_0|$ avec $|\bar{\Psi}_0\rangle$ un vecteur d'état fondamental d'essai :

$$\begin{aligned} F^{lr,\mu}[n] &= \min_{\hat{\gamma} \rightarrow n} \text{Tr} \left[\hat{\gamma} \left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} \right) \right] \\ &= \text{Tr} \left[\hat{\Gamma}^\mu \left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.44)$$

est la fonctionnelle universelle de longue portée. De plus $E_{Hxc}^{sr,\mu}[n] = F[n] - F^{lr,\mu}[n]$ est la fonctionnelle (Hxc) de courte portée et $\hat{\Gamma}^\mu = |\Psi_0^\mu\rangle\langle\Psi_0^\mu|$ est l'opérateur de la matrice densité. Nous définissons aussi la fonctionnelle de Hartree de courte portée :

$$E_H^{sr,\mu}[n] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') w_{ee}^{sr,\mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (2.45)$$

L'Eq. (2.44) suggère que l'on peut écrire l'inégalité suivante :

$$\text{Tr} \left[\hat{\gamma} \left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} \right) \right] \geq F^{lr,\mu}[n_{\hat{\gamma}}], \quad (2.46)$$

en ajoutant $E_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n_{\hat{\gamma}}] + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})n_{\hat{\gamma}}(\mathbf{r})$ des deux côtés de l'inégalité précédente nous aboutissons à :

$$\text{Tr} \left[\hat{\gamma} \left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}) \right) \right] + E_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n_{\hat{\gamma}}] \geq F^{lr,\mu}[n_{\hat{\gamma}}] + E_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n_{\hat{\gamma}}] + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})n_{\hat{\gamma}}(\mathbf{r}), \quad (2.47)$$

en utilisant les Eqs. (2.43) et (2.16), une expression variationnelle exacte pour la séparation de portée est obtenue :

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\hat{\gamma}} \left\{ \text{Tr} \left[\hat{\gamma} \left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}) \right) \right] + E_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n_{\hat{\gamma}}] \right\} \\ &= \text{Tr} \left[\hat{\Gamma}^\mu \left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}) \right) \right] + E_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n_{\hat{\Gamma}^\mu}]. \end{aligned} \quad (2.48)$$

La densité électronique exacte de l'état fondamental est restituée $\text{Tr} [\hat{\Gamma}^\mu \hat{n}] = n_{\hat{\Gamma}^\mu} = n_{\Psi_0}(\mathbf{r})$. Le vecteur d'état $|\Psi_0^\mu\rangle$ est associé à une énergie \mathcal{E}_0^μ qualifiée d'auxiliaire et est solution de l'équation auto-cohérente suivante :

$$\begin{aligned} \left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} v_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n](\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}) \right) |\Psi_0^\mu\rangle \\ = \mathcal{E}_0^\mu |\Psi_0^\mu\rangle, \end{aligned} \quad (2.49)$$

avec

$$v_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.50)$$

le potentiel (Hxc) de courte portée.

Dans la limite $\mu \rightarrow +\infty$, l'énergie exacte de l'état fondamental est retrouvée tandis que pour $\mu = 0$ les équations KS introduites dans l'Eq. (2.21) sont retrouvées.

Jusqu'à maintenant, la DFT pour l'état fondamental a été développée, il est temps de s'intéresser à la détermination des états excités dans un contexte DFT. Une manière usuelle de déterminer les états excités est d'inclure une dépendance temporelle dans l'hamiltonien donné par l'Eq. (2.1).

En effet, nous pouvons penser à une expérience de spectroscopie dans laquelle une impulsion LASER appliquée sur un ensemble de molécules pendant une certaine échelle de temps va

permettre à ces molécules d'accéder à des états excités. Nous allons détailler davantage ce formalisme.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

2.2.1 Théorème de Runge-Gross

La manière usuelle de calculer des états excités en DFT et d'inclure une dépendance en temps. On parle dans ce cas de [théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps \(TD-DFT\)](#). Considérons l'hamiltonien suivant dépendant du temps :

$$\hat{H}(t) = \hat{T}_e + \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i, t), \quad (2.51)$$

où contrairement à l'hamiltonien de l'Eq. (2.1) le potentiel externe dépend cette fois du temps t . Le premier théorème de Hohenberg-Kohn qui a été introduit en section 2.1.2 est par conséquent généralisé dans le cas d'une dépendance temporelle, il s'agit du théorème de Runge-Gross [25]. Il s'énonce comme suit :

Considérons deux potentiels externes dépendants du temps tels que $v_{ext,1}(\mathbf{r}, t) \neq v_{ext,2}(\mathbf{r}, t) + f(t)$ avec f une fonction dépendante du temps, alors les densités électroniques dépendantes du temps générées $n_1(\mathbf{r}, t)$ et $n_2(\mathbf{r}, t)$ sont telles que $n_1(\mathbf{r}, t) \neq n_2(\mathbf{r}, t)$. Nous allons voir de quelle manière cette nouvelle dépendance temporelle peut être traitée. Pour ce faire, nous nous plaçons dans un cadre plus simpliste que la théorie formelle, dans laquelle il faudrait définir l'action [25], nous choisissons volontairement de ne pas rentrer dans ces détails tout en expliquant l'essence de la TD-DFT.

2.2.2 Théorie de la réponse linéaire

Considérons une perturbation d'un système électronique transmise par un champ électrique uniforme de pulsation ω et notons ϵ le couplage de force de ce champ électrique. On a donc :

$$\hat{H}(t) = \hat{H} + \hat{\mathcal{V}}(t), \quad (2.52)$$

avec $\hat{\mathcal{V}}(t) = 2\epsilon \cos(\omega t) \hat{\mathcal{V}}$. De plus on note E_I l'énergie du $I^{\text{ème}}$ état excité de l'hamiltonien \hat{H} tel que $\hat{H}|\Psi_I\rangle = E_I|\Psi_I\rangle$ où $|\Psi_I\rangle$ sont les vecteurs d'états de \hat{H} . On écrit un vecteur d'état dépendant du temps $|\Psi(t)\rangle$ en décomposant sur une base des vecteurs d'états non-dépendants du temps $|\Psi_I\rangle$:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_I e^{-iE_I t} C_I(t) |\Psi_I\rangle, \quad (2.53)$$

en substituant $|\Psi(t)\rangle$ dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps $\hat{H}(t) = i \frac{\partial}{\partial t}$ et en multipliant à gauche par $|\Psi_K\rangle$, nous obtenons :

$$\frac{d}{dt} C_K(t) = -2i\epsilon \cos(\omega t) \sum_I e^{-i(E_I - E_K)t} C_I(t) \mathcal{V}_{KI}, \quad (2.54)$$

avec $\mathcal{V}_{KI} = \langle \Psi_K | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_I \rangle$.

La perturbation est supposée suffisamment faible pour qu'un développement de Taylor de $C_I(t)$ au voisinage de $\epsilon = 0$ puisse s'écrire :

$$C_I(t) = C_I(t)|_{\epsilon=0} + \epsilon \left. \frac{\partial C_I(t)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} + \frac{\epsilon^2}{2} \left. \frac{\partial^2 C_I(t)}{\partial \epsilon^2} \right|_{\epsilon=0} + \dots \quad (2.55)$$

Si nous choisissons d'arrêter ce développement à l'ordre un, nous parlons de théorie de la réponse linéaire. En substituant $C_I(t)$ à l'ordre un dans l'Eq. (2.54), nous parvenons à :

$$-2i\epsilon \cos(\omega t) \sum_I e^{-i(E_I - E_K)t} C_I(t)|_{\epsilon=0} \mathcal{V}_{KI} = \left. \frac{d}{dt} \frac{\partial C_K(t)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0}, \quad (2.56)$$

en prenant en compte le fait que $\left. \frac{d}{dt} C_K(t) \right|_{\epsilon=0} = 0$, soit $C_K(t)|_{\epsilon=0} = \delta_{K0}$, donc $|\Psi(t)\rangle|_{\epsilon=0} = e^{-iE_0 t} |\Psi_0\rangle$. Finalement, en visant un état excité J à partir de l'état fondamental 0, nous pouvons écrire :

$$\left. \frac{d}{dt} \frac{\partial C_J(t)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} = -i\mathcal{V}_{J0} \left[e^{i(\omega + \Omega_J)t} + e^{-i(\omega - \Omega_J)t} \right], \quad (2.57)$$

où $\Omega_J = E_J - E_0$ est la $J^{\text{ème}}$ excitation électronique exacte.

Notons que le coefficient de réponse linéaire peut s'écrire :

$$\left. \frac{\partial C_J(t)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} = \int_0^t \frac{d}{d\tau} \left. \frac{\partial C_J(\tau)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} d\tau = X_J(\omega) \left[e^{i(\omega + \Omega_J)t} - 1 \right] + X_J(-\omega) \left[e^{-i(\omega - \Omega_J)t} - 1 \right], \quad (2.58)$$

avec $X_J(\omega) = \frac{-\mathcal{V}_{J0}}{\omega + \Omega_J}$.

Ainsi, les énergies d'excitation exactes sont les pôles des coefficients $X_J(\pm\omega)$ si $\omega = \Omega_J$ (absorption) ou si $\omega = -\Omega_J$ (émission).

Calculons la densité électronique dépendante du temps à l'aide des Eqs. (2.53) et (2.55) :

$$n_{\Psi(t)}(\mathbf{r}) = \langle \Psi(t) | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle \quad (2.59)$$

$$= n_{\Psi_0}(\mathbf{r}) + \epsilon \sum_{I>0} \left(e^{i\Omega_I t} \left. \frac{\partial C_I(t)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0}^* \langle \Psi_I | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle + e^{-i\Omega_I t} \left. \frac{\partial C_I(t)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} \langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_I \rangle \right) + \dots$$

Avec l'Eq (2.58), on en déduit que les énergies d'excitation exactes sont les pôles de la densité électronique dépendante du temps. En analogie avec la DFT pour l'état fondamental, un système non-intéragissant est construit, il s'agit de la TD-DFT KS. Comme la densité électronique dépendante du temps générée par le système réel est la même que celle générée par le système KS, on en déduit que ce dernier système fictif permet de retrouver les énergies d'excitation.

2.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité Kohn-Sham dépendante du temps

Introduisons les équations KS avec dépendance en temps :

$$\left(\hat{T}_e + \left[\int d\mathbf{r} v^{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) \right] \hat{n}(\mathbf{r}) \right) |\Phi^{\text{KS}}(t)\rangle = i \frac{d}{dt} |\Phi^{\text{KS}}(t)\rangle, \quad (2.60)$$

où $|\Phi^{\text{KS}}(t)\rangle \equiv |\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, t) \phi_2^{\text{KS}}(\mathbf{r}_2, t) \dots \phi_N^{\text{KS}}(\mathbf{r}_N, t)|$ est le déterminant KS dépendant du temps et $\{\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_i, t)\}_{1 \leq i \leq N}$ sont les fonctions d'ondes mono-électroniques KS dépendantes du temps. Le potentiel KS dépendant du temps s'écrit :

$$v^{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}(\mathbf{r}, t) + \frac{\delta E_{\text{Hxc}}[n_{\Phi^{\text{KS}}(t)}]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.61)$$

avec $E_{\text{Hxc}}[n]$ la fonctionnelle (Hxc) de l'état fondamental, il s'agit de l'approximation adiabatique que nous détaillerons en section 2.2.4. nous notons aussi $\mathcal{V}(\mathbf{r}, t) = 2\epsilon \cos(\omega t) \mathcal{V}(\mathbf{r})$. Toujours en considérant un champ électrique uniforme le long de l'axe z , $\mathcal{V}(\mathbf{r}) = z$. Afin de montrer certains résultats importants de la TD-DFT en théorie de la réponse linéaire, nous considérons par simplicité seulement deux électrons. Dans ce cas, la densité électronique dépendante du temps s'écrit simplement $n(\mathbf{r}, t) = 2|\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)|^2$ tandis que la densité électronique de l'état fondamental $n(\mathbf{r}) = 2|\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2$ a été obtenue par un calcul DFT pour l'état fondamental. Nous évaluons la perturbation dans le système KS :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, t) + \frac{\delta E_{\text{Hxc}}[2|\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)|^2]}{\delta n(\mathbf{r})} - \frac{\delta E_{\text{Hxc}}[2|\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.62)$$

or, en général,

$$\frac{\delta E_{\text{Hxc}}[n_{\Psi_0} + \delta n(t)]}{\delta n(\mathbf{r})} - \frac{\delta E_{\text{Hxc}}[n_{\Psi_0}]}{\delta n(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 E_{\text{Hxc}}[n_{\Psi_0}]}{\delta n(\mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}', t). \quad (2.63)$$

On écrit

$$f_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \equiv \frac{\delta^2 E_{\text{Hxc}}[n_{\Psi_0}]}{\delta n(\mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.64)$$

appelé noyau (Hxc), cette quantité permet donc de calculer la modification du potentiel (Hxc) évaluée dans l'Eq. (2.63).

Calculons aussi la variation de la densité électronique, en développant les fonctions d'onde **KS** dépendant du temps comme suit :

$$\phi^{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) = \sum_i e^{-i\varepsilon_i t} C_i(t) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}), \quad (2.65)$$

avec ε_i l'énergie orbitalaire **KS** de la $i^{\text{ème}}$ orbitale. On a donc :

$$\begin{aligned} \delta n(\mathbf{r}', t) &= 2 |\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}', t)|^2 - 2 |\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}')|^2 = 2 \sum_{ij} e^{-i(\varepsilon_i - \varepsilon_j)t} C_i(t) C_j^*(t) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}') \phi_j^{\text{KS},*}(\mathbf{r}') - 2 |\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}')|^2 \\ &= 2\epsilon \sum_{i>1} \left(e^{-i\Omega_i^{\text{KS}} t} \frac{\partial C_i(t)}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=0} \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}') \phi_1^{\text{KS},*}(\mathbf{r}') + e^{i\Omega_i^{\text{KS}} t} \frac{\partial C_i^*(t)}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=0} \phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}') \phi_i^{\text{KS},*}(\mathbf{r}') \right), \end{aligned} \quad (2.66)$$

où $\Omega_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i - \varepsilon_0$ est l'énergie d'excitation orbitalaire **KS** de l'état fondamental vers le $i^{\text{ème}}$ état excité. Finalement, la perturbation dans le système **KS** au premier ordre s'écrit :

$$\begin{aligned} 2\epsilon \cos(\omega t) \mathcal{V}(\mathbf{r}) + 2\epsilon \sum_{i>1} e^{-i\Omega_i^{\text{KS}} t} \frac{\partial C_i(t)}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=0} \int d\mathbf{r}' f_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}') \phi_1^{\text{KS},*}(\mathbf{r}') \\ + 2\epsilon \sum_{i>1} e^{i\Omega_i^{\text{KS}} t} \frac{\partial C_i^*(t)}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=0} \int d\mathbf{r}' f_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}') \phi_i^{\text{KS},*}(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (2.67)$$

Par analogie avec la théorie de la réponse exacte, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial C_j(t)}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=0} &= -i \mathcal{V}_{j1} \left[e^{i(\omega + \Omega_j^{\text{KS}})t} + e^{-i(\omega - \Omega_j^{\text{KS}})t} \right] - 2i \sum_{i>1} e^{-i(\Omega_i^{\text{KS}} - \Omega_j^{\text{KS}})t} \frac{\partial C_i(t)}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=0} \langle j1 | f_{\text{Hxc}} | 1i \rangle \\ &\quad - 2i \sum_{i>1} e^{i(\Omega_i^{\text{KS}} + \Omega_j^{\text{KS}})t} \frac{\partial C_i^*(t)}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=0} \langle ji | f_{\text{Hxc}} | 11 \rangle \end{aligned} \quad (2.68)$$

où $\langle ij | f_{\text{Hxc}} | kl \rangle = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_i^{\text{KS},*}(\mathbf{r}) \phi_j^{\text{KS},*}(\mathbf{r}') f_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \phi_k^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_l^{\text{KS}}(\mathbf{r}')$.

Nous constatons que lorsque le noyau (Hxc) est négligé, la réponse linéaire en TD-DFT redonne les équations de réponse linéaire exactes données avec l'Eq. (2.57). Dans ce cas, les énergies d'excitation sont données par les énergies d'excitation KS. De plus, dans un cadre non-relativiste (algèbre réel), on peut écrire :

$$\langle j1|f_{\text{Hxc}}|1i\rangle = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r})\phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r})f_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}',\mathbf{r})\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}')\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}') = \langle ji|f_{\text{Hxc}}|11\rangle \equiv f_{\text{Hxc}}^{ji}.$$

Dans le cas d'une excitation par transfert de charge, il n'existe pas de recouvrement entre $\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ et $\phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r})$, donc $\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r})\phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = 0$, ainsi $f_{\text{Hxc}}^{ji} = 0$. Par conséquent, en TD-DFT, les excitations par transfert de charge sont données par les excitations KS (l'énergie d'excitation exacte est donc sous-estimée).

2.2.4 Approximation adiabatique

Reprenons le coefficient de réponse linéaire, cette fois dans le cadre de la TD-DFT, ainsi les énergies exactes sont remplacées par les énergies KS et on a :

$$\left. \frac{\partial C_j(t)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} = \tilde{X}_j(\omega)e^{i(\omega+\Omega_j^{\text{KS}})t} + \tilde{X}_j(-\omega)e^{-i(\omega-\Omega_j^{\text{KS}})t}, \quad (2.69)$$

où les fonctions $\tilde{X}_j(\pm\omega)$ doivent être déterminées. En dérivant par rapport au temps et par identification avec l'Eq. (2.68), on obtient :

$$(\Omega_i^{\text{KS}} - \omega)\tilde{X}_i(-\omega) = -\mathcal{V}_{i1} - 2 \sum_{j>1} f_{\text{Hxc}}^{ij} (\tilde{X}_j(-\omega) + \tilde{X}_j^*(\omega)) \quad (2.70)$$

et en substituant $\omega \rightarrow -\omega$, puis par passage au conjugué complexe :

$$(\Omega_i^{\text{KS}} + \omega)\tilde{X}_i^*(\omega) = -\mathcal{V}_{i1}^* - 2 \sum_{j>1} f_{\text{Hxc}}^{ij} (\tilde{X}_j(-\omega) + \tilde{X}_j^*(\omega)). \quad (2.71)$$

On peut réécrire ces équations sous forme matricielle, il s'agit des équations de Casida [26] :

$$\left(\left(\begin{array}{cc} \tilde{\mathbf{A}} & \tilde{\mathbf{B}} \\ \tilde{\mathbf{B}}^* & \tilde{\mathbf{A}}^* \end{array} \right) - \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{X}}(-\omega) \\ \tilde{\mathbf{X}}^*(\omega) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \tilde{\mathcal{V}} \\ \tilde{\mathcal{V}}^* \end{pmatrix}, \quad (2.72)$$

avec $\tilde{\mathcal{V}}_i = \mathcal{V}_{i1} = \langle \phi_i^{\text{KS}} | \hat{\mathcal{V}} | \phi_1^{\text{KS}} \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})\mathcal{V}(\mathbf{r})\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r})$, $\tilde{\mathbf{A}}_{ij} = \delta_{ij}\Omega_i^{\text{KS}} + 2f_{\text{Hxc}}^{ij}$ et $\tilde{\mathbf{B}}_{ij} = 2f_{\text{Hxc}}^{ij}$.

En reprenant l'Eq. (2.65), on a :

$$\phi^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, t)\phi^{\text{KS}}(\mathbf{r}_2, t) = e^{-2i\epsilon_0 t} \phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1)\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}_2) + \epsilon \sum_i e^{-i(\epsilon_i + \epsilon_0)t} \left. \frac{\partial C_i(t)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} (\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1)\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_2) + \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1)\phi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}_2)) \quad (2.73)$$

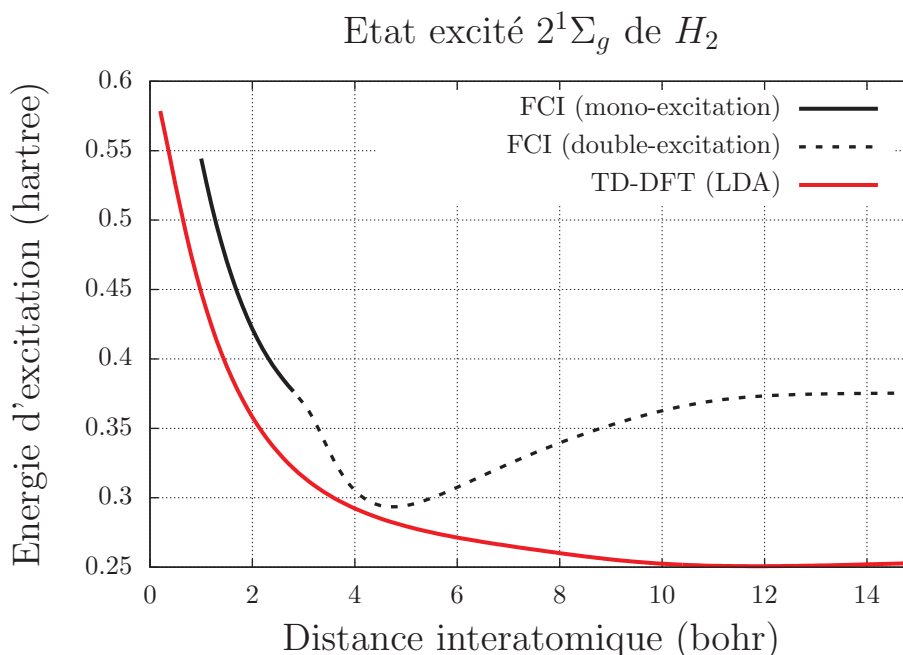


FIGURE 2.2 – L'énergie d'excitation FCI change de nature lorsque $r \approx 2,8$ bohr. A cause de l'approximation adiabatique, ce changement de nature en TD-DFT n'est pas interprété et tout se passe comme si l'excitation restait simple et non double. Les calculs ont été réalisés dans la base aug-cc-pVQZ.

Ainsi en TD-DFT avec réponse linéaire, seules les excitations simples sont prises en compte. Avec le système matriciel linéaire de l'Eq. (2.72) on obtient ces excitations simples, les excitations multiples sont absentes du spectre en TD-DFT. En faite, cette limitation théorique est due à l'approximation adiabatique. En effet, reconsidérons le noyau (Hxc) donnée par l'Eq. (2.64), nous constatons qu'il ne possède pas de dépendance en fréquence, si c'était le cas, alors $\tilde{\mathbf{A}}(\omega)$ et $\tilde{\mathbf{B}}(\omega)$ seraient dépendant en fréquence et le système matriciel de l'Eq. (2.72) ne serait plus linéaire, des excitations multiples pourraient être obtenues dans ce cas.

Finalement, en guise d'exemple illustratif, considérons l'état excité $2^1\Sigma_g$ dans H_2 . Un croisement évité est observé entre l'état fondamental et le premier état excité indiquant un changement de nature de l'état excité passant d'une excitation simple à une excitation double lorsque la distance interatomique est proche de 2,8 bohr. Avec la Fig. (2.2) nous observons que l'énergie d'excitation donnée par la TD-DFT-LDA reste associée à une excitation simple traduisant l'impossibilité pour la TD-DFT de traiter une excitation double.

Par conséquent, il est nécessaire, en TD-DFT d'aller au-delà de l'approximation adiabatique si on veut obtenir des excitations multiples. Une alternative à la TD-DFT sans dépendance temporelle pourrait permettre d'accéder à des excitations multiples de manière plus simple, il s'agit du sujet d'étude dès à présent.

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles appliquée aux états excités

2.3.1 Etats excités en théorie de la fonctionnelle de la densité non-dépendante du temps

Afin de récupérer les excitations multiples dans un formalisme de DFT, plusieurs méthodes non-dépendantes du temps ont été développées. Signalons que T. Ziegler *et al* ont montré que la TD-DFT dans l'approximation adiabatique peut se formuler sous forme d'un principe variationnel non dépendant du temps [27]. De plus une CA généralisée pour différents vecteurs propres d'un spectre d'états électroniques excités peut être construite en conséquence comme l'a montré A. Görling (1999) [28]. M. Levy et A. Nagy ont montré que les équations auto-cohérentes KS peuvent être généralisées aux états excités (1999) sans introduire une dépendance temporelle [29].

Une manière naturelle d'étendre la DFT pour des calculs sur les états excités serait de généraliser le théorème de Hohenberg-Kohn à ces états, or R. Gaudoin et K. Burke ont montré (2004) que cela n'était pas généralisable [30] excepté dans le cas d'un potentiel externe coulombien [31]. Une application des transformations de Legendre-Fenchel pour les états excités a été proposé par P. W. Ayers et M. Levy (2009) [32]. Enfin signalons que la détermination des états excités par l'intermédiaire de la CA a été récemment proposée. [33, 34]

Le formalisme qui nous intéressera particulièrement le long de ce manuscrit est celui développé par A. K. Theophilou (1979) [35] il s'agit d'une méthode "state averaged" au même titre que la méthode discutée dans la section 1.5.3 appelée **théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles (eDFT)**.

Ainsi, considérons un jeu de M fonctions d'onde d'essai orthonormées pour un système de N électrons $\{\tilde{\Psi}\}_{0 \leq k \leq M-1}$. De plus considérons un jeu de coefficients (que nous appellerons poids), $\mathbf{w} = (w_0, w_1, \dots, w_{M-1})$ tels que $w_0 \geq w_1 \geq \dots \geq w_{M-1} \geq 0$, une illustration est proposée avec la Fig. (2.3). De la même manière que la méthode CASSCF "state-averaged", il est possible d'utiliser les poids de Boltzmann comme il a été introduit en section 1.5.5. [36, 37, 38, 39, 40] Le principe variationnel GOK (déjà mentionné dans la section 1.5.3) s'exprime de la manière suivante [41] :

$$E^{\mathbf{w}} \leq \text{Tr}[\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \hat{H}], \quad (2.74)$$

où $E^{\mathbf{w}}$ est nommé énergie d'ensemble et $\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}$ est l'opérateur matrice densité dépendante du poids déjà introduit avec l'Eq. (1.74) .

Lorsque la borne inférieure est atteinte l'énergie d'ensemble s'exprime comme suit :

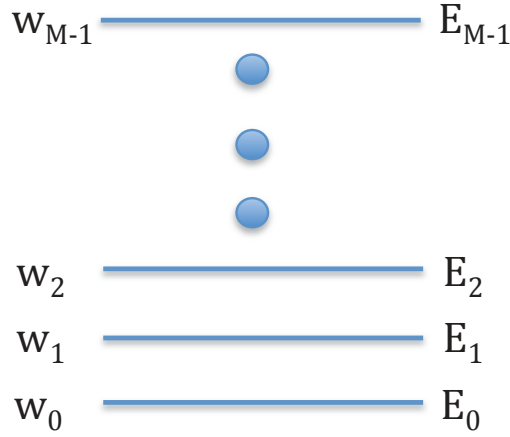


FIGURE 2.3 – Chaque énergie électronique E_K est affectée d'un poids w_K .

$$E^{\mathbf{w}} = \sum_{K=0}^{M-1} w_K \langle \Psi_K | \hat{H}(v) | \Psi_K \rangle = \sum_{K=0}^{M-1} w_K E_K, \quad (2.75)$$

où $\hat{H}(v)$ est l'hamiltonien de l'Eq. (2.1) associé aux énergies $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_{M-1}$. Par le principe variationnel de GOK l'énergie d'ensemble est une fonctionnelle de la densité d'ensemble :

$$n^{\mathbf{w}}(\mathbf{r}) = \sum_{K=0}^{M-1} w_K n_{\Psi_K}(\mathbf{r}), \quad (2.76)$$

où $n_{\Psi_K}(\mathbf{r})$ représente la densité électronique de l'état K . Il est nécessaire d'imposer

$$\sum_{K=0}^{M-1} w_K = 1 \quad (2.77)$$

afin de fournir une condition de normalisation sur la densité d'ensemble permettant par intégration sur l'espace d'obtenir le nombre d'électrons N comme en DFT usuelle suivant l'égalité donnée par l'Eq. (2.4).

Notons que l'énergie d'excitation du $i^{\text{ème}}$ état peut se déterminer directement en dérivant par rapport à w_i :

$$\Omega_i = \frac{\partial E^{\mathbf{w}}}{\partial w_i} = E_i - E_0. \quad (2.78)$$

La fonctionnelle universelle est généralisée dans le contexte des ensembles :

$$F^{\mathbf{w}}[n] = \min_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \rightarrow n} \{ \text{Tr} [\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} (\hat{T}_e + \hat{W}_{ee})] \} = \text{Tr} \{ \hat{\Gamma}^{\mathbf{w}}[n] (\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}) \}, \quad (2.79)$$

où $\hat{\Gamma}^{\mathbf{w}}[n] = w_0|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0| + w_1|\Psi_1\rangle\langle\Psi_1| + \dots + w_{M-1}|\Psi_{M-1}\rangle\langle\Psi_{M-1}|$ est la matrice densité déterminée sur les états électroniques exactes.

De la même manière l'énergie cinétique non interagissante est généralisée pour les ensembles :

$$T_s^{\mathbf{w}}[n] = \min_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \rightarrow n} \{ \text{Tr} [\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \hat{T}_e] \} = \text{Tr} \{ \hat{\Gamma}_s^{\mathbf{w}}[n] \hat{T}_e \}, \quad (2.80)$$

avec $\hat{\Gamma}_s^{\mathbf{w}}[n] = w_0|\Phi_0^{\text{KS},\mathbf{w}}\rangle\langle\Phi_0^{\text{KS},\mathbf{w}}| + w_1|\Phi_1^{\text{KS},\mathbf{w}}\rangle\langle\Phi_1^{\text{KS},\mathbf{w}}| + \dots + w_{M-1}|\Phi_{M-1}^{\text{KS},\mathbf{w}}\rangle\langle\Phi_{M-1}^{\text{KS},\mathbf{w}}|$ la matrice densité déterminée cette fois sur les déterminants **KS**, où $|\Phi_1^{\text{KS},\mathbf{w}}\rangle$ est le déterminant **KS** associé au $I^{\text{ème}}$ état excité.

Finalement le principe variationnel utilisé en **DFT** usuelle donnée par l'équation (2.13) est généralisé de la manière suivante :

$$E^{\mathbf{w}} = \min_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}} \left\{ \text{Tr} [\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \hat{T}_e] + E_{\text{Hxc}}^{\mathbf{w}}[n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}(\mathbf{r}) \right\}. \quad (2.81)$$

En utilisant les équations (2.79) et (2.81) nous parvenons à l'inégalité de Fenchel généralisée aux ensembles :

$$E^{\mathbf{w}}[n] \leq F^{\mathbf{w}}[n] + (v|n). \quad (2.82)$$

Cette dernière égalité suggère d'adopter une écriture en faisant appel aux transformées de Legendre-Fenchel déjà introduites dans la section 2.1.3, ainsi la fonctionnelle universelle dépendante du poids est calculée avec l'expression suivante :

$$F^{\mathbf{w}}[n] = \sup_v \{ E^{\mathbf{w}}[v] - (v|n) \}, \quad (2.83)$$

et l'énergie cinétique non interagissante dépendante du poids s'évalue par une transformée de Legendre-Fenchel comme suit :

$$T_s^{\mathbf{w}}[n] = \sup_v \{ \mathcal{E}^{\text{KS},\mathbf{w}}[v] - (v|n) \}. \quad (2.84)$$

Dans cette dernière expression $\mathcal{E}^{\text{KS},\mathbf{w}}[v]$ est l'énergie d'ensemble **KS**. Les énergies **KS** peuvent être déterminées en utilisant les équations auto-cohérentes déjà introduites dans l'équation (2.21) qui sont cette fois généralisées aux ensembles ([42]) :

$$\left(\hat{T}_e + \left[\int d\mathbf{r} v^{\text{KS},\mathbf{w}}(\mathbf{r}) \right] \hat{n}(\mathbf{r}) \right) |\Phi_K^{\text{KS},\mathbf{w}}\rangle = \mathcal{E}_K^{\text{KS},\mathbf{w}} |\Phi_K^{\text{KS},\mathbf{w}}\rangle, \quad K = 0, \dots, M-1 \quad (2.85)$$

où le potentiel KS pour les ensembles s'écrit :

$$v^{\text{KS},\mathbf{w}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n^{\mathbf{w}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}^{\mathbf{w}}[n^{\mathbf{w}}]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.86)$$

Il est donc nécessaire de connaître une fonctionnelle (xc) $E_{xc}^{\mathbf{w}}[n]$ dépendante du poids. De la même manière qu'en TD-DFT, une fonctionnelle (xc) de l'état fondamental est utilisée :

$$E_{xc}^{\mathbf{w}}[n] \rightarrow E_{xc}[n], \quad (2.87)$$

on parle alors d'**approximation de la fonctionnelle de la densité indépendante du poids (WIDFA)**. Nous discuterons d'un certain nombre d'approximations possibles et les testerons dans le cas d'un système modèle au chapitre 5, nous allons à présent nous intéresser à une manière de construire des fonctionnelles (xc) dépendantes du poids.

2.3.2 Connexion adiabatique généralisée pour les ensembles

Il n'existe pas de fonctionnelles (xc) approchées usuelles dépendantes du poids, par exemple il n'y a pas d'équivalent dépendant du poids à la LDA. En suivant la même idée qu'à la section 2.1.6, O. Franck et E. Fromager ont introduit un nouveau paramètre ξ dans le formalisme de la connexion adiabatique afin de créer une **connexion adiabatique généralisée pour les ensembles (GACE)** [43]. L'hamiltonien (2.31) est ainsi généralisée de la manière suivante :

$$\hat{H}^{\lambda,\xi} = \hat{T}_e + \lambda \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v^{\lambda,\xi}(\mathbf{r}_i), \quad (2.88)$$

où $v^{\lambda,\xi}(\mathbf{r}_i)$ dépend du poids ξ afin de maintenir la densité d'ensemble $n^{\mathbf{w}}(\mathbf{r}) = \sum_{K=0}^{M-1} w_K n_{\Psi_K^{\lambda,\xi}}(\mathbf{r})$ constante.

Par soucis de simplicité nous allons à présent considérer un ensemble de deux poids w_0 et w_1 tels que $w_0 + w_1 = 1$ et $w_0 \geq w_1 \geq 0$. Afin de satisfaire ces conditions, il suffit de poser $w_1 \equiv w$, de ce fait $w_0 = 1 - w$. Dans ce cas l'énergie d'ensemble introduite avec l'Eq. (2.75) s'écrit plus simplement :

$$E^w = (1 - w)E_0 + wE_1, \quad (2.89)$$

et la densité d'ensemble donnée dans l'Eq.(2.76) :

$$n^w(\mathbf{r}) = (1 - w)n_{\Psi_0}(\mathbf{r}) + wn_{\Psi_1}(\mathbf{r}). \quad (2.90)$$

Pour construire cette nouvelle CA, nous écrivons l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} E_{xc}^w[n] &= \int_0^1 d\lambda \frac{dF^{\lambda,w}[n]}{d\lambda} - E_H[n] = \int_0^1 d\lambda \left[\frac{dF^{\lambda,0}[n]}{d\lambda} + \int_0^w d\xi \frac{d^2F^{\lambda,\xi}[n]}{d\xi d\lambda} \right] - E_H[n] \\ &= E_{xc}[n] + \int_0^w d\xi \left[\frac{dF^{1,\xi}[n]}{d\xi} - \frac{dF^{0,\xi}[n]}{d\xi} \right]. \end{aligned} \quad (2.91)$$

On peut montrer que [43] $\frac{dF^{\lambda,\xi}[n]}{d\xi} = \mathcal{E}_1^{\lambda,\xi} - \mathcal{E}_0^{\lambda,\xi}$ avec $\mathcal{E}_0^{\lambda,\xi}$ et $\mathcal{E}_1^{\lambda,\xi}$, respectivement, les énergies de l'état fondamental et du premier état excité pour un couplage de force λ et un poids ξ .

Finalement nous aboutissons à l'expression suivante :

$$E_{xc}^w[n] = E_{xc}[n] + \int_0^w d\xi \left[(\mathcal{E}_1^{1,\xi} - \mathcal{E}_0^{1,\xi}) - (\mathcal{E}_1^{0,\xi} - \mathcal{E}_0^{0,\xi}) \right]. \quad (2.92)$$

La fonctionnelle (xc) dépendante du poids peut donc être construite en intégrant l'expression suivante :

$$(\mathcal{E}_1^{1,\xi} - \mathcal{E}_0^{1,\xi}) - (\mathcal{E}_1^{0,\xi} - \mathcal{E}_0^{0,\xi}) \equiv \Delta_{xc}^\xi[n], \quad (2.93)$$

ainsi $\Delta_{xc}^\xi[n]$ est la dérivée première de l'énergie (xc) d'ensemble :

$$\Delta_{xc}^\xi[n] = \frac{dE_{xc}^\xi[n]}{d\xi}. \quad (2.94)$$

Nous étudierons cette quantité dans le cas d'un système modèle au chapitre 5. Nous allons à présent discuter de l'interprétation de $\Delta_{xc}^\xi[n]$.

2.3.3 Dérivée discontinue

Toujours en considérant un ensemble constitué de deux poids, reprenons l'eq. (2.81), avec le théorème d'Hellmann-Feynman, nous aboutissons à l'expression suivante :

$$\Omega = \text{Tr} \left[\frac{\partial \hat{\Gamma}_s^w}{\partial w} \hat{\Gamma}_e \right] + \int d\mathbf{r} \left(v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hxc}^w[n_{\hat{\Gamma}_s^w}]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) n_{\frac{\partial \hat{\Gamma}_s^w}{\partial w}}(\mathbf{r}) + \left. \frac{\partial E_{Hxc}^\xi[n_{\hat{\Gamma}_s^w}]}{\partial \xi} \right|_{\xi=w}, \quad (2.95)$$

où $\Omega = E_1 - E_0$ est l'énergie d'excitation. En utilisant l'équation (2.85) nous parvenons à l'équation suivante :

$$\Omega = \mathcal{E}_1^{\text{KS},w} - \mathcal{E}_0^{\text{KS},w} + \Delta_{xc}^w[n]. \quad (2.96)$$

Nous retrouvons la quantité $\Delta_{xc}^w[n] = \left. \frac{\partial E_{xc}^\xi[n]}{\partial \xi} \right|_{\xi=w}$. Dans le cas où l'énergie d'excitation décrite concerne une excitation simple, on peut identifier l'énergie d'excitation **KS** comme le gap HOMO-LUMO **KS** $\mathcal{E}_L^{\text{KS},w} - \mathcal{E}_H^{\text{KS},w}$. Si de plus nous considérons la limite $w \rightarrow 0$ alors :

$$\Omega = \mathcal{E}_L - \mathcal{E}_H + \Delta_{xc}^0[n], \quad (2.97)$$

où le gap HOMO-LUMO $\mathcal{E}_L - \mathcal{E}_H$ apparaît. Comme l'a montré Levy [44] et comme l'a illustré Yang *et al.* [45], Δ_{xc}^0 représente un saut dans le potentiel (xc) quand on considère un écart infinitésimal entre $w = 0$ et $w \rightarrow 0$. Notons bien qu'il s'agit du passage de l'état fondamental à N électrons ($w = 0$) à un ensemble constituant l'état fondamental et le premier état excité pour un système à N électrons et la limite $w \rightarrow 0$ est considérée. Pour cette raison $\Delta_{xc}^0[n]$ est nommé **dérivée discontinue (DD)** et $\Delta_{xc}^w[n]$ est la **DD généralisée aux ensembles**.

L'énergie d'ensemble E^w obtenue par le principe variationnel **GOK** contient donc les énergies de plusieurs états électroniques. Ce formalisme, étant indépendant du temps, échappe aux diverses contraintes théoriques de la **TD-DFT** introduite en section 2.2. Cependant un problème de taille existe, il n'y a aucune manière usuelle d'extraire les énergies des états individuels directement à partir de l'énergie d'ensemble. Nous allons discuter des différentes méthodes développées, et en cours de développement qui pourraient y parvenir.

2.3.4 Méthode d'interpolation linéaire

Une énergie d'excitation $\Omega = E_1 - E_0$ peut être calculée en considérant la pente de l'interpolation linéaire entre l'énergie de l'état fondamental $E_0 = E^{w=0}$ et l'énergie d'ensemble pour $w = \frac{1}{2}$:

$$\Omega = 2(E^{w=\frac{1}{2}} - E_0). \quad (2.98)$$

En raison de la méconnaissance d'une fonctionnelle (xc) dépendante du poids, l'approximation **WIDEA** introduite avec l'expression (2.87) est utilisée et l'énergie d'excitation est obtenue :

$$\Omega_{\text{LIM}} = 2(\tilde{E}^{w=\frac{1}{2}} - E_0), \quad (2.99)$$

où \tilde{E}^w signifie que l'énergie d'ensemble a été obtenue en utilisant une fonctionnelle dans l'approximation WIDFA. Il s'agit de la [méthode d'interpolation linéaire \(LIM\)](#) [46].

Une généralisation pour une excitation quelconque est proposée, pour cela l'énergie d'ensemble donnée par l'Eq. (2.75) est généralisée en considérant les dégénérescences g_I liées aux M_{I-1} états excités :

$$E_I^w = \frac{1 - wg_I}{M_{I-1}} \times \left(\sum_{K=0}^{I-1} g_K E_K \right) + wg_I E_I, \quad (2.100)$$

en considérant les poids,

$$w_k = \begin{cases} \frac{1 - wg_I}{M_{I-1}}, & 0 \leq k \leq M_{I-1} - 1, \\ w, & M_{I-1} \leq k \leq M_I - 1, \end{cases} \quad (2.101)$$

avec

$$0 \leq w \leq \frac{1}{M_I}, \quad M_I = \sum_{L=0}^I g_L, \quad (2.102)$$

et $E_0 < E_1 < \dots < E_I$ sont les $I + 1$ plus basses énergies dégénérées $\{g_L\}_{0 \leq L \leq I}$.

En dérivant l'énergie d'ensemble de l'Eq. (2.100), l'expression suivante est obtenue :

$$\frac{dE_I^w}{dw} = g_I E_I - \frac{g_I}{M_{I-1}} \left(\sum_{K=0}^{I-1} g_K E_K \right), \quad (2.103)$$

et l'énergie d'excitation $\Omega_I = E_I - E_0$ est donnée par l'expression :

$$\Omega_I = \frac{1}{g_I} \frac{dE_I^w}{dw} + \frac{1}{M_{I-1}} \sum_{K=1}^{I-1} g_K \Omega_K. \quad (2.104)$$

De la même manière que pour l'Eq. (2.99), une interpolation linéaire est utilisée sur les énergies d'ensemble obtenues par approximation WIDFA,

$$\frac{d\tilde{E}_I^w}{dw} \rightarrow M_I (\tilde{E}_I^{\frac{1}{M_I}} - \tilde{E}_I^{w=0}), \quad (2.105)$$

on en déduit la $I^{\text{ème}}$ énergie d'excitation LIM :

$$\Omega_{\text{LIM},I} = \frac{M_I}{g_I} \left(\tilde{E}_I^{w=\frac{1}{M_I}} - \tilde{E}_I^{w=\frac{1}{M_{I-1}}} \right) + \frac{1}{M_{I-1}} \sum_{K=1}^{I-1} g_K \Omega_{\text{LIM},K}, \quad (2.106)$$

en utilisant l'égalité $\tilde{E}_{I-1}^{w=\frac{1}{M_{I-1}}} = \tilde{E}_I^{w=0}$. Finalement l'énergie d'ensemble obtenue avec une fonctionnelle (xc) **WIDFA** fait perdre la linéarité par rapport au poids de l'énergie d'ensemble. La méthode **LIM** permet de rétablir la linéarité par interpolation.

A présent, nous allons combiner la méthode de séparation de portée introduite en section 2.1.7 et la **eDFT** afin d'obtenir un formalisme capable de récupérer de la corrélation dynamique et statique, le tout en calculant les énergies des états excités de manière "state-averaged".

Bibliographie Chapitre 2

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964). [33](#)
- [2] M. Levy, Proceedings of the National Academy of Sciences **76** (12), 6062 (1979). [34](#)
- [3] A. Schindlmayr and R. Godby, Phys. Rev. B **51** (16), 10427 (1995). [34](#)
- [4] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei **6** (602-607), 5 (1927). [35](#)
- [5] E.H. Lieb, Int. J. Quantum Chem. **24** (3), 243 (1983). [35](#)
- [6] S. Kvaal and T. Helgaker, The Journal of chemical physics **143** (18), 184106 (2015). [35](#)
- [7] W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965). [36](#)
- [8] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58** (8), 1200 (1980). [38](#)
- [9] P.A.M. Dirac, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **26**, 376 (1930). [38](#)
- [10] A.D. Becke, Phys. Rev. A **38** (6), 3098 (1988). [38](#)
- [11] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (18), 3865 (1996). [38](#)
- [12] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov and G.E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. **91** (14), 146401 (2003). [38](#)
- [13] A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98** (2), 1372 (1993). [39](#)
- [14] A. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648–5652 (1993). [39](#)
- [15] S. Grimme, J. Chem. Phys. **124**, 034108 (2006). [39](#)
- [16] K. Sharkas, A. Savin, H.J.Aa. Jensen and J. Toulouse, J. Chem. Phys. **137**, 044104 (2012). [39](#)
- [17] D.C. Langreth and J.P. Perdew, Solid State Commun. **17**, 1425 (1975). [39](#)
- [18] O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976). [39](#)
- [19] O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B **15**, 6006 (1977). [39](#)
- [20] D.C. Langreth and J.P. Perdew, Phys. Rev. B **15**, 2884 (1977). [39](#)
- [21] A. Savin, F. Colonna and R. Pollet, Int. J. Quantum Chem. **93**, 166 (2003). [39](#)
- [22] A. Görling and M. Levy, Phys. Rev. B **47** (20), 13105 (1993). [40](#)
- [23] A. Görling and M. Levy, Phys. Rev. A **50** (1), 196 (1994). [40](#)

- [24] A. Savin, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory* (Elsevier, Amsterdam, 1996), p. 327. [41](#)
- [25] E. Runge and E.K. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52** (12), 997 (1984). [44](#)
- [26] M. Casida, in *Recent Advances in Density Functional Methods*, edited by D. P. Chong (World Scientific, Singapore, 1995). [48](#)
- [27] T. Ziegler, M. Seth, M. Krykunov, J. Autschbach and F. Wang, *J. Chem. Phys.* **130**, 154102 (2009). [50](#)
- [28] A. Görling, *Phys. Rev. A* **59** (5), 3359 (1999). [50](#)
- [29] M. Levy and Á. Nagy, *Phys. Rev. Lett.* **83** (21), 4361 (1999). [50](#)
- [30] R. Gaudoin and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 173001 (2004). [50](#)
- [31] P.W. Ayers, M. Levy and A. Nagy, *Phys. Rev. A* **85** (4), 042518 (2012). [50](#)
- [32] P.W. Ayers and M. Levy, *Phys. Rev. A* **80** (1), 012508 (2009). [50](#)
- [33] E. Rebolini, J. Toulouse, A.M. Teale, T. Helgaker and A. Savin, *Phys. Rev. A* **91**, 032519 (2015). [50](#)
- [34] E. Rebolini, A.M. Teale, T. Helgaker, A. Savin and J. Toulouse, *Mol. Phys.* **116** (11), 1443 (2018). [50](#)
- [35] A.K. Theophilou, *J. Phys. C (Solid State Phys.)* **12**, 5419 (1979). [50](#)
- [36] N.D. Mermin, *Phys. Rev.* **137** (5A), A1441 (1965). [50](#)
- [37] W. Kohn, *Phys. Rev. A* **34** (2), 737 (1986). [50](#)
- [38] S. Pittalis, C. Proetto, A. Floris, A. Sanna, C. Bersier, K. Burke and E.K. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **107** (16), 163001 (2011). [50](#)
- [39] E. Pastorzak, N.I. Gidopoulos and K. Pernal, *Phys. Rev. A* **87**, 062501 (2013). [50](#), [63](#), [78](#)
- [40] J.C. Smith, A. Pribram-Jones and K. Burke, *Phys. Rev. B* **93**, 245131 (2016). [50](#)
- [41] E.K.U. Gross, L.N. Oliveira and W. Kohn, *Phys. Rev. A* **37**, 2805 (1988). [20](#), [50](#)
- [42] E.K.U. Gross, L.N. Oliveira and W. Kohn, *Phys. Rev. A* **37**, 2809 (1988). [52](#)
- [43] O. Franck and E. Fromager, *Mol. Phys.* **112**, 1684 (2014). [53](#), [54](#)
- [44] M. Levy, *Phys. Rev. A* **52**, R4313 (1995). [55](#)
- [45] Z.h. Yang, J.R. Trail, A. Pribram-Jones, K. Burke, R.J. Needs and C.A. Ullrich, *Phys. Rev. A* **90**, 042501 (2014). [55](#), [99](#)
- [46] B. Senjean, S. Knecht, H.J.Aa. Jensen and E. Fromager, *Phys. Rev. A* **92**, 012518 (2015). [56](#), [63](#)

Chapitre 3

Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles avec séparation de portée.

*« My best teachers were not the ones
who knew all the answers, but
those who were deeply excited by
questions they couldn't answer. »*

B. Greene

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| 3.1 Motivation | 62 |
| 3.2 Combinaison de la méthode d'interpolation linéaire avec correction de l'interaction fantôme pour l'énergie d'ensemble dans le cadre de la séparation de portée - Article Md. M. Alam, K. Deur, S. Knecht and E. Fromager, J. Chem. Phys. 147, 204105 (2017) | 63 |
| 3.3 Conclusions et perspectives | 78 |

3.1 Motivation

Dans la section 2.1.7, une séparation de portée sur l'interaction coulombienne a été introduite. Elle permet d'établir une méthode hybride dans laquelle la courte portée est traitée par une fonctionnelle (xc) et la longue portée, par des fonctions d'onde multiconfigurationnelles "state-averaged". Un principe variationnel est formulé avec l'Eq. (2.48) et peut être généralisé dans le cas de la eDFT, comme suit :

$$E^{\mathbf{w}} = \min_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}} \left\{ \text{Tr} \left[\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) \right) \right] + E_{Hxc}^{sr,\mu,\mathbf{w}}[n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}] \right\}, \quad (3.1)$$

où

$$E_{Hxc}^{sr,\mu,\mathbf{w}}[n] = F^{\mathbf{w}}[n] - F^{lr,\mu,\mathbf{w}}[n] \quad (3.2)$$

est la fonctionnelle (Hxc) de courte portée dépendante du poids. La fonctionnelle universelle dépendante du poids $F^{\mathbf{w}}[n]$ a déjà été introduite dans l'Eq. (2.79) et

$$F^{lr,\mu,\mathbf{w}}[n] = \min_{\gamma^{\mathbf{w}} \rightarrow n} \text{Tr} \left[\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} \right) \right] \quad (3.3)$$

est la fonctionnelle universelle de longue portée dépendante du poids. Notons que

$$E_{Hxc}^{sr,\mu,\mathbf{w}}[n] = E_H^{sr,\mu}[n] + E_{xc}^{sr,\mu,\mathbf{w}}[n], \text{ avec } E_H^{sr,\mu}[n], \text{ la fonctionnelle de Hartree de courte portée de}$$

l'état fondamental introduite par l'Eq. (2.45). Pour plus de précisions, le lecteur est invité à

consulter la section suivante 3.2. Notons de plus que pour $\mu \rightarrow +\infty$, l'énergie d'ensemble exacte est retrouvée tandis que pour $\mu \rightarrow 0$, ce sont les équations KS généralisées aux ensembles

données par l'Eq. (2.85) qui sont obtenues.

Comme il a déjà été évoqué, aucune fonctionnelle (xc) $E_{xc}^{sr,\mu,\mathbf{w}}[n]$ approchée dépendante du poids

n'existe dans la littérature. Une première approximation consiste à utiliser la fonctionnelle (xc)

pour l'état fondamental. Il s'agit d'utiliser WIDFA donnée par l'expression (2.87). Or, en plus de la

perte de la linéarité de l'énergie d'ensemble évoquée dans la section 2.3.4, la densité d'ensemble

donnée par l'Eq. (2.76) va aussi provoquer une pathologie due au fait que la fonctionnelle (xc) est

une approximation. En effet, en incorporant la densité d'ensemble dans l'énergie de Hartree de

courte portée, nous aboutissons à l'équation suivante :

$$E_H^{sr,\mu}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu,\mathbf{w}}}] = \sum_{K=0}^{M-1} w_K^2 E_H^{sr,\mu}[n_{\Psi_K^{\mu,\mathbf{w}}}] + \frac{1}{2} \sum_{J \neq K} w_J w_K \times \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n_{\Psi_J^{\mu,\mathbf{w}}}(\mathbf{r}) n_{\Psi_K^{\mu,\mathbf{w}}}(\mathbf{r}') w_{ee}^{sr,\mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (3.4)$$

avec $\Psi_{\mathbf{K}}^{\mu, \mathbf{w}}(\mathbf{r})$ la fonction d'onde auxiliaire pour le $K^{\text{ème}}$ état électronique obtenue par les équations auto-cohérentes introduites dans la section 3.2.

En observant le membre de droite de cette équation, une contribution des états individuels apparaît de manière quadratique avec le poids tandis qu'une seconde contribution fait apparaître un produit entre deux densités électroniques de deux états différents. Cette dernière contribution porte le nom d'**interaction fantôme (GI)** [1] et représente un terme non physique. La fonctionnelle (xc) exacte pour les ensembles devrait éliminer ce terme non physique, cependant l'obligation d'utiliser des approximations pour cette dernière fonctionnelle fait apparaître la GI [2, 3, 4]. Afin de corriger la GI, il est possible de construire des énergies individuelles [5, 6] ou d'utiliser une séparation alternative de l'énergie d'échange-corrélation d'ensemble [3]. La méthode d'extrapolation de Savin [7] est également adaptée à la correction de la GI, nous montrons que l'énergie sans extrapolation varie comme μ^{-2} lorsque le paramètre de séparation de portée μ est important. Dans le cas de la correction de la GI, la convergence se fait plus rapidement car la variation est en μ^{-3} . L'application de LIM permet de déterminer des énergies d'excitation non dépendantes du poids. Enfin, une nouvelle méthode d'extraction d'énergies individuelles approchées à partir de l'énergie d'ensemble est proposée en perspectives en suivant l'idée de Levy et Zahariev [8]. Enfin, notons que la méthode de séparation de portée est appliquée sur de petits systèmes afin de pouvoir utiliser une fonction d'onde de type FCI pour la longue portée. Ainsi, on se focalise sur les erreurs induites par la fonctionnelle (Hxc) de courte portée.

3.2 Combinaison de la méthode d'interpolation linéaire avec correction de l'interaction fantôme pour l'énergie d'ensemble dans le cadre de la séparation de portée - Article Md. M. Alam, K. Deur, S. Knecht and E. Fromager, J. Chem. Phys. 147, 204105 (2017)



Combining extrapolation with ghost interaction correction in range-separated ensemble density functional theory for excited states

Md. Mehboob Alam,^{1,a)} Killian Deur,¹ Stefan Knecht,² and Emmanuel Fromager¹

¹Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie, CNRS/Université de Strasbourg, 4 Rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

²Laboratory of Physical Chemistry, ETH, Zürich, Vladimir-Prelog Weg 2, CH-8093 Zürich, Switzerland

(Received 11 August 2017; accepted 3 November 2017; published online 28 November 2017)

The extrapolation technique of Savin [J. Chem. Phys. **140**, 18A509 (2014)], which was initially applied to range-separated ground-state-density-functional Hamiltonians, is adapted in this work to ghost-interaction-corrected (GIC) range-separated ensemble density-functional theory (eDFT) for excited states. While standard extrapolations rely on energies that decay as μ^{-2} in the large range-separation-parameter μ limit, we show analytically that (approximate) range-separated GIC ensemble energies converge more rapidly (as μ^{-3}) towards their pure wavefunction theory values ($\mu \rightarrow +\infty$ limit), thus requiring a different extrapolation correction. The purpose of such a correction is to further improve on the convergence and, consequently, to obtain more accurate excitation energies for a finite (and, in practice, relatively small) μ value. As a proof of concept, we apply the extrapolation method to He and small molecular systems (viz., H₂, HeH⁺, and LiH), thus considering different types of excitations such as Rydberg, charge transfer, and double excitations. Potential energy profiles of the first three and four singlet Σ^+ excitation energies in HeH⁺ and H₂, respectively, are studied with a particular focus on avoided crossings for the latter. Finally, the extraction of individual state energies from the ensemble energy is discussed in the context of range-separated eDFT, as a perspective. *Published by AIP Publishing.* <https://doi.org/10.1063/1.4999825>

I. INTRODUCTION

Electronic excitation energies in atoms, molecules, and solids can in principle be obtained from density-functional theory (DFT)^{1,2} by using either time-dependent^{3–6} or time-independent^{7–16} approaches. The Hohenberg–Kohn (HK) theorem states that the (time-independent) ground-state density carries all the information about the system, and hence excitation energies can, in principle, be extracted from it. While the ground-state energy can be obtained variationally from the ground-state density, the HK variational principle has no trivial extension to the excited states. This is one of the reasons why the standard approach for computing excitation energies is nowadays linear response time-dependent DFT (TD-DFT). Despite its success and the significant efforts put into its development over the last two decades, TD-DFT still suffers from some limitations, e.g., the inability to account for multiconfigurational effects¹⁷ (which is inherited from standard Kohn–Sham DFT), the poor description^{18,19} of charge-transfer and Rydberg states with semi-local functionals, and the absence of double excitations²⁰ from its spectra. These limitations are associated with mainly three aspects of the theory: its single-determinantal nature, the wrong asymptotic behavior of approximate density-functional exchange-correlation potentials, and the adiabatic approximation (i.e., the use of a frequency-independent exchange-correlation kernel in the

response equations).⁴ Some of these limitations can be overcome by the use of Savin’s idea of range separation^{21–23} and double-hybrid kernels.²⁴

The need for time-independent alternatives to TD-DFT for modeling excited states has attracted increasing attention over the years.^{25–33} In this work, we focus on one of them, namely, ensemble DFT (eDFT), which is an in-principle-exact approach for the calculation of excitation energies. It was first formulated by Theophilou *et al.*^{11,34} and then developed further by Gross, Oliveira, and Kohn.^{12–14} Since, in eDFT, the basic variable is the ensemble density (i.e., the weighted sum of ground- and excited-state densities), the approach is in principle well suited for modeling multiconfigurational problems (like bond dissociations) or multiple excitations.²⁵ A quasi-local-density approximation and an ensemble exchange potential was developed, respectively, by Kohn³⁵ and Nagy,^{36,37} but no further attempt was taken to develop density-functional approximations for ensembles. An ensemble is characterized by weights that are attributed to the states belonging to the ensemble. The exchange-correlation ensemble-density-functional energy depends in principle on these weights. It still remains a challenge to model this weight-dependence that actually plays a crucial role in the calculation of excitation energies.^{13,30,32,33,38,39}

The recent resurgence of eDFT in the literature is partly due to the fact that when combined with wavefunction theory by means of range separation, for example,^{31,32} it leads to a rigorous state-averaged multiconfigurational DFT. Similar to conventional Kohn–Sham-eDFT, the weight-dependence

^{a)}Also at Department of Chemistry, Universitetet i Tromsø, Tromsø, Norway. Electronic mail: mehboob.cu@gmail.com

of the complementary short-range exchange-correlation density functional should be modeled,³² which is of course not trivial. A standard approximation consists in using (weight-independent) ground-state short-range functionals,³¹ thus leading to weight-dependent excitation energies.⁴⁰ This problem can be fixed either by using the ensemble weights as parameters³¹ or by performing a linear interpolation between equiensemble energies.⁴⁰ Using ground-state functionals also induces so-called *ghost-interaction errors*.^{16,36,41,42} The latter are induced by the (short-range) Hartree energy that is quadratic in the ensemble density, hence the unphysical coupling terms between two different state densities. In the context of range-separated eDFT, this error can be removed either by constructing individual state energies^{31,43} or by introducing an alternative separation of ensemble exchange and correlation short-range energies.⁴⁴ The latter approach has the advantage of making approximate range-separated ensemble energies essentially linear with respect to the ensemble weights. It also gave very encouraging results for the description of charge-transfer and double excitations.⁴⁴ Finally, while using a relatively small range separation parameter μ value (typically $\mu = 0.4-0.5$ ^{45,46} up to 1.0 a.u.³¹) is preferable in terms of computational cost, since a significant part of the two-electron repulsion (including the Coulomb hole⁴⁷) is modeled by a density functional in this case, excitation energies might be underestimated, essentially because (weight-independent) short-range local or semi-local density functional approximations are used.⁴⁸ As initially shown by Savin⁴⁹ in the context of ground-state range-separated DFT, the Taylor expansion of the energy around the pure wavefunction theory limit (i.e., $\mu \rightarrow +\infty$) can be used for improving the energy at a given (finite) μ value. This approach, known as the extrapolation technique, has been extended to excited states by considering the (μ -dependent) individual excited-state energies of a ground-state-density-functional long-range-interacting Hamiltonian.⁵⁰ An extension to range-separated eDFT has been recently proposed by Senjean *et al.*⁴⁸ One drawback of the latter approach is that it does not incorporate ghost interaction corrections. The purpose of this work is to show how these corrections can be combined with extrapolation techniques in order to obtain accurate excitation energies.

The paper is organized as follows. After an introduction to range-separated eDFT (Sec. II A) and the ghost-interaction error (Sec. II B), the calculation of excitation energies by linear interpolation (Sec. II C) will be briefly reviewed. The central result of this paper, which is the combination of extrapolation techniques with ghost-interaction corrections, is presented in Sec. II D. Higher-order extrapolation corrections will also be introduced in Sec. II E. Section III contains the computational details. The results are discussed in Sec. IV followed by a perspective section (Sec. V) on the construction of individual state energies in range-separated eDFT. Conclusions are given in Sec. VI.

II. THEORY

A. Range-separated ensemble DFT for excited states

Let $\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \int d\mathbf{r} v_{ne}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})$ be the electronic Hamiltonian with nuclear potential $v_{ne}(\mathbf{r})$, where \hat{T} , \hat{W}_{ee} , and $\hat{n}(\mathbf{r})$

are the kinetic energy, two-electron repulsion, and density operators, respectively. In the following, we consider the ensemble $\{\Psi_k\}_{0 \leq k \leq M-1}$ of eigenfunctions associated with the M lowest eigenvalues $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_{M-1}$ of \hat{H} with ensemble weights $\mathbf{w} \equiv (w_0, w_1, \dots, w_{M-1})$, where $w_0 \geq w_1 \geq \dots \geq w_{M-1} \geq 0$ and

$$\sum_{k=0}^{M-1} w_k = 1. \quad (1)$$

The ensemble energy

$$E^{\mathbf{w}} = \sum_{k=0}^{M-1} w_k E_k, \quad (2)$$

which is the weighted sum of ground- and excited-state energies, is a functional of the ensemble density¹²⁻¹⁴

$$n_{\hat{\Gamma}^{\mathbf{w}}}(\mathbf{r}) = \sum_{k=0}^{M-1} w_k n_{\Psi_k}(\mathbf{r}) = \text{Tr} [\hat{\Gamma}^{\mathbf{w}} \hat{n}(\mathbf{r})] \quad (3)$$

[where Tr denotes the trace and $\hat{\Gamma}^{\mathbf{w}} = \sum_{k=0}^{M-1} w_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$] and it can be obtained variationally as follows:

$$\begin{aligned} E^{\mathbf{w}} &= \min_n \left\{ F^{\mathbf{w}}[n] + \int d\mathbf{r} v_{ne}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\} \\ &= F^{\mathbf{w}}[n_{\hat{\Gamma}^{\mathbf{w}}}] + \int d\mathbf{r} v_{ne}(\mathbf{r})n_{\hat{\Gamma}^{\mathbf{w}}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (4)$$

where

$$F^{\mathbf{w}}[n] = \min_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \rightarrow n} \text{Tr} [\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} (\hat{T} + \hat{W}_{ee})] \quad (5)$$

is the ensemble Levy-Lieb (LL) functional. Note that the minimization in Eq. (5) is restricted to trial ensemble density matrix operators $\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} = \sum_{k=0}^{M-1} w_k |\tilde{\Psi}_k\rangle\langle\tilde{\Psi}_k|$ with density n ,

$$n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}(\mathbf{r}) = \text{Tr} [\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \hat{n}(\mathbf{r})] = \sum_{k=0}^{M-1} w_k n_{\tilde{\Psi}_k}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}). \quad (6)$$

A rigorous combination of wavefunction-based and eDFT methods can be obtained from the separation of the two-electron interaction into long- and short-range parts,^{21-23,31,32}

$$\begin{aligned} \hat{W}_{ee} &= \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} \equiv \sum_{i < j} \{ w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{ij}) + w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{ij}) \}, \\ w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r) &= \frac{\text{erf}(\mu r)}{r}, \quad w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r) = \frac{\text{erfc}(\mu r)}{r}, \end{aligned} \quad (7)$$

where erf is the error function, $\text{erfc}(\mu r) = 1 - \text{erf}(\mu r)$, and μ is the range-separation parameter in $[0, +\infty[$. As a consequence of Eq. (7), the ensemble LL functional in Eq. (5) can be rewritten as follows:

$$F^{\mathbf{w}}[n] = F^{\text{lr},\mu,\mathbf{w}}[n] + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu,\mathbf{w}}[n], \quad (8)$$

where

$$\begin{aligned} F^{\text{lr},\mu,\mathbf{w}}[n] &= \min_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \rightarrow n} \text{Tr} [\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} (\hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu})] \\ &= \text{Tr} [\hat{\Gamma}^{\mu,\mathbf{w}}[n] (\hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu})] \end{aligned} \quad (9)$$

is the long-range ensemble LL functional and, by definition, $E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu,\mathbf{w}}[n] = F^{\mathbf{w}}[n] - F^{\text{lr},\mu,\mathbf{w}}[n]$ is the complementary short-range ensemble Hartree-exchange-correlation (Hxc)

functional, which is both \mathbf{w} - and μ -dependent. Note that the minimizing ensemble density matrix operator $\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}[n]$ in Eq. (9) is the long-range-interacting one with density n . The short-range ensemble Hxc functional is usually decomposed as follows:^{31,32}

$$E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, \mu, \mathbf{w}}[n] = E_{\text{H}}^{\text{sr}, \mu}[n] + E_{\text{xc}}^{\text{sr}, \mu, \mathbf{w}}[n], \quad (10)$$

where

$$E_{\text{H}}^{\text{sr}, \mu}[n] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') w_{\text{ee}}^{\text{sr}, \mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (11)$$

is the \mathbf{w} -independent but μ -dependent short-range Hartree functional and $E_{\text{xc}}^{\text{sr}, \mu, \mathbf{w}}[n]$ is the complementary ensemble short-range xc functional. Since, according to the first line of Eq. (9), the following inequality is fulfilled for *any* trial ensemble density matrix operator $\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}$,

$$\text{Tr} \left[\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \left(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr}, \mu} \right) \right] \geq F^{\text{lr}, \mu, \mathbf{w}}[n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}], \quad (12)$$

thus leading to

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left[\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \left(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr}, \mu} \right) \right] + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, \mu, \mathbf{w}}[n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}(\mathbf{r}) \\ \geq F^{\text{lr}, \mu, \mathbf{w}}[n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}] + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, \mu, \mathbf{w}}[n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (13)$$

or, equivalently, according to Eqs. (4) and (8),

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left[\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \left(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr}, \mu} + \hat{V}_{\text{ne}} \right) \right] + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, \mu, \mathbf{w}}[n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}] \\ \geq F^{\mathbf{w}}[n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}(\mathbf{r}) \geq E^{\mathbf{w}}, \end{aligned} \quad (14)$$

where $\hat{V}_{\text{ne}} = \int d\mathbf{r} v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r})$, we finally obtain an *exact* range-separated variational expression for the ensemble energy where the minimization is performed over all possible density matrix operators (*without* any density constraint),

$$\begin{aligned} E^{\mathbf{w}} = \min_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}} \left\{ \text{Tr} \left[\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \left(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr}, \mu} + \hat{V}_{\text{ne}} \right) \right] + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, \mu, \mathbf{w}}[n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}] \right\} \\ = \text{Tr} \left[\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}} \left(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr}, \mu} + \hat{V}_{\text{ne}} \right) \right] + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, \mu, \mathbf{w}}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}], \end{aligned} \quad (15)$$

Note that the minimizing long-range-interacting ensemble density matrix operator

$$\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}} = \sum_{k=0}^{M-1} w_k |\Psi_k^{\mu, \mathbf{w}}\rangle \langle \Psi_k^{\mu, \mathbf{w}}| \quad (16)$$

in Eq. (15) reproduces the exact ensemble density of the physical (fully interacting) system,

$$\text{Tr} \left[\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}} \hat{n}(\mathbf{r}) \right] = n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}(\mathbf{r}) = n_{\hat{\Gamma}^{\mathbf{w}}}(\mathbf{r}). \quad (17)$$

The (multi-determinantal) wavefunctions $\{\Psi_k^{\mu, \mathbf{w}}\}_{0 \leq k \leq M-1}$ are solutions of the self-consistent equation^{31,40}

$$\begin{aligned} \left(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr}, \mu} + \hat{V}_{\text{ne}} + \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, \mu, \mathbf{w}}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}]}{\delta n(\mathbf{r})} \hat{n}(\mathbf{r}) \right) |\Psi_k^{\mu, \mathbf{w}}\rangle \\ = \mathcal{E}_k^{\mu, \mathbf{w}} |\Psi_k^{\mu, \mathbf{w}}\rangle, \quad 0 \leq k \leq M-1, \end{aligned} \quad (18)$$

from which the standard Schrödinger and Kohn–Sham (KS) eDFT¹³ equations are recovered in the $\mu \rightarrow +\infty$ and $\mu \rightarrow 0$ limits, respectively.

In practice, long-range-interacting wavefunctions are usually computed (self-consistently) at the *configuration interaction* (CI) level^{31,40,43} within the *weight-independent density functional approximation* (WIDFA), which simply consists in substituting in Eqs. (15) and (18) the ground-state ($w_0 = 1$) short-range xc functional $E_{\text{xc}}^{\text{sr}, \mu}[n]$ (which is approximated by a local or semi-local functional^{51,52}) for the ensemble one. The (approximate) WIDFA range-separated ensemble energy reads

$$\begin{aligned} \bar{E}^{\mu, \mathbf{w}} = \min_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}} \left\{ \text{Tr} \left[\hat{\gamma}^{\mathbf{w}} \left(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr}, \mu} + \hat{V}_{\text{ne}} \right) \right] + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, \mu}[n_{\hat{\gamma}^{\mathbf{w}}}] \right\} \\ = \text{Tr} \left[\hat{\gamma}^{\mu, \mathbf{w}} \left(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr}, \mu} + \hat{V}_{\text{ne}} \right) \right] + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, \mu}[n_{\hat{\gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}], \end{aligned} \quad (19)$$

where $E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, \mu}[n] = E_{\text{H}}^{\text{sr}, \mu}[n] + E_{\text{xc}}^{\text{sr}, \mu}[n]$. The minimizing ensemble density matrix operator $\hat{\gamma}^{\mu, \mathbf{w}} = \sum_{k=0}^{M-1} w_k |\tilde{\Psi}_k^{\mu, \mathbf{w}}\rangle \langle \tilde{\Psi}_k^{\mu, \mathbf{w}}|$, which is an approximation to $\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}$, fulfills the following self-consistent equation:⁴⁰

$$\begin{aligned} \left(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr}, \mu} + \hat{V}_{\text{ne}} + \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, \mu}[n_{\hat{\gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}]}{\delta n(\mathbf{r})} \hat{n}(\mathbf{r}) \right) |\tilde{\Psi}_k^{\mu, \mathbf{w}}\rangle \\ = \tilde{\mathcal{E}}_k^{\mu, \mathbf{w}} |\tilde{\Psi}_k^{\mu, \mathbf{w}}\rangle, \quad 0 \leq k \leq M-1. \end{aligned} \quad (20)$$

Let us finally mention that, in the case of near degeneracy, a state-averaged multiconfigurational self-consistent field is preferable to CI for the description of long-range correlation effects. Work is currently in progress in this direction.

B. Ghost interaction correction

As readily seen from Eqs. (10), (11), and (15)–(17), the short-range Hartree density-functional contribution to the exact range-separated ensemble energy can be written as follows:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{H}}^{\text{sr}, \mu}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}] = \sum_{k=0}^{M-1} w_k^2 \mathcal{E}_{\text{H}}^{\text{sr}, \mu}[n_{\psi_k^{\mu, \mathbf{w}}}] + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^{M-1} w_j w_k \\ \times \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n_{\psi_j^{\mu, \mathbf{w}}}(\mathbf{r}) n_{\psi_k^{\mu, \mathbf{w}}}(\mathbf{r}') w_{\text{ee}}^{\text{sr}, \mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \end{aligned} \quad (21)$$

where the individual-state contributions [first term in the right-hand side of Eq. (21)] are *quadratic* in the ensemble weights, while the exact total ensemble energy is of course *linear* [see Eq. (2)], and the second term describes the *unphysical* interaction, known as ghost interaction (GI),⁴¹ between two different states belonging to the ensemble. Both errors should of course be compensated by the exact ensemble short-range xc functional, but, in practice (i.e., when the WIDFA is applied), this is not the case.^{40,44,48} In order to correct for GI errors, one can either construct individual state energies^{31,43} or use an alternative separation of short-range ensemble exchange and correlation energies, as proposed recently by some of the authors.⁴⁴ The first approach will be discussed further in Sec. V. For now, we focus on the second one that relies on the following *exact* decomposition of the ensemble short-range xc functional:

$$E_{\text{xc}}^{\text{sr}, \mu, \mathbf{w}}[n] = E_{\text{x,md}}^{\text{sr}, \mu, \mathbf{w}}[n] + E_{\text{c,md}}^{\text{sr}, \mu, \mathbf{w}}[n], \quad (22)$$

where

$$E_{x,\text{md}}^{\text{sr},\mu,\mathbf{w}}[n] = \text{Tr} \left[\hat{\Gamma}^{\mu,\mathbf{w}}[n] \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} \right] - E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n] \quad (23)$$

is the analog for ensembles of the ground-state *multi-determinantal* [hence the subscript “md” in the functionals of Eq. (22)] short-range exact exchange functional introduced by Toulouse *et al.*,⁵³ and $E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu,\mathbf{w}}[n]$ is the complementary short-range ensemble correlation functional adapted to the multi-determinantal definition of the short-range ensemble exchange energy. Combining Eqs. (15), (22), and (23) leads to the following exact ensemble energy expression:⁴⁴

$$E^{\mathbf{w}} = \text{Tr} \left[\hat{\Gamma}^{\mu,\mathbf{w}} \hat{H} \right] + E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu,\mathbf{w}}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu,\mathbf{w}}}], \quad (24)$$

where, as readily seen, the GI error arising from the short-range Hartree energy has been removed. Note that the energy expression in Eq. (24) is *not* variational with respect to the ensemble density matrix operator. A straight minimization over all possible density matrix operators would lead to a fully interacting solution and therefore to double counting problems since the exact solution $\hat{\Gamma}^{\mu,\mathbf{w}}$ is long-range-interacting only. In practice, we use the WIDFA solution $\hat{\gamma}^{\mu,\mathbf{w}}$ introduced in Eq. (19) in conjunction with the complementary ground-state functional $E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n]$, for which a local density-functional approximation has been developed by Paziani *et al.*,⁵⁴ thus leading to the approximate GI-corrected (GIC) range-separated energy,⁴⁴

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{\text{GIC}}^{\mu,\mathbf{w}} &= \text{Tr} \left[\hat{\gamma}^{\mu,\mathbf{w}} \hat{H} \right] + E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n_{\hat{\gamma}^{\mu,\mathbf{w}}}] \\ &= \sum_{k=0}^{M-1} w_k \langle \tilde{\Psi}_k^{\mu,\mathbf{w}} | \hat{H} | \tilde{\Psi}_k^{\mu,\mathbf{w}} \rangle + E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n_{\hat{\gamma}^{\mu,\mathbf{w}}}], \end{aligned} \quad (25)$$

which is, in principle, both μ - and weight-dependent. Note that $\tilde{E}_{\text{GIC}}^{\mu,\mathbf{w}}$ converges towards the exact ensemble energy when $\mu \rightarrow +\infty$.

C. Extraction of excitation energies by linear interpolation

Following the seminal work of Gross *et al.*,¹³ we consider an ensemble consisting of the $(I + 1)$ lowest multiplets in energy. This ensemble contains M_I states in total (degeneracy is included) and is characterized by the following weights:

$$w_k = \begin{cases} \frac{1-w}{M_{I-1}} g_I, & 0 \leq k \leq M_{I-1} - 1, \\ w, & M_{I-1} \leq k \leq M_I - 1, \end{cases} \quad (26)$$

where g_K is the degeneracy of the K th multiplet with energy E_K and $M_K = \sum_{L=0}^K g_L$ is the total number of states with energies lower than or equal to E_K . Note that all the weights are controlled by a single weight w in the range $0 \leq w \leq \frac{1}{M_I}$. Consequently, the ensemble energy becomes a function of w and reads, according to Eq. (2),

$$E_I^w = \frac{1-w}{M_{I-1}} \left(\sum_{k=0}^{I-1} g_k E_k \right) + w g_I E_I. \quad (27)$$

The I th excitation energy $\omega_I = E_I - E_0$ can be extracted from E_I^w and the lower excitation energies as follows:^{13,40}

$$\omega_I = \frac{1}{g_I} \frac{dE_I^w}{dw} + \frac{1}{M_{I-1}} \sum_{k=1}^{I-1} g_k \omega_k \quad (28)$$

or, alternatively,

$$\begin{aligned} \omega_I &= \frac{M_I}{g_I} \left(E_I^{1/M_I} - E_{I-1}^{1/M_{I-1}} \right) + \frac{1}{M_{I-1}} \sum_{k=1}^{I-1} g_k \omega_k \\ &= \frac{1}{g_I} \left(M_I E_I^{1/M_I} - M_{I-1} E_{I-1}^{1/M_{I-1}} \right) - E_0, \end{aligned} \quad (29)$$

where we used the linearity of the ensemble energy in w and the equality $E_I^{w=0} = E_{I-1}^{1/M_{I-1}}$ in the first line and, in the second line, the fact that E_0^{1/M_0} equals the ground-state energy E_0 . While the first expression in Eq. (28) involves the derivative of the ensemble energy, the second expression in Eq. (29) uses the linear interpolation between equiensemble energies. In the exact theory, both expressions are of course equivalent. However, as soon as approximate wavefunctions and functionals are used, this is not the case anymore. For example, at the WIDFA level, approximate range-separated ensemble energies exhibit curvature with respect to the ensemble weight.⁴⁰ Consequently, Eq. (28) will provide weight-dependent excitation energies, which means that the ensemble weight must be used as a parameter, in addition to the range separation one. On the other hand, the linear interpolation method (LIM) sketched in Eq. (29) gives, by construction, weight-independent approximate excitation energies, which is preferable. Let us stress that even when approximate ensemble energies are used, the two expressions in Eq. (29) remain equivalent. Note also that the LIM applies to any approximate ensemble energies (WIDFA or GIC, with or without range separation⁴⁴). Let us finally mention that other approaches can be used for extracting excitation energies from an ensemble, in particular by making another choice for the ensemble weights and by using derivatives of the ensemble energy for a direct extraction.³⁰ In the latter case, weight-dependence of the xc functional must be introduced, which is not trivial. Even though the LIM is not direct, in a sense that two equiensemble calculations are necessary to obtain the excitation energy of interest (in addition to the ground-state calculation), standard (weight-independent) ground-state density-functional approximations can be used.⁴⁰ In Sec. IV, the LIM will be applied to non-degenerate states. In the latter case, the excitation energy expression in Eq. (29) can be simplified as follows:

$$\omega_I = (I+1)E_I^{1/(I+1)} - IE_{I-1}^{1/I} - E_0. \quad (30)$$

D. Range-separated GIC ensemble energy in the large μ limit and extrapolation technique

Following the seminal work of Savin,⁴⁹ Senjean *et al.*⁴⁸ have shown that, when $\mu \rightarrow +\infty$, the approximate range-separated WIDFA ensemble energy [see Eq. (19)] converges towards the exact ensemble energy $E^{\mathbf{w}}$ as follows:

$$\tilde{E}^{\mu,\mathbf{w}} = E^{\mathbf{w}} + \frac{1}{2} \frac{\tilde{E}^{(-2),\mathbf{w}}}{\mu^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^3}\right), \quad (31)$$

thus leading to

204105-5 Alam *et al.*

 J. Chem. Phys. **147**, 204105 (2017)

$$\tilde{E}^{\mu,w} + \frac{\mu}{2} \frac{\partial \tilde{E}^{\mu,w}}{\partial \mu} = E^w + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^3}\right), \quad (32)$$

and the corresponding expansion for the combined WIDFA/LIM (just referred to as the LIM in the following) approximate and μ -dependent I th excitation energy,

$$\tilde{\omega}_{\text{LIM},I}^{\mu} + \frac{\mu}{2} \frac{\partial \tilde{\omega}_{\text{LIM},I}^{\mu}}{\partial \mu} = \omega_I + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^3}\right), \quad (33)$$

since, according to Eq. (29), the latter is a linear combination of WIDFA (equi-)ensemble energies. As a result, the deviation of the extrapolated LIM (ELIM) excitation energy,⁴⁸

$$\tilde{\omega}_{\text{ELIM},I}^{\mu} = \tilde{\omega}_{\text{LIM},I}^{\mu} + \frac{\mu}{2} \frac{\partial \tilde{\omega}_{\text{LIM},I}^{\mu}}{\partial \mu}, \quad (34)$$

from the exact result ω_I varies as μ^{-3} , while, according to Eq. (31), it varies as μ^{-2} in the case of the LIM. Therefore, in practice, the extrapolation correction [the second term in the right-hand side of Eq. (34)] will make the LIM converge faster in μ towards the pure wavefunction theory ($\mu \rightarrow +\infty$) result.⁴⁸

Let us now consider the approximate range-separated GIC ensemble energy in Eq. (25) which is also μ -dependent. As shown in the Appendix, it varies as follows for large μ values:

$$\tilde{E}_{\text{GIC}}^{\mu,w} = E^w + \frac{1}{6} \frac{\tilde{E}_{\text{GIC}}^{(-3),w}}{\mu^3} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^4}\right) \quad (35)$$

and therefore converges faster in μ than the WIDFA ensemble energy, thus leading to

$$\tilde{E}_{\text{GIC}}^{\mu,w} + \frac{\mu}{3} \frac{\partial \tilde{E}_{\text{GIC}}^{\mu,w}}{\partial \mu} = E^w + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^4}\right) \quad (36)$$

and, for the combined GIC-LIM approximate excitation energy,

$$\tilde{\omega}_{\text{GIC-LIM},I}^{\mu} + \frac{\mu}{3} \frac{\partial \tilde{\omega}_{\text{GIC-LIM},I}^{\mu}}{\partial \mu} = \omega_I + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^4}\right). \quad (37)$$

Equations (36) and (37) are the central result of this paper. As readily seen, the standard extrapolation correction in Eq. (34) is *not* relevant anymore when ghost-interaction errors are removed. The factor 1/2 should be replaced by 1/3, thus leading to the extrapolated GIC-LIM (EGIC-LIM) excitation energy expression

$$\tilde{\omega}_{\text{EGIC-LIM},I}^{\mu} = \tilde{\omega}_{\text{GIC-LIM},I}^{\mu} + \frac{\mu}{3} \frac{\partial \tilde{\omega}_{\text{GIC-LIM},I}^{\mu}}{\partial \mu}, \quad (38)$$

which converges as μ^{-4} towards the pure wavefunction theory result while the GIC-LIM converges as μ^{-3} , as expected from Eqs. (29) and (35) and illustrated in Fig. 1 for He, H₂ ($R = 1.4a_0$), and HeH⁺ ($R = 8.0a_0$).

E. Higher-order extrapolation corrections

As pointed out in Ref. 55, higher-order energy derivatives can be used in the extrapolation correction in order to further improve on the convergence of ELIM and EGIC-LIM excitation energies towards the full CI (FCI) results in the large

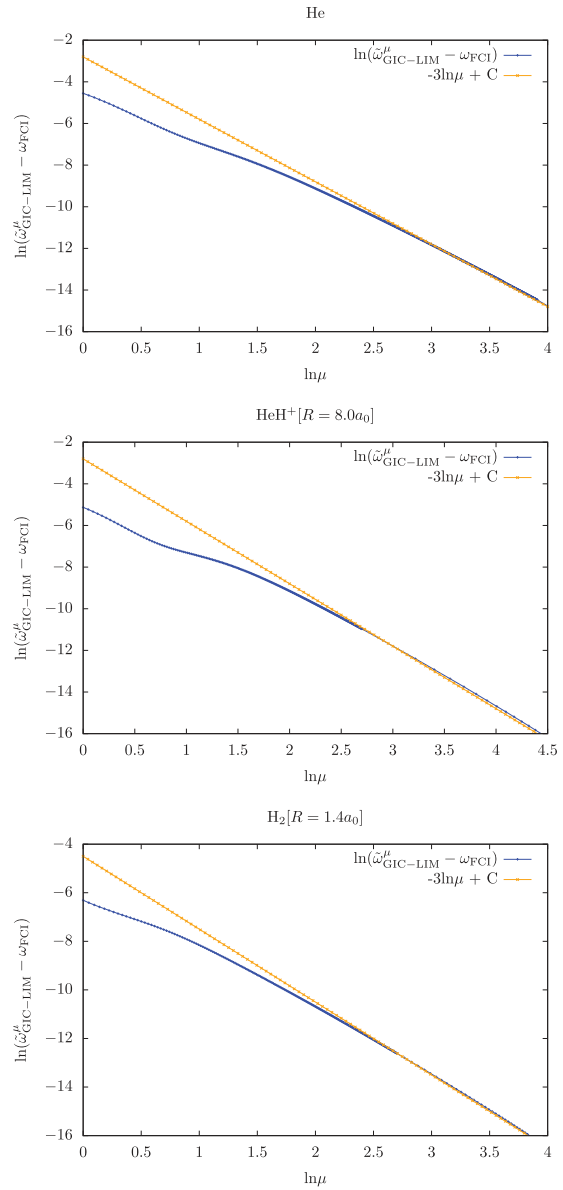


FIG. 1. Asymptotic behavior of the GIC-LIM excitation energy in the large μ limit for He, the stretched HeH⁺ molecule, and H₂ at equilibrium. The excitations considered are $\{1^1S \rightarrow 2^1S\}$ in He, $\{1^1\Sigma^+ \rightarrow 2^1\Sigma^+\}$ in HeH⁺, and $\{1^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2^1\Sigma_g^+\}$ in H₂. See text for further details.

μ limit. From the Taylor expansion of the WIDFA ensemble energy through third order

$$\tilde{E}^{\mu,w} = E^w + \frac{1}{2} \frac{\tilde{E}^{(-2),w}}{\mu^2} + \frac{1}{6} \frac{\tilde{E}^{(-3),w}}{\mu^3} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^4}\right), \quad (39)$$

we obtain

$$\tilde{E}^{\mu,w} + \mu \frac{\partial \tilde{E}^{\mu,w}}{\partial \mu} + \frac{\mu^2}{6} \frac{\partial^2 \tilde{E}^{\mu,w}}{\partial \mu^2} = E^w + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^4}\right), \quad (40)$$

thus leading, after linear interpolation, to the following *second-order* ELIM (ELIM2) excitation energy expression:

$$\tilde{\omega}_{\text{ELIM2},I}^{\mu} = \tilde{\omega}_{\text{LIM},I}^{\mu} + \mu \frac{\partial \tilde{\omega}_{\text{LIM},I}^{\mu}}{\partial \mu} + \frac{\mu^2}{6} \frac{\partial^2 \tilde{\omega}_{\text{LIM},I}^{\mu}}{\partial \mu^2}, \quad (41)$$

which is exact through third order in $1/\mu$, similar to the EGIC-LIM excitation energy. Similarly, from the Taylor expansion of the GIC ensemble energy through fourth order (see the Appendix),

$$\tilde{E}_{\text{GIC}}^{\mu,w} = E^w + \frac{1}{6} \frac{\tilde{E}_{\text{GIC}}^{(-3),w}}{\mu^3} + \frac{1}{24} \frac{\tilde{E}_{\text{GIC}}^{(-4),w}}{\mu^4} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^5}\right), \quad (42)$$

becomes

$$\tilde{E}_{\text{GIC}}^{\mu,w} + \frac{2}{3}\mu \frac{\partial \tilde{E}_{\text{GIC}}^{\mu,w}}{\partial \mu} + \frac{1}{12}\mu^2 \frac{\partial^2 \tilde{E}_{\text{GIC}}^{\mu,w}}{\partial \mu^2} = E^w + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^5}\right), \quad (43)$$

thus leading to the *second-order* EGIC-LIM (EGIC-LIM2) excitation energy expression

$$\tilde{\omega}_{\text{EGIC-LIM2},I}^{\mu} = \tilde{\omega}_{\text{GIC-LIM},I}^{\mu} + \frac{2}{3}\mu \frac{\partial \tilde{\omega}_{\text{GIC-LIM},I}^{\mu}}{\partial \mu} + \frac{1}{12}\mu^2 \frac{\partial^2 \tilde{\omega}_{\text{GIC-LIM},I}^{\mu}}{\partial \mu^2}, \quad (44)$$

which is exact through fourth order in $1/\mu$.

III. COMPUTATIONAL DETAILS

WIDFA [Eq. (19)] and GIC [Eq. (25)] range-separated ensemble energies as well as LIM and GIC-LIM excitation energies [see Eq. (30)], with [Eqs. (34) and (38)] and without extrapolation, have been computed with a development version of the DALTON program package^{56,57} for a small test set consisting of He, H_2 ($R = 1.4a_0, 3.7a_0$), HeH^+ , and LiH. The extrapolated LIM and GIC-LIM (ELIM and EGIC-LIM) excitation energies have been calculated using finite differences with $\Delta\mu = 0.005a_0^{-1}$. The long-range-interacting wavefunctions have been calculated using the FCI level of theory in combination with the spin-independent ground-state short-range local density approximation of Toulouse *et al.*^{51,58} The short-range multi-determinantal correlation functional of Paziani *et al.*⁵⁴ has been used for calculating GIC range-separated ensemble energies and GIC-LIM excitation energies. For all systems but LiH, aug-cc-pVQZ basis sets^{59,60} have been used. For LiH, the aug-cc-pVTZ basis set with frozen 1s orbital has been used. For calculating the first excitation energy, a two-state ensemble is considered in all the cases, whereas for the higher excitation energies, larger ensembles (three-, four-, and five-state ensembles), consisting of singlet states only, are considered. The corresponding two-state ensembles are $\{1^1\Sigma^+, 2^1\Sigma^+\}$ for HeH^+ and LiH, $\{1^1\Sigma_g^+, 2^1\Sigma_g^+\}$ for H_2 , and $\{1^1S, 2^1S\}$ for He. The larger ensembles have been used for calculating the $\{1^1\Sigma_g^+ \rightarrow 3^1\Sigma_g^+\}$, $\{1^1\Sigma_g^+ \rightarrow 4^1\Sigma_g^+\}$, and $\{1^1\Sigma_g^+ \rightarrow 5^1\Sigma_g^+\}$ excitation energies in H_2 and $\{1^1\Sigma^+ \rightarrow 3^1\Sigma^+\}$ and $\{1^1\Sigma^+ \rightarrow 4^1\Sigma^+\}$ excitation energies in HeH^+ .

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Basis set convergence in He

The performance of the LIM and GIC-LIM (with and without extrapolation) has already been discussed for He in Ref. 44. The purpose of this section is to extend the discussion of Franck *et al.*⁴⁷ on the basis set convergence of range-separated ground-state energies to ensembles. In Fig. 2, the convergence of WIDFA/GIC ground-state ($w = 0$) and equiensemble ($w = 1/2$) range-separated energies obtained with aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4, 5$) basis sets is shown for the two-state ensemble $\{1^1S, 2^1S\}$ in He with the range-separation parameter set to the typical^{31,45} $\mu = 0.4a_0^{-1}$ and $\mu = 1.0a_0^{-1}$ values. In comparison to the FCI values, the WIDFA/GIC range-separated energies show faster convergence, especially the ground-state ones. The latter converge at the same rate with both methods, whereas for the equiensemble energies, WIDFA values converge faster than GIC values (which are actually relatively close to the FCI ones). The μ dependence is not the same for the two energies. Equiensemble energies are less sensitive to the range-separation parameter μ than the ground-state energy. In fact, the GIC equiensemble energies

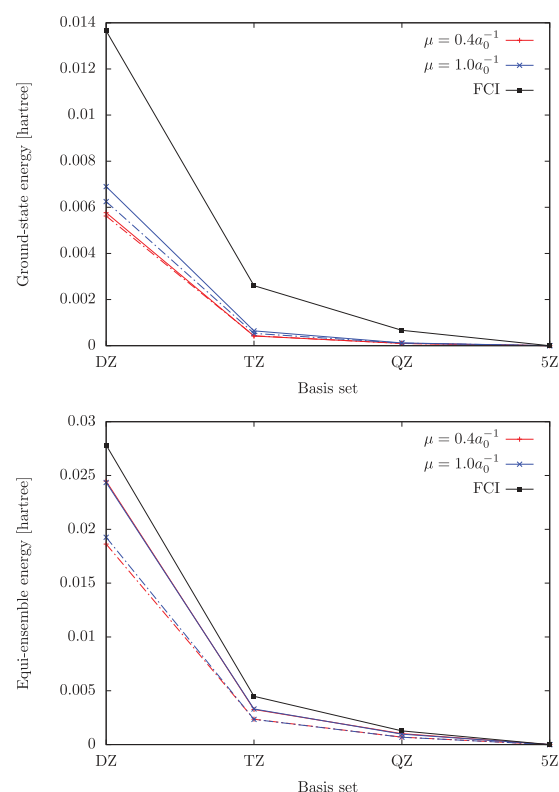


FIG. 2. Variation of ground-state energy (top panel) and equi-ensemble energy (bottom panel) with basis set in He. For clarity, the energies relative to aug-cc-pV5Z values are plotted. Basis sets used are aug-cc-pVnZ, where $n = 2-5$. GIC and WIDFA values are represented by solid and dashed-dotted lines, respectively. Results for $\mu = 0.4a_0^{-1}$ and $\mu = 1.0a_0^{-1}$ are represented by the red and blue lines, respectively. For comparison, FCI values (black curve) are also plotted.

for the two μ values overlap. The difference between WIDFA and GIC equiensemble energies as well as their slower convergence with the basis set (when comparison is made with the ground-state energy) is due to the facts that (i) long-range correlation effects are negligible in the ground state but significant in the equiensemble because of the Rydberg character of the excited state and (ii) the GIC energy is less density-dependent than the WIDFA one. Indeed in the former case, only short-range correlation effects are described by a density functional.

B. LiH

The effect of extrapolation on the two-state ensemble energy of LiH in the large- w region is shown in Fig. 3 for $\mu = 0.4a_0^{-1}$ (top panel) and $1.0a_0^{-1}$ (bottom panel). It is obvious from these plots that the WIDFA energy and its extrapolation are slightly curved, which is more visible for $\mu = 0.4a_0^{-1}$, and that they deviate significantly from the CI straight line. This is a consequence of using an approximate (weight-independent) ground-state local short-range xc functional, as discussed in Sec. II B and Refs. 40 and 48. On going from $\mu = 0.4a_0^{-1}$ to $\mu = 1.0a_0^{-1}$, although curvature is reduced, the WIDFA

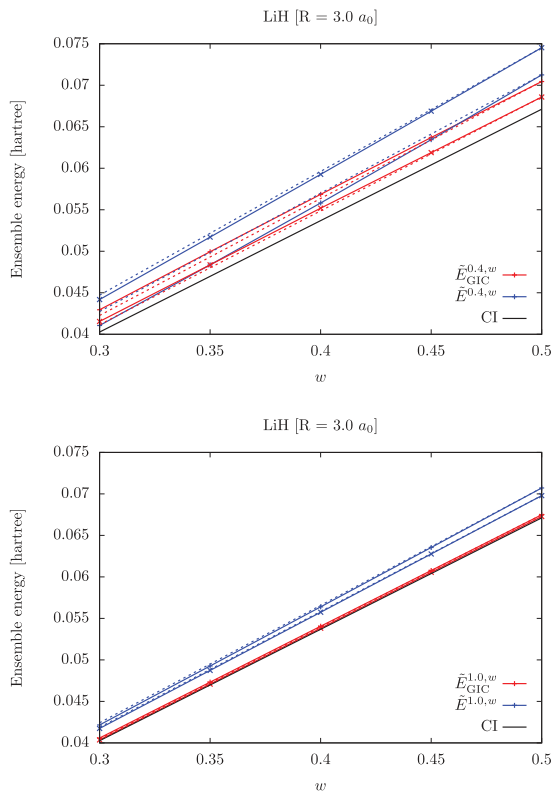


FIG. 3. Effect of the extrapolation on the range-separated energy of the two-state $\{1^1\Sigma^+, 2^1\Sigma^+\}$ ensemble with weight w in LiH ($R = 3.0a_0$) for $\mu = 0.4a_0^{-1}$ (top) and $1.0a_0^{-1}$ (bottom). Red and blue curves with point type “+” represent the GIC and WIDFA ensemble energies, respectively, whereas the same colored lines with point type “x” represent the corresponding extrapolated values. The dashed lines connecting the two extreme points (i.e., for $w = 0.0$ and $w = 0.5$) are drawn to show the deviation from linearity.

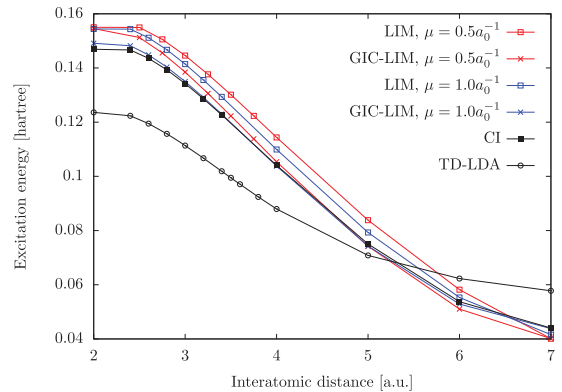


FIG. 4. Variation of the first Σ^+ singlet excitation energy with the inter-atomic distance in LiH, for $\mu = 0.5a_0^{-1}$ (red lines) and $\mu = 1.0a_0^{-1}$ (blue lines). LIM and GIC-LIM values are represented by \square and \times , respectively. For comparison, TD-LDA (\circ) and CI results (\blacksquare) are also plotted.

energies (with or without extrapolation) still differ from the CI result. In a previous study,⁴⁴ we have shown that the GIC scheme could almost restore the linearity of the ensemble energy, which is also reflected in Fig. 3. Note that for $\mu = 0.4a_0^{-1}$, the extrapolation enlarges the deviation of the WIDFA ensemble energy from the accurate CI result. It only leads to an improvement when the larger $\mu = 1.0a_0^{-1}$ value is used. On the other hand, GIC energies are always improved after extrapolation. For $\mu = 1.0a_0^{-1}$, the extrapolated GIC ensemble energy is almost on top of the CI one.

In Fig. 4, we show the variation of the first Σ^+ singlet excitation energy of LiH with the inter-atomic distance, for $\mu = 0.5$ and $1.0a_0^{-1}$. The comparison is made with the CI and time-dependent local density approximation (TD-LDA) results. Note that in contrast to the TD-LDA, both the LIM and GIC-LIM reproduce relatively well the shape of the CI curve. As expected, the GIC-LIM is closer to CI than the LIM for the two μ values. For $\mu = 1.0a_0^{-1}$, the agreement is actually excellent beyond the equilibrium distance ($R > 3a_0$). At equilibrium ($R = 3a_0$), the TD-LDA underestimates the excitation energy by 0.0229 a.u. (if comparison is made with

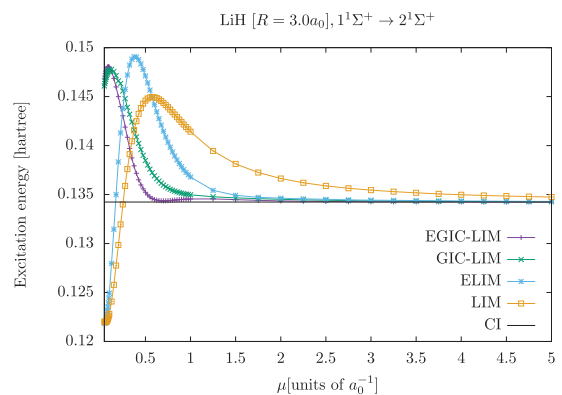


FIG. 5. Comparison of EGIC-LIM excitation energy with that obtained from other schemes in LiH. See text for further details.

the CI result), which was expected since the $2^1\Sigma^+$ state has a charge-transfer character (from H to Li). On the other hand, the GIC-LIM ($\mu = 0.5a_0^{-1}$) slightly overestimates (by 0.004 a.u.) the excitation energy. For larger bond distances, the failure of the TD-LDA might be related to the multiconfigurational character of the $2^1\Sigma^+$ state. The multi-determinantal treatment of the long-range interaction in range-separated eDFT enables a proper description of the excitation energy in the strong correlation regime.

The performance of the extrapolation scheme is now investigated at the fixed inter-atomic distance $R = 3a_0$ when varying the range-separation parameter. Results are shown in Fig. 5. One can easily see that the EGIC-LIM exhibits the fastest convergence in μ towards the CI result, as expected. While GIC-LIM and ELIM excitation energies are almost converged at about $\mu = 2.0a_0^{-1}$, the EGIC-LIM reaches the CI result already for the relatively small $\mu = 0.75a_0^{-1}$ value.

C. HeH⁺

We show in Fig. 6 the convergence of the $1^1\Sigma^+ \rightarrow 2^1\Sigma^+$ charge-transfer excitation energy with the μ parameter in the stretched HeH⁺ ($R = 8.0a_0^{-1}$) molecule. As already observed for LiH, the EGIC-LIM converges faster (at about $\mu = 1.0a_0^{-1}$) than the other methods.

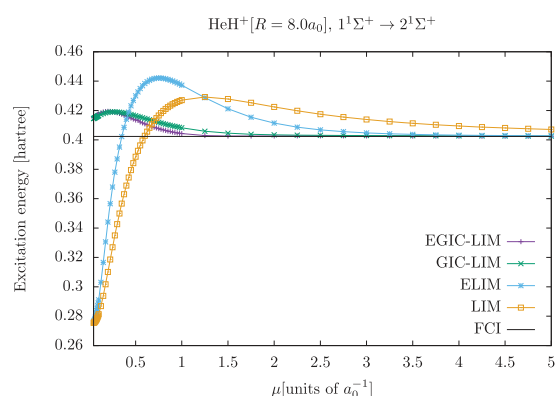


FIG. 6. Comparison of EGIC-LIM excitation energy with that obtained from other schemes in the stretched HeH⁺ molecule. See text for further details.

We also studied the variation of the $1^1\Sigma^+ \rightarrow n^1\Sigma^+$ ($n = 2, 3, 4$) excitation energies with the bond length for $\mu = 0.4$ and $1.0a_0^{-1}$ values. Results are shown in Fig. 7 and comparison is made with FCI and TD-LDA. In contrast to the TD-LDA, which significantly underestimates the (charge-transfer) excitation energies, as expected, both the LIM and GIC-LIM (with or without extrapolation) are much closer to

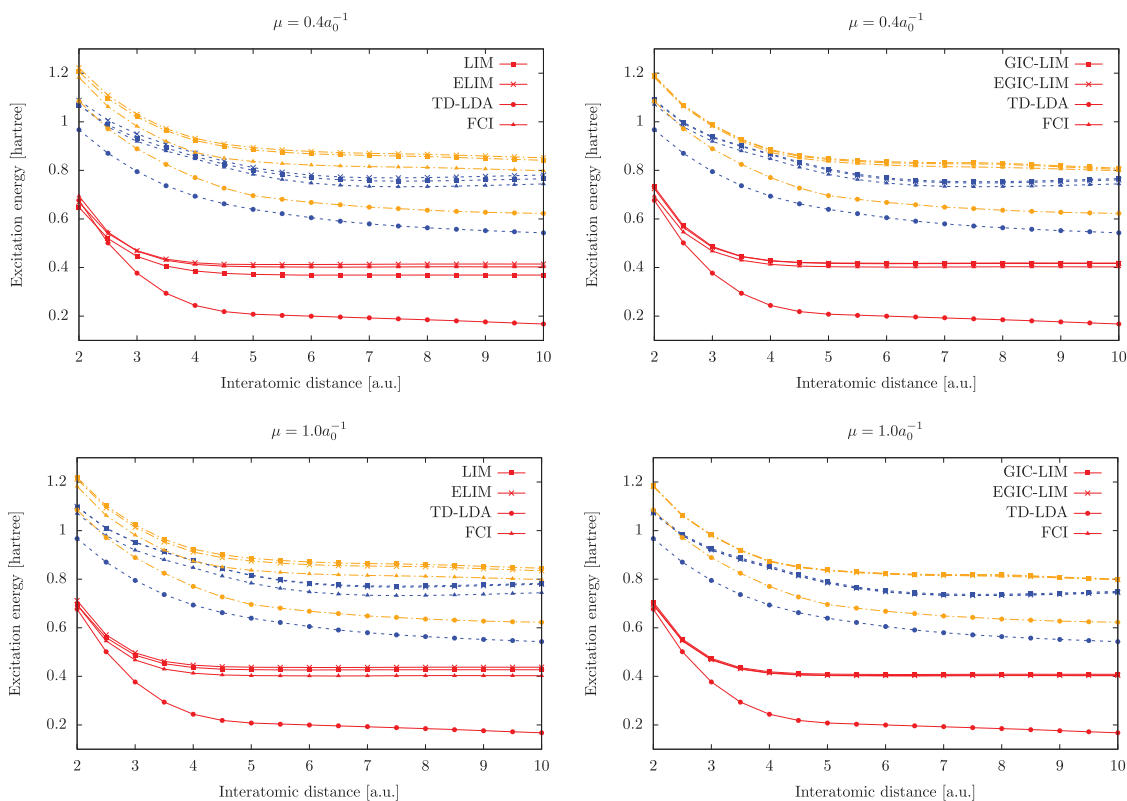


FIG. 7. Variation of the first (red curves; $1^1\Sigma^+ \rightarrow 2^1\Sigma^+$), second (blue curves; $1^1\Sigma^+ \rightarrow 3^1\Sigma^+$), and third (orange curves; $1^1\Sigma^+ \rightarrow 4^1\Sigma^+$) excitation energies with the interatomic distance in HeH⁺. The following markers are used to distinguish results obtained from different methods: LIM (or GIC-LIM): ■, ELIM (or EGIC-LIM): ×, TD-LDA: ●, and FCI: ▲.

FCI for all interatomic distances. Interestingly, for $\mu = 0.4a_0^{-1}$, the LIM underestimates the first excitation energy and overestimates the second and third excitation energies, whereas for $\mu = 1.0a_0^{-1}$, it overestimates all the three excitation energies. After extrapolation, the corresponding ELIM ($\mu = 0.4a_0^{-1}$) excitation energies increase, which is an improvement only for the first excited state. As expected, the GIC-LIM performs better than the LIM and ELIM. It slightly overestimates all excitation energies for both μ values. The impact of the extrapolation correction on the curves is hardly visible. Note that for $\mu = 1.0a_0^{-1}$, EGIC-LIM and FCI curves are almost on top of each other. Finally, even for the relatively small range-separation parameter value $\mu = 0.4a_0^{-1}$, the avoided crossing between the second and third excited states at about $R = 4.0a_0$ is well reproduced by the GIC-LIM (with or without extrapolation).

D. Convergence in μ of higher-order extrapolation schemes

The variation of the excitation energies with μ obtained for He and HeH⁺ with *second-order* extrapolation schemes [see Eqs. (41) and (44)] is shown in Fig. 8. As expected, the ELIM2 and EGIC-LIM decay similarly in the large μ limit. Nevertheless, the GIC still ensures a faster convergence in μ

towards the FCI result. Regarding the GIC-LIM results, we observe a systematic improvement on the excitation energies when adding higher-order extrapolation corrections in the typical range $0.4 \leq \mu \leq 1.0$. Note that the EGIC-LIM2 reaches the FCI result for $\mu \sim 0.9a_0^{-1}$, which is remarkable. This clearly demonstrates that GIC ensemble energies can give very accurate excitation energies after extrapolation for relatively small range-separation parameter values. Since the EGIC-LIM is already accurate for typical μ values, second-order extrapolation corrections will not be considered in the rest of the discussion.

E. H₂

Excitation energies have been computed for the first and second (see Fig. 9) as well as third and fourth (see Fig. 10) $1^1\Sigma_g^+$ excited states of H₂ along the bond breaking coordinate with $\mu = 0.4$ and $1.0a_0^{-1}$. Comparison is made with FCI. Recently, the first and second excitation energies obtained with the LIM and ELIM have been reported and discussed in detail by Senjean *et al.* in Ref. 48. Note that around the equilibrium distance ($R = 1.4a_0$), they are both relatively close to the FCI value, especially when $\mu = 1.0a_0^{-1}$. Substantial differences appear when stretching the bond. The LIM underestimates the four excitation energies when $R > 3a_0$, in particular for $\mu = 0.4a_0^{-1}$.

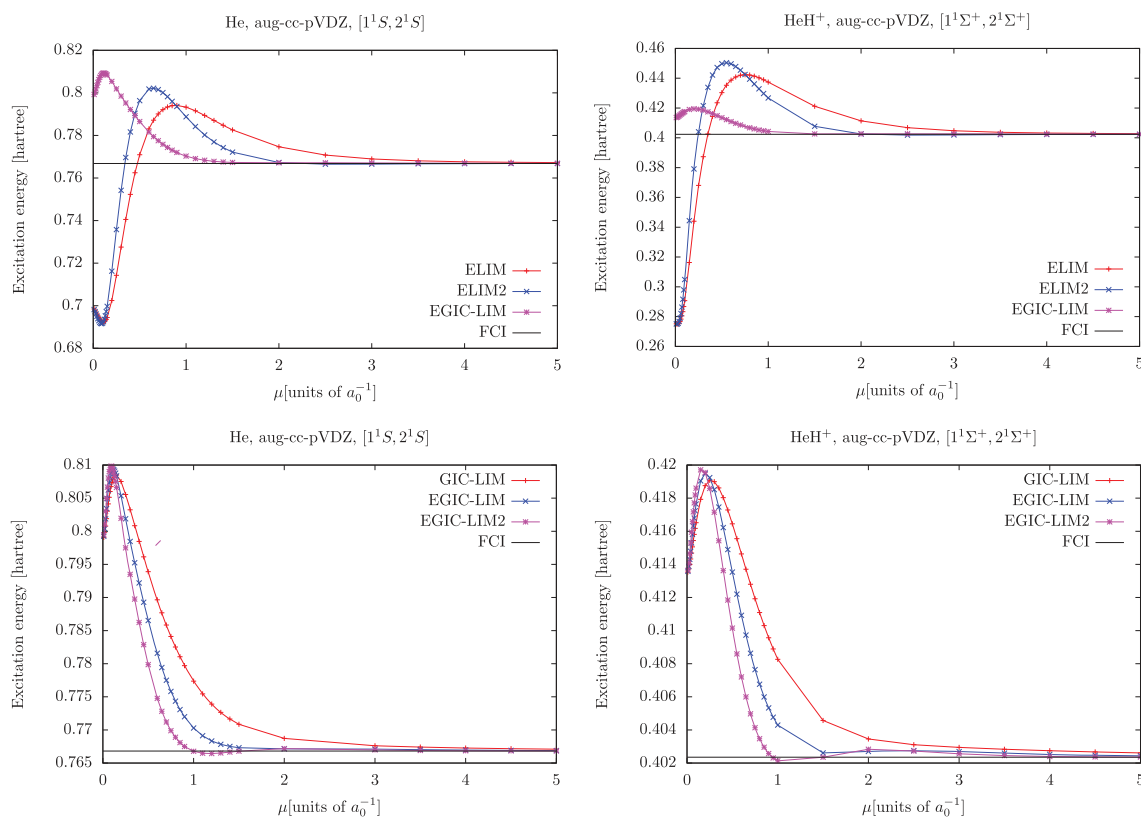


FIG. 8. Variation of excitation energies (top panels: ELIM, ELIM2, and EGIC-LIM and bottom panels: GIC-LIM, EGIC-LIM, and EGIC-LIM2) with μ for He (left panels) and HeH⁺ (right panels).

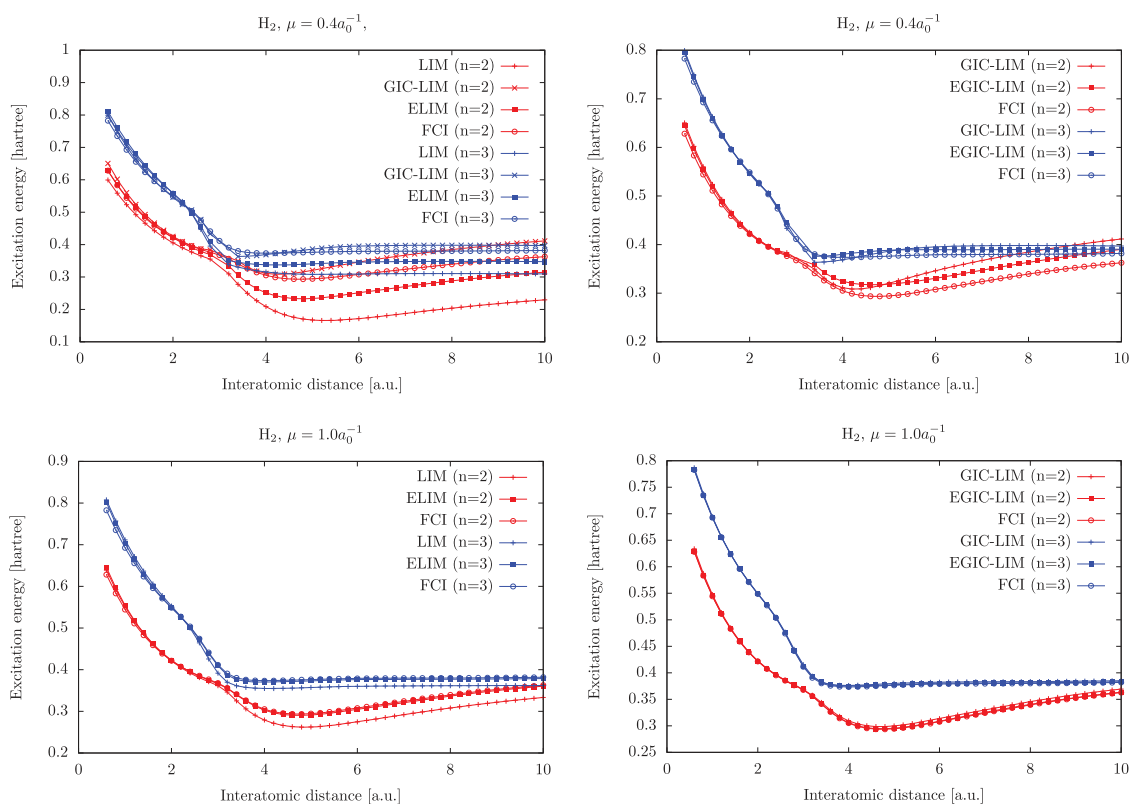


FIG. 9. Variation of the $1^1\Sigma_g^+ \rightarrow n^1\Sigma_g^+$ excitation energy in H_2 for $n = 2$ and 3 with the interatomic distance. Results are shown for $\mu = 0.4a_0^{-1}$ (top panels) and $\mu = 1.0a_0^{-1}$ (bottom panels).

The extrapolation improves on the results significantly, but for $\mu = 0.4a_0^{-1}$, the ELIM excitation energies are still too low. The overall performance of the GIC-LIM, when compared to the LIM and ELIM, is far better. Still for $\mu = 0.4a_0^{-1}$, the GIC-LIM overestimates the excitation energies in the large- R region. The extrapolation slightly improves on the results. With the larger $\mu = 1.0a_0^{-1}$ value, GIC-LIM and FCI potential curves are almost on top of each other. Small differences are visible at large distances where the extrapolation correction actually brings some improvement.

Let us now focus on the avoided crossing between the first and second excited states at $\sim 3.5a_0$. Beyond this distance, the first excited state corresponds to a double excitation. This is the reason why, in contrast to any eDFT-based method, standard (adiabatic) TD-LDA does not exhibit any avoided crossing.⁶¹ We note that for $\mu = 0.4a_0^{-1}$, the GIC-LIM improves on the individual excitation energies when compared to the LIM, but then the two states are too close in energy. The extrapolation slightly improves on the GIC-LIM in this respect while making, when applied to the LIM, the two states even closer in energy as already shown in Ref. 48. For $\mu = 1.0a_0^{-1}$, the extrapolation brings larger improvement on the LIM values than the GIC-LIM ones. Regarding the third and fourth excitation energies, two avoided crossings are found at $\sim 2.4a_0$ and $\sim 5.0a_0$. Note that at the second avoided crossing, the two

FCI curves are closer to each other than at the first avoided crossing. Noticeably, for $\mu = 0.4a_0^{-1}$, this behavior is reproduced by the GIC-LIM but not by the LIM. At the second avoided crossing, the two GIC-LIM curves are closer to each other than the FCI curves. In contrast to EGIC-LIM results, the two ELIM curves cross at $R \sim 2.4a_0$. For $\mu = 1.0a_0^{-1}$, both the ELIM and EGIC-LIM are able to reproduce the two avoided crossings. Note that for the second avoided crossing, the EGIC-LIM is substantially improved by increasing μ from 0.4 to $1.0a_0^{-1}$.

V. PERSPECTIVE: EXTRACTING INDIVIDUAL STATE ENERGIES FROM RANGE-SEPARATED ENSEMBLE ENERGIES

Having access to state energies rather than ensemble energies or excitation energies is important for modeling properties such as equilibrium structures in the excited states. While the extraction of individual energies from the ensemble energy is trivial in pure wavefunction theory,⁶² it is still unclear how this can be achieved rigorously and efficiently (in terms of computational cost) in the context of eDFT. As readily seen from Eq. (29), the individual state energy E_I can be obtained (in principle exactly) from two equiensemble energies,

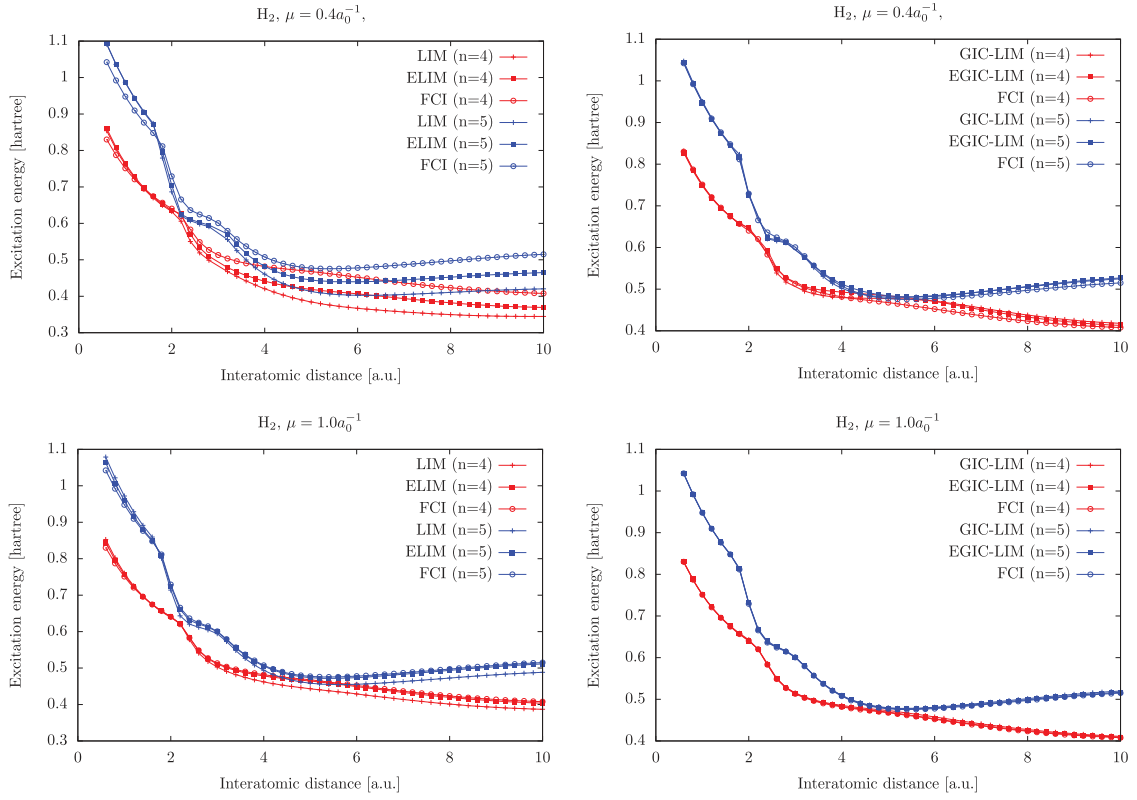


FIG. 10. Variation of the $1^1\Sigma_g^+ \rightarrow n^1\Sigma_g^+$ excitation energy in H_2 for $n = 4$ and 5 with the interatomic distance. Results are shown for $\mu = 0.4a_0^{-1}$ (top panels) and $\mu = 1.0a_0^{-1}$ (bottom panels).

$$E_I = \frac{1}{g_I} \left(M_I E_I^{1/M_I} - M_{I-1} E_{I-1}^{1/M_{I-1}} \right), \quad (45)$$

the two equiensembles containing up to and including the multiplets with energies E_I and E_{I-1} , respectively. The disadvantage of such a formulation is that it is not straightforward to calculate the energy of any state belonging to the ensemble of interest. Following the idea of Levy and Zahariev,⁶³ we propose to rewrite the exact range-separated density-functional ensemble energy in Eq. (15) as a weighted sum of individual long-range-interacting energies. This can be achieved by introducing a density-functional shift

$$C^{\mu,w}[n] = \frac{E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu,w}[n] - \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu,w}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r})}{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})} \quad (46)$$

to the ensemble short-range potential in Eq. (18), thus leading to the “shifted” eigenvalue equation

$$\left(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}_{\text{ne}} + \int d\mathbf{r} \left[\frac{\delta E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu,w}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu,w}}]}{\delta n(\mathbf{r})} + C^{\mu,w}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu,w}}] \hat{n}(\mathbf{r}) \right] \right) |\Psi_k^{\mu,w}\rangle = \bar{\mathcal{E}}_k^{\mu,w} |\Psi_k^{\mu,w}\rangle, \quad (47)$$

where

$$\bar{\mathcal{E}}_k^{\mu,w} = \mathcal{E}_k^{\mu,w} + C^{\mu,w}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu,w}}] \int d\mathbf{r} n_{\Psi_k^{\mu,w}}(\mathbf{r}) \quad (48)$$

so that, according to Eqs. (15), (18), and (46), the exact range-separated ensemble energy can be rewritten as follows:

$$\begin{aligned} E^w &= \sum_{k=0}^{M-1} w_k \mathcal{E}_k^{\mu,w} + C^{\mu,w}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu,w}}] \int d\mathbf{r} n_{\hat{\Gamma}^{\mu,w}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{k=0}^{M-1} w_k \bar{\mathcal{E}}_k^{\mu,w}. \end{aligned} \quad (49)$$

It then becomes natural to interpret each (weight- and μ -dependent) individual shifted energy $\bar{\mathcal{E}}_k^{\mu,w}$ as an approximation to the exact individual state energy E_k which is actually recovered for any ensemble weight when $\mu \rightarrow +\infty$. If we now expand the short-range Hxc energy and potential around each individual state density through first order in $\delta n_k^{\mu,w} = n_{\hat{\Gamma}^{\mu,w}} - n_{\Psi_k^{\mu,w}}$, we get

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{E}}_k^{\mu,w} &= \langle \Psi_k^{\mu,w} | \hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}_{\text{ne}} | \Psi_k^{\mu,w} \rangle + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu,w}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu,w}}] \\ &\quad - \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu,w}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu,w}}]}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n_k^{\mu,w}(\mathbf{r}) \\ &= \langle \Psi_k^{\mu,w} | \hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}_{\text{ne}} | \Psi_k^{\mu,w} \rangle \\ &\quad + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu,w}[n_{\Psi_k^{\mu,w}}] + \mathcal{O} \left[(\delta n_k^{\mu,w})^2 \right], \end{aligned} \quad (50)$$

where we used the fact that both ensemble and individual densities integrate to the number of electrons, according to the

normalization condition in Eq. (1). Interestingly, when the WIDFA approximation is used, the individual state energy expression proposed by Pastorczak *et al.*³¹ for computing approximate excitation energies is recovered from Eq. (50) through first order in $\delta n_k^{\mu,w}$. In the latter case, the use of individual densities automatically removes ghost interaction errors.⁴³ The implementation and calibration of the first line of Eq. (50) within the WIDFA is currently in progress and will be presented in a separate paper.

VI. CONCLUSION

The extrapolation technique introduced by Savin⁴⁹ in the context of ground-state range-separated DFT has been extended to ghost-interaction-corrected (GIC) ensemble energies of ground and excited states. While the standard extrapolation correction relies on a Taylor expansion of the range-separated energy that decays as μ^{-2} in the $\mu \rightarrow +\infty$ limit, where μ is the range-separation parameter, the GIC ensemble energy was shown to decay more rapidly as μ^{-3} , thus requiring a different extrapolation correction. The approach has been combined with a linear interpolation (between equiensembles) method in order to compute excitation energies. Promising results have been obtained for singlet excitations (including charge transfer and double excitations) on a small test set consisting of He, H₂, HeH⁺, and LiH. In particular, avoided crossings could be described accurately in H₂ by setting the range-separation parameter to $\mu = 1.0a_0^{-1}$, which is a typical value in range-separated eDFT calculations.^{31,43} Interestingly, convergence towards the pure wavefunction theory result ($\mu \rightarrow +\infty$ limit) is essentially reached for $\mu = 1.0a_0^{-1}$ thanks to both ghost-interaction and extrapolation corrections. As expected, the results can be further improved for smaller μ values with higher-order extrapolation corrections. The method is currently applied to the modeling of conical intersections, which is still challenging for TD-DFT. Finally, the extraction of individual state energies from range-separated ensemble energies has been discussed as a perspective. Approximate energies have been constructed by introducing an ensemble-density-functional shift in the exchange-correlation potential. We could show that by expanding these energies around the individual densities, the ghost-interaction-free expressions of Pastorczak *et al.*³¹ are recovered through first order. The implementation and development of this approach for the calculation of excited-state molecular gradients, for example, are left for future work.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge financial support from the LABEX ‘‘Chemistry of complex systems’’ and the ANR (MCFUNEX project, Grant No. ANR-14-CE06-0014-01).

APPENDIX: TAYLOR EXPANSION OF THE RANGE-SEPARATED GIC ENSEMBLE ENERGY FOR LARGE μ VALUES

Let $\eta = 1/\mu$ so that the range-separated GIC ensemble energy can be Taylor expanded as follows for large μ values:

$$\tilde{E}_{\text{GIC}}^{1/\eta,w} = E^w + \tilde{E}_{\text{GIC}}^{(-1),w} \eta + \frac{1}{2} \tilde{E}_{\text{GIC}}^{(-2),w} \eta^2 + \frac{1}{6} \tilde{E}_{\text{GIC}}^{(-3),w} \eta^3 + \mathcal{O}(\eta^4), \quad (\text{A1})$$

where

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{\text{GIC}}^{(-1),w} &= \left. \frac{\partial \tilde{E}_{\text{GIC}}^{1/\eta,w}}{\partial \eta} \right|_{\eta=0}, \\ \tilde{E}_{\text{GIC}}^{(-2),w} &= \left. \frac{\partial^2 \tilde{E}_{\text{GIC}}^{1/\eta,w}}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0}. \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

We will show that these two derivatives vanish, and hence the first η -dependence of $\tilde{E}_{\text{GIC}}^{1/\eta,w}$ appears at third order. According to Eq. (25), we have (using real algebra)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{E}_{\text{GIC}}^{1/\eta,w}}{\partial \eta} &= \sum_{k=0}^{M-1} 2w_k \left\langle \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta} \middle| \hat{H} \middle| \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w} \right\rangle \\ &\quad + \frac{\partial E_{\text{c,md}}^{\text{sr},1/\eta} [n_{\tilde{\gamma}^{1/\eta,w}}]}{\partial \eta}, \\ \frac{\partial^2 \tilde{E}_{\text{GIC}}^{1/\eta,w}}{\partial \eta^2} &= \sum_{k=0}^{M-1} 2w_k \left\{ \left\langle \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta^2} \middle| \hat{H} \middle| \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta} \middle| \hat{H} \middle| \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta} \right\rangle \right\} \\ &\quad + \frac{\partial^2 E_{\text{c,md}}^{\text{sr},1/\eta} [n_{\tilde{\gamma}^{1/\eta,w}}]}{\partial \eta^2}. \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

Since⁵³

$$E_{\text{c,md}}^{\text{sr},1/\eta} [n] = E_{\text{c,md}}^{(-3)} [n] \eta^3 + \mathcal{O}(\eta^4), \quad (\text{A4})$$

the last term in the right-hand side of both equalities in Eq. (A3) vanishes when $\eta = 0$. Furthermore, according to Eq. (20),

$$\left\langle \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta} \middle| \hat{H} \middle| \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w} \right\rangle_{\eta=0} = E_k \left\langle \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta} \middle| \Psi_k \right\rangle_{\eta=0} \quad (\text{A5})$$

and

$$\left\langle \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta^2} \middle| \hat{H} \middle| \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w} \right\rangle_{\eta=0} = E_k \left\langle \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta^2} \middle| \Psi_k \right\rangle_{\eta=0}. \quad (\text{A6})$$

Since the long-range-interacting wavefunction is normalized for any value of the range-separation parameter,

$$\forall \eta \left\langle \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w} \middle| \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w} \right\rangle = 1, \quad (\text{A7})$$

it becomes

$$\left\langle \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta} \middle| \Psi_k \right\rangle_{\eta=0} = 0 \quad (\text{A8})$$

and

$$\left\langle \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta^2} \middle| \Psi_k \right\rangle_{\eta=0} = - \left\langle \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta} \middle| \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta} \right\rangle_{\eta=0}. \quad (\text{A9})$$

Combining Eqs. (A2), (A3), (A5), (A6), (A8), and (A9) leads to

$$\tilde{E}_{\text{GIC}}^{(-1),w} = 0 \quad (\text{A10})$$

and

$$\tilde{E}_{\text{GIC}}^{(-2),w} = \sum_{k=0}^{M-1} 2w_k \left\langle \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta} \middle| \hat{H} - E_k \middle| \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{1/\eta,w}}{\partial \eta} \right\rangle_{\eta=0}. \quad (\text{A11})$$

By applying first-order perturbation theory to Eq. (20), we obtain

$$\frac{\partial |\tilde{\Psi}_k^{1/\eta, w}\rangle}{\partial \eta} = \sum_{l \neq k}^{+\infty} \frac{\langle \tilde{\Psi}_l^{1/\eta, w} | \hat{\mathcal{W}}^{1/\eta} | \tilde{\Psi}_k^{1/\eta, w} \rangle}{\tilde{\mathcal{E}}_k^{1/\eta, w} - \tilde{\mathcal{E}}_l^{1/\eta, w}} |\tilde{\Psi}_l^{1/\eta, w}\rangle, \quad (\text{A12})$$

where the perturbation operator reads

$$\hat{\mathcal{W}}^{1/\eta} = \frac{\partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr}, 1/\eta}}{\partial \eta} + \int d\mathbf{r} \frac{\partial \delta E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, 1/\eta}[n_{\gamma^{1/\eta, w}}]}{\partial \eta} \hat{n}(\mathbf{r}). \quad (\text{A13})$$

Note that the second term in the right-hand side of Eq. (A13) vanishes when $\eta = 0$ since^{51,64}

$$E_{\text{Hxc}}^{\text{sr}, 1/\eta}[n] = E_{\text{Hxc}}^{(-2)}[n] \eta^2 + \mathcal{O}(\eta^3), \quad (\text{A14})$$

thus leading to

$$\left\langle \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{1/\eta, w}}{\partial \eta} \left| \hat{H} - E_k \right| \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{1/\eta, w}}{\partial \eta} \right\rangle_{\eta=0} = - \sum_{l \neq k}^{+\infty} \frac{1}{E_k - E_l} \left| \left\langle \Psi_l \left| \frac{\partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr}, 1/\eta}}{\partial \eta} \right| \Psi_k \right\rangle \right|^2_{\eta=0}. \quad (\text{A15})$$

Finally, using⁴⁸

$$\frac{\partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr}, 1/\eta}}{\partial \eta} = -8\sqrt{\pi} \int_0^{+\infty} dr_{12} r_{12}^2 e^{-\frac{r_{12}^2}{\eta^2}} \hat{f}(r_{12}), \quad (\text{A16})$$

where $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ is the interelectronic distance and $\hat{f}(r_{12})$ is the intracule density operator, we obtain

$$\left\langle \Psi_l \left| \frac{\partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr}, 1/\eta}}{\partial \eta} \right| \Psi_k \right\rangle = -8\sqrt{\pi} \int_0^{+\infty} dr_{12} r_{12}^2 \exp\left(-\frac{r_{12}^2}{\eta^2}\right) \times \langle \Psi_l | \hat{f}(r_{12}) | \Psi_k \rangle. \quad (\text{A17})$$

Since $\frac{r_{12}^2}{\eta^2} \exp\left(-\frac{r_{12}^2}{\eta^2}\right) \rightarrow 0$ when $\eta \rightarrow 0$ for all values of r_{12} , we conclude from Eqs. (A11) and (A15) that

$$\tilde{E}_{\text{GIC}}^{(-2), w} = 0 \quad (\text{A18})$$

so that Eq. (A1) can be simplified as follows:

$$\tilde{E}_{\text{GIC}}^{1/\eta, w} = E^w + \frac{1}{6} \tilde{E}_{\text{GIC}}^{(-3), w} \eta^3 + \mathcal{O}(\eta^4), \quad (\text{A19})$$

thus leading to the expansion in Eq. (35).

- ¹P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
²W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
³E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
⁴M. Casida and M. Huix-Rotllant, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 287 (2012).
⁵M. Casida, in *Recent Advances in Density Functional Methods*, edited by D. P. Chong (World Scientific, Singapore, 1995).
⁶M. Marques and E. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 427 (2004).
⁷O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
⁸P. H. Dederichs, S. Blügel, R. Zeller, and H. Akai, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2512 (1984).
⁹T. Ziegler, A. Rauk, and E. J. Baerends, *Theor. Chim. Acta* **43**, 261 (1977).
¹⁰U. von Barth, *Phys. Rev. A* **20**, 1693 (1979).
¹¹A. K. Theophilou, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 5419 (1979).
¹²E. K. U. Gross, L. N. Oliveira, and W. Kohn, *Phys. Rev. A* **37**, 2805 (1988).
¹³E. K. U. Gross, L. N. Oliveira, and W. Kohn, *Phys. Rev. A* **37**, 2809 (1988).
¹⁴E. K. U. Gross, L. N. Oliveira, and W. Kohn, *Phys. Rev. A* **37**, 2821 (1988).
¹⁵Á. Nagy, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **29**, 389 (1996).
¹⁶F. Tasnádi and Á. Nagy, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **36**, 4073 (2003).
¹⁷O. Gritsenko, S. Van Gisbergen, A. Gorling, and E. Baerends, *J. Chem. Phys.* **113**, 8478 (2000).
¹⁸M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **108**, 4439 (1998).
¹⁹A. Dreuw, J. L. Weisman, and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **119**, 2943 (2003).
²⁰N. T. Maitra, F. Zhang, R. J. Cave, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **120**, 5932 (2004).
²¹A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **34**, 59 (1988).
²²H. Stoll and A. Savin, in *Density Functional Methods in Physics*, edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia (Plenum, New York, 1985).
²³A. Savin, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory* (Elsevier, Amsterdam, 1996), p. 327.
²⁴M. Huix-Rotllant, A. Ipatov, A. Rubio, and M. E. Casida, *Chem. Phys.* **391**, 120 (2011).
²⁵M. Filatov, M. Huix-Rotllant, and I. Burghardt, *J. Chem. Phys.* **142**, 184104 (2015).
²⁶M. Krykunov and T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2761 (2013).
²⁷T. Ziegler, M. Seth, M. Krykunov, J. Autschbach, and F. Wang, *J. Chem. Phys.* **130**, 154102 (2009).
²⁸Ÿ. Glushkov and M. Levy, *Computation* **4**, 28 (2016).
²⁹P. W. Ayers and M. Levy, *Phys. Rev. A* **80**, 012508 (2009).
³⁰Z.-h. Yang, A. Pribram-Jones, K. Burke, and C. A. Ullrich, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 033003 (2017).
³¹E. Pastorzczak, N. I. Gidopoulos, and K. Pernal, *Phys. Rev. A* **87**, 062501 (2013).
³²O. Franck and E. Fromager, *Mol. Phys.* **112**, 1684 (2014).
³³K. Deur, L. Mazouin, and E. Fromager, *Phys. Rev. B* **95**, 035120 (2017).
³⁴A. K. Theophilou, in *The Single Particle Density in Physics and Chemistry*, edited by N. H. March and B. M. Deb (Academic Press, 1987), pp. 210–212.
³⁵W. Kohn, *Phys. Rev. A* **34**, 737 (1986).
³⁶A. Nagy, *Int. J. Quantum Chem.* **69**, 247 (1998).
³⁷A. Nagy, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **34**, 2363 (2001).
³⁸Z.-h. Yang, J. R. Trail, A. Pribram-Jones, K. Burke, R. J. Needs, and C. A. Ullrich, *Phys. Rev. A* **90**, 042501 (2014).
³⁹A. Pribram-Jones, Z. hui Yang, J. R. Trail, K. Burke, R. J. Needs, and C. A. Ullrich, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A541 (2014).
⁴⁰B. Senjean, S. Knecht, H. J. A. Jensen, and E. Fromager, *Phys. Rev. A* **92**, 012518 (2015).
⁴¹N. Gidopoulos, P. Papaconstantinou, and E. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 033003 (2002).
⁴²E. Pastorzczak and K. Pernal, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A514 (2014).
⁴³E. Pastorzczak and K. Pernal, *Int. J. Quantum Chem.* **116**, 880 (2016).
⁴⁴M. M. Alam, S. Knecht, and E. Fromager, *Phys. Rev. A* **94**, 012511 (2016).
⁴⁵E. Fromager, J. Toulouse, and H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.* **126**, 074111 (2007).
⁴⁶I. C. Gerber and J. G. Ángyán, *Chem. Phys. Lett.* **415**, 100 (2005).
⁴⁷O. Franck, B. Mussard, E. Luppi, and J. Toulouse, *J. Chem. Phys.* **142**, 074107 (2015).
⁴⁸B. Senjean, E. D. Hedegård, M. M. Alam, S. Knecht, and E. Fromager, *Mol. Phys.* **114**, 968 (2016).
⁴⁹A. Savin, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A509 (2014).
⁵⁰E. Rebolini, J. Toulouse, A. M. Teale, T. Helgaker, and A. Savin, *Mol. Phys.* **113**, 1740 (2015).
⁵¹J. Toulouse, F. Colonna, and A. Savin, *Phys. Rev. A* **70**, 062505 (2004).
⁵²E. Goll, H. J. Werner, and H. Stoll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3917 (2005).
⁵³J. Toulouse, P. Gori-Giorgi, and A. Savin, *Theor. Chem. Acc.* **114**, 305 (2005).
⁵⁴S. Pazziani, S. Moroni, P. Gori-Giorgi, and G. B. Bachelet, *Phys. Rev. B* **73**, 155111 (2006).
⁵⁵E. Rebolini, J. Toulouse, A. M. Teale, T. Helgaker, and A. Savin, *Phys. Rev. A* **91**, 032519 (2015).
⁵⁶Dalton, a molecular electronic structure program, release dalton2015 (2015), see <http://daltonprogram.org/>.
⁵⁷K. Aidas, C. Angeli, K. L. Bak, V. Bakken, R. Bast, L. Boman, O. Christiansen, R. Cimraglia, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, U. Ekström, T. Enevoldsen, J. J. Eriksen, P. Ettenhuber, B. Fernández, L. Ferrighi, H. Fliegl, L. Frediani, K. Hald, A. Halkier, C. Hättig, H. Heiberg, T. Helgaker, A. C. Hennum, H. Hettema, E. Hjertenes, S. Høst, I.-M. Høyvik, M. F. Izzi, B. Jansík, H. J. Aa. Jensen, D. Jonsson, P. Jørgensen, J. Kauczor,

- S. Kirpekar, T. Kjergaard, W. Klopper, S. Knecht, R. Kobayashi, H. Koch, J. Kongsted, A. Krapp, K. Kristensen, A. Ligabue, O. B. Lutnæs, J. I. Melo, K. V. Mikkelsen, R. H. Myhre, C. Neiss, C. B. Nielsen, P. Norman, J. Olsen, J. M. H. Olsen, A. Osted, M. J. Packer, F. Pawłowski, T. B. Pedersen, P. F. Provasi, S. Reine, Z. Rinkevicius, T. A. Ruden, K. Ruud, V. V. Rybkin, P. Safek, C. C. M. Samson, A. S. de Merás, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. Sneskov, A. H. Steindal, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor, A. M. Teale, E. I. Tellgren, D. P. Tew, A. J. Thorvaldsen, L. Thøgersen, O. Vahtras, M. A. Watson, D. J. D. Wilson, M. Ziolkowski, and H. Ågren, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **4**, 269 (2015).
- ⁵⁸J. Toulouse, A. Savin, and H. J. Flad, *Int. J. Quantum Chem.* **100**, 1047 (2004).
- ⁵⁹T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- ⁶⁰D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994).
- ⁶¹E. Fromager, S. Knecht, and H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **138**, 084101 (2013).
- ⁶²T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley, Chichester, 2004), pp. 598–647.
- ⁶³M. Levy and F. Zahariev, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 113002 (2014).
- ⁶⁴P. Gori-Giorgi and A. Savin, *Phys. Rev. A* **73**, 032506 (2006).

3.3 Conclusions et perspectives

La méthode d'extrapolation introduite par Savin a été généralisée dans le cadre de la correction de la GI dans le contexte d'une énergie d'ensemble comportant l'état fondamental et les états excités. On a pu montrer que l'énergie d'ensemble avec correction de la GI varie en μ^{-3} et non en μ^{-2} comme c'est le cas sans correction dans la limite $\mu \rightarrow +\infty$. Cette approche a été combinée avec LIM ce qui permet de lever la dépendance en poids des énergies d'excitation. Des résultats ont été obtenus par application sur des systèmes tels que He, H₂, HeH⁺ ou encore LiH. On peut noter que des croisements évités dans H₂ sont correctement reproduits en prenant $\mu = 1.0a_0^{-1}$ (valeur typique utilisée dans des calculs de DFT pour les ensembles avec séparation de portée [5, 6]). Notons que pour cette valeur précise du paramètre de séparation de portée, des résultats très proches d'un calcul purement fonction d'onde ($\mu \rightarrow +\infty$) sont reproduits. De plus, des croisements évités, ou comme nous le verrons à la prochaine section, des intersections coniques, peuvent être déterminés dans le cadre d'un tel formalisme. Enfin une méthode d'extraction des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble a été proposée afin de s'affranchir directement du problème de GI. Dans le prochain chapitre, nous allons reprendre cette méthode d'extraction des énergies individuelles et développer le contexte théorique pour cela.

Bibliographie Chapitre 3

- [1] N. Gidopoulos, P. Papaconstantinou and E. Gross, Phys. Rev. Lett. **88**, 033003 (2002). [63](#)
- [2] B. Senjean, S. Knecht, H.J.Aa. Jensen and E. Fromager, Phys. Rev. A **92**, 012518 (2015). [56](#), [63](#)
- [3] M.M. Alam, S. Knecht and E. Fromager, Phys. Rev. A **94** (1), 012511 (2016). [63](#)
- [4] B. Senjean, E.D. Hedegård, M.M. Alam, S. Knecht and E. Fromager, Mol. Phys. **114** (7-8), 968 (2016). [63](#)
- [5] E. Pastorczak, N.I. Gidopoulos and K. Pernal, Phys. Rev. A **87**, 062501 (2013). [50](#), [63](#), [78](#)
- [6] E. Pastorczak and K. Pernal, Int. J. Quantum Chem. **116** (11), 880 (2016). [63](#), [78](#)
- [7] A. Savin, J. Chem. Phys. **140**, 18A509 (2014). [63](#)
- [8] M. Levy and F. Zahariev, Phys. Rev. Lett. **113** (11), 113002 (2014). [63](#), [82](#)

Chapitre 4

Extraction directe des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble

« Without science, everything is a miracle. »

L. M. Krauss

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| 4.1 Construction des énergies individuelles | 82 |
| 4.2 Croisement entre deux surfaces d'énergie potentielle adiabatiques | 84 |
| 4.2.1 Généralités | 84 |
| 4.2.2 Intersection conique | 86 |
| 4.3 Détermination d'une intersection conique | 86 |
| 4.3.1 H_3^+ | 86 |
| 4.3.2 Éthylène | 92 |

4.1 Construction des énergies individuelles

Les cas de dégénérescences entre états électroniques (au voisinage d'une intersection conique par exemple) sont problématiques lorsqu'un calcul basé sur LIM est utilisé. En effet comme nous l'avons vu dans la section 2.3.4, la détermination de l'énergie du $K^{\text{ème}}$ état électronique nécessite de considérer un certain nombre d'énergies d'ensemble. Par exemple, pour déterminer l'énergie du deuxième état électronique excité avec LIM il faut déterminer l'énergie de l'état fondamental avec une méthode usuelle de DFT et considérer ensuite un équiensemble avec $w = \frac{1}{2}$ de deux états électroniques. Ainsi, l'énergie du premier état excité E_1 est déterminée et un équiensemble des trois premières énergies électroniques pour un poids $w = \frac{1}{3}$ doit ensuite être construit pour déterminer E_2 et ainsi de suite jusqu'à l'état électronique désiré. Dès lors, durant ce processus, si deux états électroniques, l'un se trouvant dans l'équiensemble considéré et l'autre en dehors de l'équiensemble considéré (situation qui arrivera forcément en utilisant LIM) sont quasi-dégénérés, des problèmes de convergence dans le calcul auto-cohérent vont se manifester. Par conséquent, dans ce type de cas, il est intéressant de pouvoir utiliser une méthode dans laquelle seul un calcul d'ensemble est effectué, comme lors d'un calcul "state-averaged" CASSCF, l'idée étant d'ajouter des états électroniques dans l'énergie d'ensemble s'il y a quasi-dégénérescence entre un état excité dans l'ensemble considéré et un état excité en dehors de cet ensemble. Pour ce faire, une nouvelle méthode, en principe exacte, permettant de construire les énergies des états individuels a été proposée et un article est en préparation. Cette nouvelle méthode d'extraction des énergies des états individuels à partir de l'énergie d'ensemble a été proposée dans la section "Perspectives" de l'article introduit en section 3.2, or à ce stade, elle était encore approchée. Nous allons reprendre les résultats principaux de cette nouvelle méthode d'extraction et nous la développons en la rendant exacte dans cette section. En suivant Levy et Zahariev [1] un shift est introduit dans le potentiel (Hxc) dans l'équation auto-cohérente généralisée pour les ensembles et pour la séparation de portée :

$$\left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \int d\mathbf{r} \left[\frac{\delta E_{Hxc}^{sr,\mu,w}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu,w}}]}{\delta n(\mathbf{r})} + C^{\mu,w}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu,w}}] \right] \hat{n}(\mathbf{r}) \right) |\Psi_K^{\mu,w}\rangle = \bar{\epsilon}_K^{\mu,w} |\Psi_K^{\mu,w}\rangle, \quad (4.1)$$

où le shift $C^{\mu,w}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu,w}}]$ a pour expression :

$$C^{\mu,w}[n] = \frac{E_{Hxc}^{sr,\mu,w}[n] - \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{Hxc}^{sr,\mu,w}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r})}{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})}. \quad (4.2)$$

Ce shift génère une énergie auxiliaire dite "shiftée" :

$$\bar{\mathcal{E}}_K^{\mu, \mathbf{w}} = \mathcal{E}_K^{\mu, \mathbf{w}} + C^{\mu, \mathbf{w}} [n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}] \int d\mathbf{r} n_{\Psi_K^{\mu, \mathbf{w}}}(\mathbf{r}). \quad (4.3)$$

Enfin notons que l'énergie d'ensemble exacte peut être déterminée directement en construisant une énergie d'ensemble à partir des énergies auxiliaires shiftées données par l'Eq. (4.3) [2] :

$$E^{\mathbf{w}} = \sum_{k=0}^{M-1} w_K \bar{\mathcal{E}}_K^{\mu, \mathbf{w}}. \quad (4.4)$$

Une démonstration est proposée en annexe A.

Il est possible de montrer que l'énergie individuelle exacte pour le $K^{\text{ème}}$ état peut être déterminée à partir de l'énergie auxiliaire shiftée. A l'aide de l'Eq. (2.77) on peut écrire l'énergie d'ensemble donnée par l'Eq. (2.75) :

$$E^{\mathbf{w}} = (1 - \sum_{I=1}^{M-1} w_I) E_0 + \sum_{I=1}^{M-1} w_I E_I, \quad (4.5)$$

et en utilisant l'Eq. (2.78) :

$$E^{\mathbf{w}} = E_0 + \sum_{I=1}^{M-1} w_I \frac{\partial E^{\mathbf{w}}}{\partial w_I}, \quad (4.6)$$

et par utilisation une nouvelle fois de l'Eq. (2.78) en ciblant cette fois le $K^{\text{ème}}$ état électronique :

$$E_K = E^{\mathbf{w}} + \sum_{I=1}^{M-1} (\delta_{IK} - w_I) \frac{\partial E^{\mathbf{w}}}{\partial w_I}. \quad (4.7)$$

Ainsi l'énergie exacte du $K^{\text{ème}}$ état peut être déterminée par extraction de l'énergie d'ensemble.

En considérant :

$$\Delta_{xc,1}^{\mu, \mathbf{w}} [n] \Big|_{n=n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}} = (E_I - E_0) - (\mathcal{E}_I^{\mu, \mathbf{w}} - \mathcal{E}_0^{\mu, \mathbf{w}}), \quad (4.8)$$

qui est la DD entre un état I et l'état fondamentale généralisée dans le cadre des ensembles et de la séparation de portée, on peut écrire :

$$\frac{\partial E^{\mathbf{w}}}{\partial w_I} = E_I - E_0 = \bar{\mathcal{E}}_I^{\mu, \mathbf{w}} - \bar{\mathcal{E}}_0^{\mu, \mathbf{w}} + \Delta_{xc,1}^{\mu, \mathbf{w}} [n] \Big|_{n=n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}}, \quad (4.9)$$

et en s'appuyant sur l'Eq. (4.4) :

$$E^{\mathbf{w}} = \bar{\mathcal{E}}_0^{\mu, \mathbf{w}} + \sum_{I=1}^{M-1} w_I (\bar{\mathcal{E}}_I^{\mu, \mathbf{w}} - \bar{\mathcal{E}}_0^{\mu, \mathbf{w}}) \quad (4.10)$$

et avec l'Eq. (4.7) nous aboutissons à l'expression suivante pour l'énergie individuelle exacte :

$$E_K = \bar{\mathcal{E}}_K^{\mu, \mathbf{w}} + \sum_{I=1}^{M-1} (\delta_{IK} - w_I) \Delta_{xc,I}^{\mathbf{w}}[n] \Big|_{n=n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}}. \quad (4.11)$$

Afin d'appliquer l'extraction des énergies individuelles nous allons négliger $\Delta_{xc,I}^{\mu, \mathbf{w}} \Big|_{n=n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}}$, cette approximation peut paraître forte au premier abord mais comme nous allons le voir, il s'avère qu'elle fournit des énergies comparables à des méthodes FCI. A présent, nous allons donc illustrer l'application de ces calculs sur des systèmes présentant une intersection conique entre deux états électroniques. Avant cela, définissons la notion d'intersection conique.

4.2 Croisement entre deux surfaces d'énergie potentielle adiabatiques

4.2.1 Généralités

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer adiabatique introduite dans la section 1.1, une *surface d'énergie potentielle (PES)* adiabatique est construite. Cette construction est établie pour chaque valeur propre de l'hamiltonien. Il se pose alors la question de l'intersection entre ces surfaces qui est d'une grande importance en dynamique moléculaire. Afin d'étudier une telle intersection nous considérons deux vecteurs d'états $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$ vecteurs propres de l'hamiltonien électronique \hat{H}_e dont l'expression est donnée par l'Eq. (1.7). La combinaison linéaire de ceux deux vecteurs d'états est construite :

$$|\Psi\rangle = c_1 |\Psi_1\rangle + c_2 |\Psi_2\rangle, \quad (4.12)$$

et par application de l'équation de Schrödinger stationnaire nous obtenons :

$$\begin{pmatrix} H_{11} - V & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.13)$$

avec $H_{11} = \langle \Psi_1 | \hat{H}_e | \Psi_1 \rangle$, $H_{22} = \langle \Psi_2 | \hat{H}_e | \Psi_2 \rangle$ et $H_{12} = \langle \Psi_1 | \hat{H}_e | \Psi_2 \rangle = H_{21}$ car nous travaillons en algèbre réelle. Le déterminant séculaire associé à la matrice hamiltonienne donnée par l'Eq. (4.13) fournit les deux énergies suivantes :

$$V_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(H_{11} + H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \right]. \quad (4.14)$$

Pour obtenir deux solutions dégénérées ($V_1 = V_2$) il est nécessaire de satisfaire aux deux conditions indépendantes suivantes :

$$H_{11} = H_{22} \quad (4.15)$$

$$H_{12}(= H_{21}) = 0.$$

Considérons une molécule diatomique. Si les deux états électroniques considérés appartiennent à des représentations irréductibles différentes de leur groupe de symétrie alors $H_{12} = 0$, seule la condition $H_{11} = H_{22}$ doit être vérifiée, ce qui peut se produire pour une valeur particulière de la distance interatomique. Si deux états appartenant à la même représentation irréductible de leur groupe de symétrie sont considérés alors H_{12} n'est pas forcément nul et les deux conditions données par les Eqs. (4.15) doivent être vérifiées. Ainsi il faut au moins deux coordonnées indépendantes pour vérifier ces conditions. Comme une molécule diatomique ne possède qu'un seul degré de liberté, on en déduit qu'il n'existe pas de croisement entre deux états électroniques appartenant à la même symétrie spatiale et de spin. Dans ce cas, ces deux états électroniques vont s'éviter l'un l'autre, et un croisement évité se manifeste. On parle de règle de non-croisement. Considérons à présent une molécule non-linéaire quelconque. Dans ce cas si N_n est le nombre de noyaux composant la molécule considérée alors il existe exactement $3N_n - 6$ degrés de liberté pour cette molécule. En enlevant deux degrés de liberté correspondant aux deux contraintes données par l'Eq. (4.15) on en déduit que les intersections entre états électroniques se réalisent dans un espace appelé "espace d'intersection" de dimension $3N_n - 8$. Notons que dans le cas d'une molécule linéaire, le nombre de degrés de liberté étant égal à $3N_n - 5$, l'espace des intersections est de dimensions $3N_n - 7$. Et si on considère à nouveau le cas d'une molécule diatomique alors la dimension de l'espace des intersections est égale à -1 ce qui n'a pas de sens et qui valide le fait qu'un croisement entre états électroniques de même symétrie spatiale et de spin ne peut exister. Si on désire travailler dans la même représentation irréductible d'un groupe de symétrie moléculaire il est nécessaire de considérer au moins trois noyaux dans la molécule considérée pour obtenir un croisement entre deux états électroniques. Dans ce cas, pour une géométrie particulière de la molécule (définie par l'ensemble de ses degrés de liberté) il peut exister un croisement entre états électroniques, il y a donc dégénérescence pour cette géométrie précise. On parle alors d'intersection conique.

4.2.2 Intersection conique

Nous allons classer les intersections coniques en plusieurs catégories.

- Intersection conique par symétrie requise : Dans ce cas, les deux états électroniques considérés appartiennent à la même représentation irréductible en changeant le groupe de symétrie de la molécule en modifiant sa géométrie. En guise d'exemple, prenons le cas de la rotation du cation de l'éthylène autour de sa double liaison C-C. En considérant le système $\pi - \pi^*$ du cation de l'éthylène plan, le groupe de symétrie est D_{2h} , ainsi l'état fondamental de ce cation est $^2B_{3u}$ et le premier état excité est $^2B_{2g}$. Si une torsion de 90° autour de la double liaison C-C est effectuée, le nouveau groupe de symétrie est D_{2d} et dans ce cas l'état fondamental et le premier état excité sont tous les deux 2E . Si une intersection conique se manifeste exactement à cet angle précis, on parle d'intersection conique par symétrie requise.
- Intersection conique accidentelle par symétrie permise : Comme il a déjà été évoqué dans la section 4.2, pour une molécule quelconque, une intersection entre états électroniques appartenant à des représentations irréductibles différentes est possible.
- Intersection conique accidentelle entre états de même symétrie : En considérant au moins trois atomes dans une molécule, la règle de non-croisement n'est pas violée car même en appartenant aux mêmes représentations irréductibles, il existe suffisamment de degrés de liberté pour qu'un croisement entre ces états existe.

Comme une intersection conique est une dégénérescence ponctuelle entre deux états électroniques pour une géométrie particulière d'une molécule il est très clair qu'une approche multiconfigurationnelle est nécessaire pour décrire une telle intersection. Bien que le coût de calcul soit moindre qu'une méthode fonction d'onde, la DFT n'est pas multiconfigurationnelle. Ainsi, l'approche hybride avec séparation de portée entre eDFT et fonction d'onde multiconfigurationnelle "state-averaged" va être appliquée pour déterminer une intersection conique pour certains systèmes. Les différents calculs de la section suivante 4.3 ont été réalisés avec le programme de chimie quantique DALTON [3, 4].

4.3 Détermination d'une intersection conique

4.3.1 H_3^+

Une intersection conique de type "symétrie requise" sera étudiée dans un premier temps pour le système quasi-moléculaire H_3^+ . Soulignons que ce système est étudié dans le cadre d'établissement de spectres stellaires concernant des collisions $H_2 + H^+ \rightarrow H_2^+ + H$ [5, 6]. Pour cela, la fonctionnelle de courte portée LDA [7, 8] est utilisée dans le contexte de la eDFT pour décrire l'interaction de courte portée tandis qu'une fonction d'onde FCI est utilisée pour la

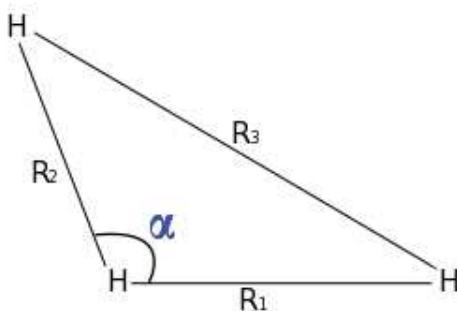


FIGURE 4.1 – On considère $\alpha = 60^\circ$, et on fait varier R_2 alors que $R_1 = 2 \text{ bohr}$. Ainsi lorsque $R_2 = 2 \text{ bohr}$ le triangle formé par les trois noyaux d'hydrogène est équilatéral est une intersection conique apparaît.

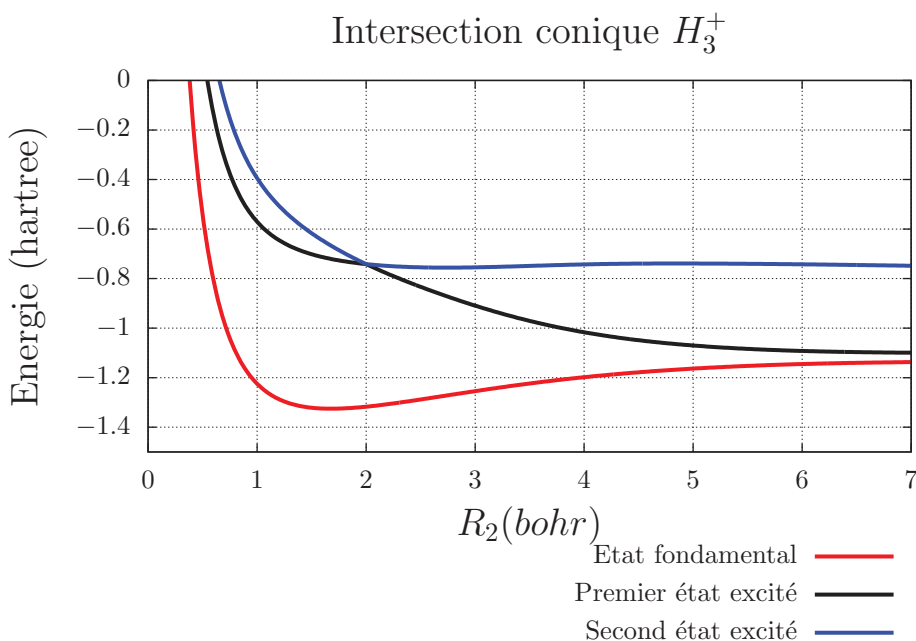


FIGURE 4.2 – L'intersection conique entre le premier et le second état excité est retrouvée lorsque le triangle formé par les trois noyaux d'hydrogène est équilatérale. Les calculs ont été réalisés en FCI dans la base aug-cc-pVDZ.

longue portée. L'un des intérêts pratiques de ce système est qu'il ne possède que deux électrons rendant un calcul FCI possible dans une base comportant un grand nombre d'OA. Ainsi la description de la corrélation de longue portée est exacte. Lorsque le système forme un triangle équilatéral (voir Fig. 4.1), l'intersection conique "symétrie requise" se manifeste entre le premier état et le deuxième état excité en symétrie 1A_1 , [9] comme nous pouvons l'observer avec la Fig. 4.2, où un calcul FCI a été réalisé dans la base aug-cc-pVDZ.

Ces résultats FCI sont comparés aux résultats obtenus par la séparation de portée généralisée aux ensembles introduite en section 3 pour $\mu = 0.4$ et $\mu = 100$. Notons que pour cette dernière valeur de μ le calcul réalisé est pratiquement FCI. Ainsi, l'énergie d'ensemble avec séparation de portée et correction de la GI est obtenue $\tilde{E}_{GIC}^{\mu, w}$, où la notation avec tilde signifie que l'approximation WIDFA a été utilisée. L'approximation LIM est utilisée afin de déterminer les énergies des états individuels suivant la section 2.3.4. Ces calculs ont été réalisés dans la base aug-cc-pVDZ.

Lorsque $\mu = 0.4$, le calcul devient hybride entre eDFT avec une fonctionnelle LDA de courte portée et FCI. Dans ce cas, si il existe une quasi-dégénérescence entre un état électronique appartenant à l'équienemble considéré et un état électronique en dehors dudit équienemble, les équations auto-cohérentes peuvent ne plus atteindre de convergence et de ce fait les énergies auxiliaires ne sont pas déterminées. Ici, c'est exactement ce qu'il se passe entre le premier état et le second état électronique. Plus précisément, la détermination de l'énergie d'ensemble $\tilde{E}_{\text{GIC}}^{\mu, w}$ pour les deux premiers états électroniques ne peut se faire lorsqu'une quasi-dégénérescence est présente. Par conséquent, l'intersection conique n'est dans ce cas plus visible comme nous pouvons le constater avec les courbes en pointillé de la Fig. 4.3. De ce fait, LIM est une méthode intéressante lorsqu'il n'existe pas de quasi-dégénérescence entre états électroniques. Afin d'éviter ce problème il est nécessaire de ne considérer qu'une seule énergie d'ensemble comportant toutes les énergies des états électroniques. Ainsi même si des dégénérescences entre deux états électroniques existent cela ne provoquera pas de problèmes de convergence car ces états seront dans le même ensemble. Pour ce faire, nous utilisons la méthode décrite en section 4 et nous négligeons la DD afin d'extraire directement les énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble et nous considérons l'état fondamental et les neufs premiers états excités du singulet et en symétrie spatiale A_{1g} . Chacun de ces états est affecté d'un poids $w = 0.1$ afin de construire un équienemble, comme l'intersection conique est obtenue entre le deuxième et le troisième état électronique, il aurait été possible de ne considérer que ces trois états. Nous choisissons volontairement dix états électroniques dans l'ensemble afin de discuter certains résultats qui apparaîtront un peu plus tard. Aussi nous allons nous pencher sur les énergies auxiliaires $\mathcal{E}_K^{\mu, w}$ données par l'Eq. (4.3) lorsque $C^{\mu, w}[n]$ est négligé. Les résultats peuvent être observés avec la Fig. 4.4. Dans ce cas, pour $\mu = 0.4$, l'intersection conique est effectivement retrouvée mais les énergies auxiliaires sont éloignées des énergies FCI avec une différence de l'ordre de 0.20 hartree pour la valeur la plus faible de l'énergie de l'état fondamental.

Enfin les énergies auxiliaires shiftées $\tilde{\mathcal{E}}_K^{\mu, w}$ sont tracées en Fig. 4.5 en utilisant l'Eq. 4.3. Pour $\mu = 0.4$, non seulement l'intersection conique est retrouvée mais en plus les énergies des états électroniques se rapprochent des énergies obtenues avec FCI avec un écart inférieur à 0.10 hartree pour l'état fondamental. Cependant l'intersection conique se situe pour une énergie légèrement sous-estimée, de l'ordre de 0.10 hartree par rapport aux résultats FCI. Avec la Fig. 4.5 nous pouvons constater que les énergies shiftées pour $\mu = 0.4$ possèdent de petites "irrégularités" pour $R_2 = 0.9$ bohr ou encore $R_2 = 2.2$ bohr. Cela s'explique par le fait que seuls les dix premiers états électroniques ont été considérés dans l'énergie d'ensemble, ces énergies ont été tracées en FCI, à gauche en Fig. 4.7. L'énergie du onzième état électronique est tracée à droite de la Fig. 4.7 et nous pouvons constater qu'il existe plusieurs valeurs de la distance R_2 pour lesquelles il y a une quasi-dégénérescence ou dégénérescence (croisements évités et intersections coniques) entre le dernier état électronique considéré dans l'énergie d'ensemble et le premier état électronique qui n'a pas été considéré dans l'énergie d'ensemble. Ainsi le mélange entre ces états provoque ici de

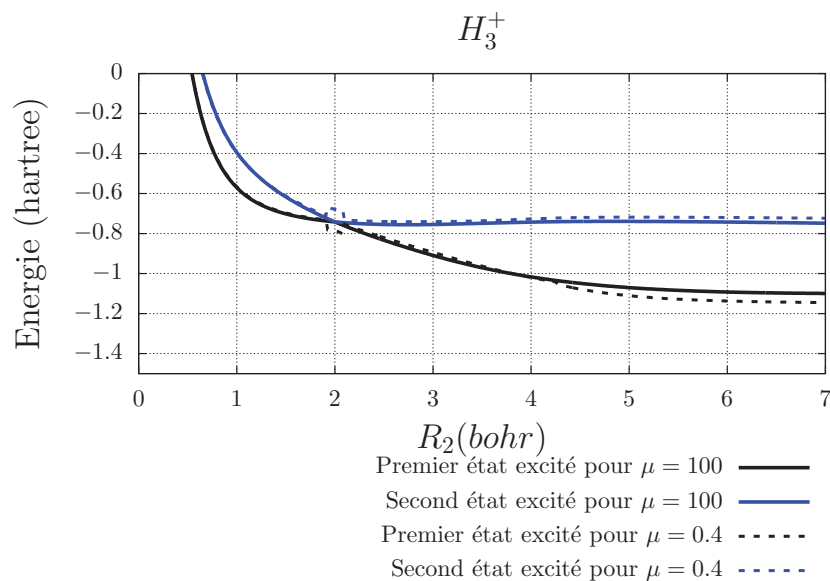


FIGURE 4.3 – Les énergies des deux premiers états excités ont été calculées avec LIM et avec GI. Une fonctionnelle de courte portée LDA est utilisée et une fonction d'onde FCI est utilisée pour la longue portée. On constate que pour $\mu = 0.4$ la convergence n'est pas atteinte au voisinage de l'intersection conique. La base aug-cc-pVDZ a été utilisée.

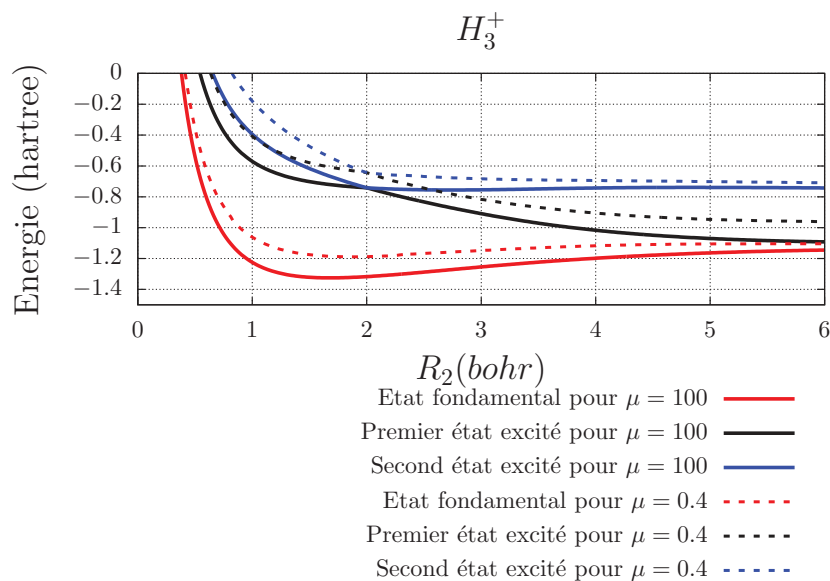


FIGURE 4.4 – Énergies auxiliaires des trois premiers états électroniques. La base aug-cc-pVDZ a été utilisée.

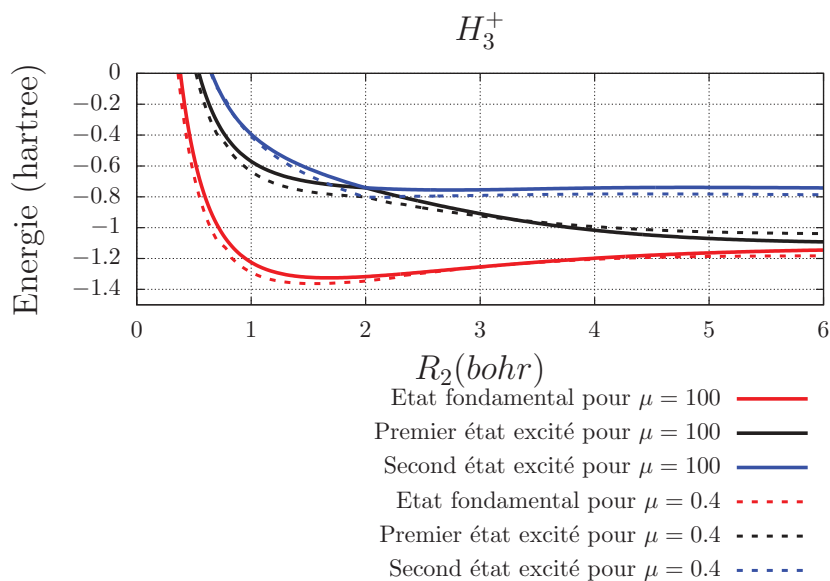


FIGURE 4.5 – Énergies auxiliaires shiftées des trois premiers états électroniques. La base aug-cc-pVDZ a été utilisée.

légères "irrégularités" visibles pour les trois premiers états électroniques. Enfin, en s'intéressant à la Fig. 4.7 nous remarquons que l'énergie de l'état fondamental et celle du premier état excité ne se rejoignent pas aussi rapidement qu'en utilisant un calcul FCI, ce qui est comparé à la Fig. 4.2. Cela s'explique une fois de plus avec la Fig. 4.7 avec laquelle on peut voir que les deux premiers états électroniques sont dégénérés avec la distance et les autres états électroniques se regroupent à part. De ce fait, comme un ensemble de dix états a été considéré, le comportement des énergies aux plus grandes valeurs de R_2 ne sera pas bien décrit. Une façon de pallier à cela est de ne considérer seulement que les deux premiers états électroniques dans l'énergie d'ensemble mais dans ce cas l'intersection conique ne sera plus décrite et un problème de convergence se manifesterà.

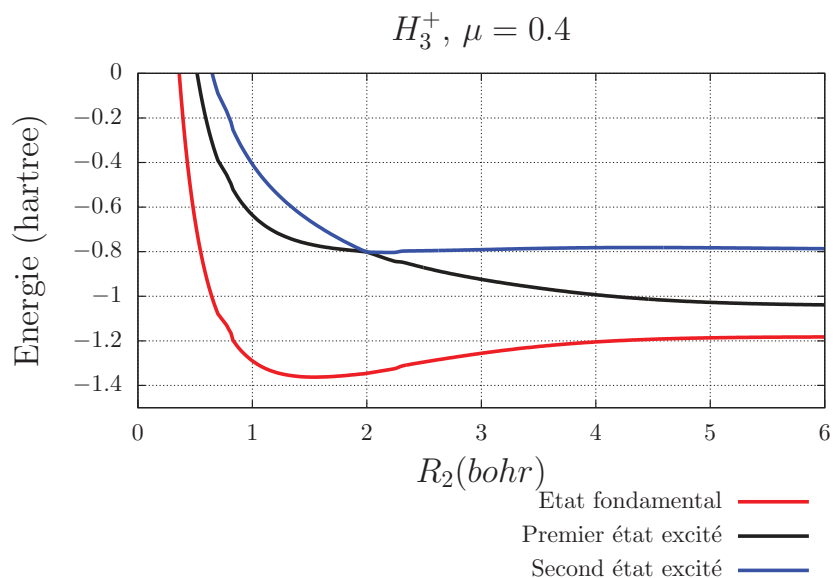


FIGURE 4.6 – Détails des énergies auxiliaires shiftées des trois premiers états électroniques pour $\mu = 0.4$. La base aug-cc-pVDZ a été utilisée.

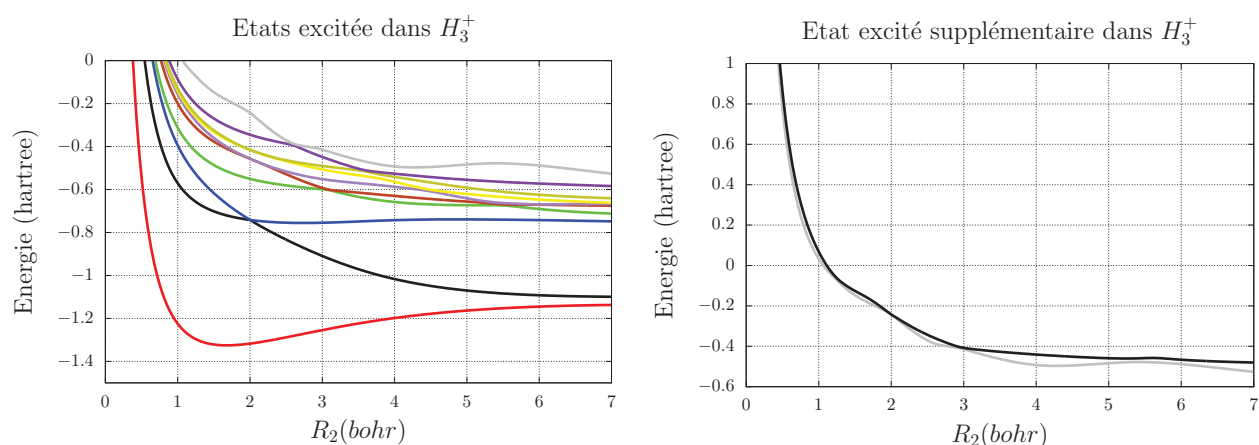


FIGURE 4.7 – Les énergies FCI des dix premiers états électroniques considérés dans l'énergie d'ensemble sont tracées à gauche et l'énergie du onzième état électronique est ajoutée à droite. Une base aug-cc-pVDZ a été utilisée.

4.3.2 Éthylène

Nous allons nous tourner vers une intersection conique se manifestant entre l'état fondamental et le premier état excité de l'éthylène twisté pyramidalisé. Une illustration est donnée en Fig. 4.8. Ce type d'intersection conique dans les alcènes entre l'état fondamental et le premier état excité est bien connu dans l'étude de la photoisomérisations *trans-cis*. L'éthylène étant le plus simple des alcènes, il constitue une molécule de choix pour de telles études [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Cependant un calcul FCI n'est plus possible (au moins dans une base suffisamment grande) ainsi la partie fonction d'onde de la méthode hybride (à longue portée) sera à présent une fonction d'onde "state-averaged"-DMRG auto-cohérente [17, 18, 19]. La méthode DMRG a été brièvement décrite en section 1.6. Le lecteur pourra se reporter à l'annexe B pour de plus amples explications. La fonctionnelle utilisée pour le calcul de courte portée est toujours une LDA pour l'état fondamental dans le cadre d'une eDFT. Dans le cas d'une telle molécule il est nécessaire de choisir un CAS, il est connu que pour l'éthylène un CAS 2/2 entre les deux OM π et π^* donne des énergies correctes [16]. Soulignons de plus qu'une énergie d'ensemble, toujours dans le cadre de WIDFA et avec correction de la GI, $\tilde{E}_{\text{GIC}}^{\mu, \mathbf{w}}$ comportant l'état fondamental et les deux premiers états excités a été considérée car la prise en compte de la double excitation électronique est importante pour laisser apparaître l'intersection conique. Ces calculs ont été réalisés dans la base cc-pVDZ. Rappelons que l'utilisation de la théorie de la réponse linéaire en TD-DFT ne permet pas de reproduire la double excitation [15] comme il a déjà été évoqué en section 2.2. De plus si seuls l'état fondamental et le premier état excité étaient considérés, une non convergence des équations auto-cohérentes donnant les énergies auxiliaires se manifesterait vers $\alpha = 20^\circ$, valeur pour laquelle un croisement évité entre le premier état excité et le second état excité existe car il existe un changement de courbure visible avec le premier état excité comme le montre les Figs. 4.9 et 4.10 en particulier pour $\mu = 100$.

De la même manière que pour le système H_3^+ les énergies auxiliaires $\mathcal{E}_K^{\mu, \mathbf{w}}$ ont été tracées et ont été reportées dans la Fig. 4.9 pour un paramètre de séparation de portée $\mu = 0.8$ et $\mu = 100$. La valeur de μ n'est pas égale à 0.4 ici car pour cette valeur les équations auto-cohérentes ne

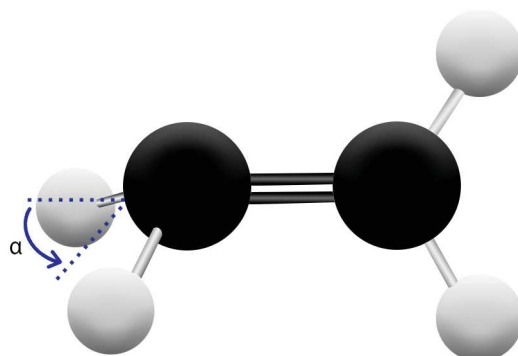


FIGURE 4.8 – Pyramidalisation de l'éthylène twisté.

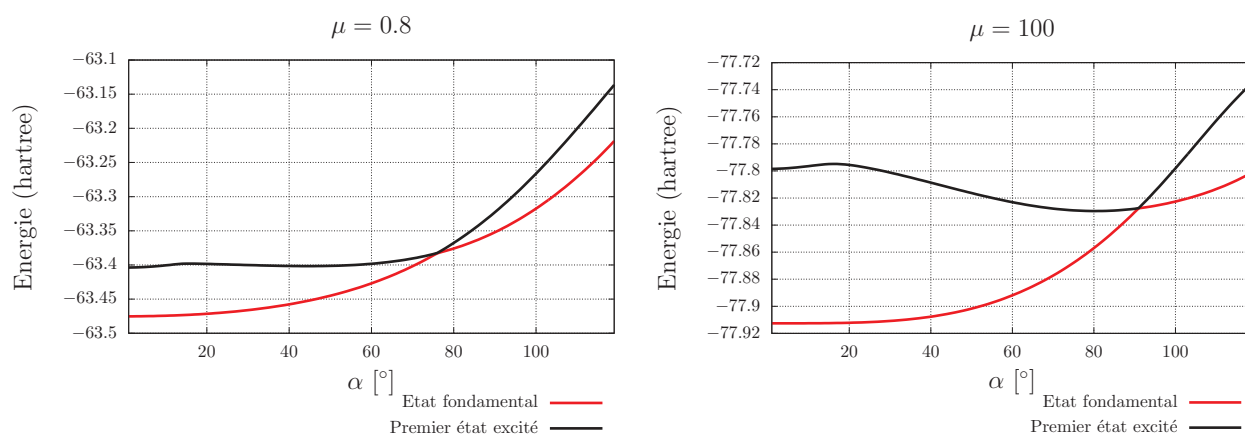


FIGURE 4.9 – Énergies auxiliaires de l'état fondamental et du premier état excité. La base cc-pVDZ a été utilisée.

convergent pas pour certains angles α . Nous constatons que pour une valeur $\mu = 0.8$, les énergies auxiliaires sont très éloignées (de l'ordre de 15 hartree) de celles obtenues pour $\mu = 100$. Dans le cas de l'éthylène les énergies auxiliaires donnent donc des énergies en désaccord de celles obtenues avec un calcul SA-DMRG standard, c'est à dire pour $\mu = 100$. Nous avons déjà observé qu'un écart entre ces deux situations existe avec le système H_3^+ , il se trouve que dans le cas de l'éthylène cet écart devient important. En observant les énergies auxiliaires shiftées $\bar{\mathcal{E}}_K^{\mu, w}$ reportées en Fig. 4.10, il est très clair que le shift permet d'approcher les énergies pour $\mu = 0.8$ vers celles pour $\mu = 100$ (la différence étant de l'ordre de 0.20 hartree). Cependant une importante différence entre l'intersection conique dans H_3^+ et dans l'éthylène est que la géométrie laissant apparaître ladite intersection conique change. En effet pour $\mu = 0.8$, on trouve cette intersection vers $\alpha = 75^\circ$ tandis que pour $\mu = 100$ on la retrouve vers $\alpha = 91^\circ$.

Cette différence se retrouve pour les énergies auxiliaires shiftées ou non. On peut en déduire que la nature de la méthode employée, c'est à dire un calcul DFT ou fonction d'onde, modifie l'intersection conique lorsque celle-ci est accidentelle donc lorsque l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus valide. Une explication possible peut venir de l'utilisation de la LDA de courte portée et du fait qu'elle ne dépende pas explicitement du poids. Cependant il mérite d'être souligné que dans tous les cas, l'intersection conique obtenue lors de la pyramidalisation de l'éthylène twisté est retrouvée, même lorsque le paramètre de séparation de portée diminue laissant apparaître un calcul DFT.

Afin d'étudier la méthode d'extraction des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble plus en détail, nous allons à présent nous tourner vers l'utilisation d'un système modèle. Ainsi, nous pouvons mieux comprendre les résultats obtenus car la fonctionnelle exacte peut être déterminée.

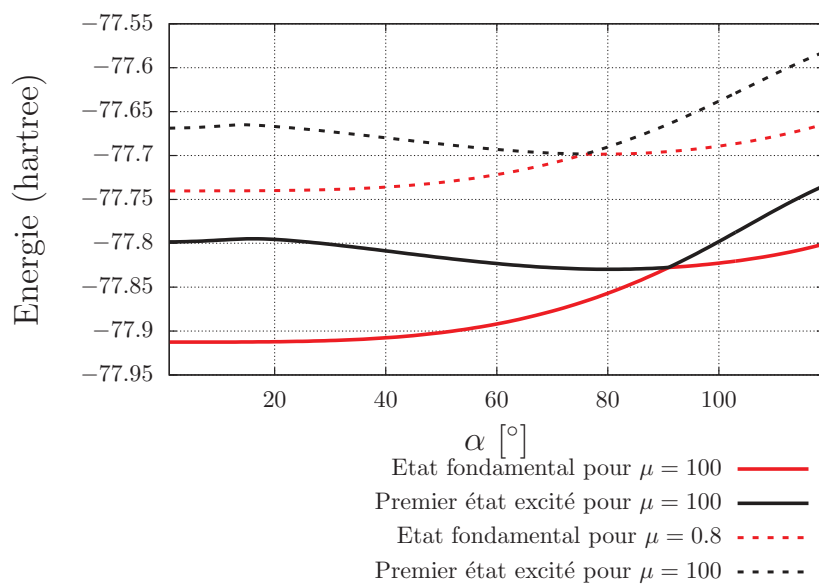


FIGURE 4.10 – Énergies auxiliaires shiftées de l'état fondamental et du premier état excité. La base cc-pVDZ a été utilisée.

Bibliographie Chapitre 4

- [1] M. Levy and F. Zahariev, Phys. Rev. Lett. **113** (11), 113002 (2014). [63](#), [82](#)
- [2] K. Deur, L. Mazouin, B. Senjean and E. Fromager, Eur. Phys. J.B **91** (162) (2018). [83](#), [144](#), [147](#)
- [3] DALTON, a molecular electronic structure program, Release Dalton2015 (2015), see <http://daltonprogram.org/> . [86](#)
- [4] K. Aidas, C. Angeli, K.L. Bak, V. Bakken, R. Bast, L. Boman, O. Christiansen, R. Cimiraglia, S. Coriani, P. Dahle, E.K. Dalskov, U. Ekström, T. Enevoldsen, J.J. Eriksen, P. Ettenhuber, B. Fernández, L. Ferrighi, H. Fliegl, L. Frediani, K. Hald, A. Halkier, C. Hättig, H. Heiberg, T. Helgaker, A.C. Hennum, H. Hettema, E. Hjertenæs, S. Høst, I.M. Høyvik, M.F. Iozzi, B. Jansík, H.J.Aa. Jensen, D. Jonsson, P. Jørgensen, J. Kauczor, S. Kirpekar, T. Kjærgaard, W. Klopper, S. Knecht, R. Kobayashi, H. Koch, J. Kongsted, A. Krapp, K. Kristensen, A. Ligabue, O.B. Lutnæs, J.I. Melo, K.V. Mikkelsen, R.H. Myhre, C. Neiss, C.B. Nielsen, P. Norman, J. Olsen, J.M.H. Olsen, A. Osted, M.J. Packer, F. Pawłowski, T.B. Pedersen, P.F. Provasi, S. Reine, Z. Rinkevicius, T.A. Ruden, K. Ruud, V.V. Rybkin, P. Sałek, C.C.M. Samson, A.S. de Merás, T. Saue, S.P.A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. Snegov, A.H. Steindal, K.O. Sylvester-Hvid, P.R. Taylor, A.M. Teale, E.I. Tellgren, D.P. Tew, A.J. Thorvaldsen, L. Thøgersen, O. Vahtras, M.A. Watson, D.J.D. Wilson, M. Ziolkowski and H. Ågren, WIREs Comput. Mol. Sci. **4**, 269 (2015). [86](#)
- [5] D.L. Lambert, Phys. Scr. **1993** (T47), 186 (1993). [86](#)
- [6] P. Barragan, L. Errea, A. Macias, L. Mendez, I. Rabadán, A. Riera, J. Lucas and A. Aguilar, J. Chem. Phys. **121** (23), 11629 (2004). [86](#)
- [7] J. Toulouse, F. Colonna and A. Savin, Phys. Rev. A **70**, 062505 (2004). [86](#)
- [8] J. Toulouse, A. Savin and H.J. Flad, Int. J. Quantum Chem. **100**, 1047 (2004). [86](#)
- [9] P. Barragán, L. Errea, A. Macías, L. Méndez, I. Rabadán and A. Riera, J. Chem. Phys. **124** (18), 184303 (2006). [87](#)
- [10] M. Klessinger and J. Michl, *Excited states and photochemistry of organic molecules*, Wiley-VCH (1995). [92](#)
- [11] L. Freund and M. Klessinger, Int. J. Quantum Chem. **70** (4-5), 1023 (1998). [92](#)
- [12] M. Ben-Nun and T.J. Martínez, Chem. Phys. Lett. **298** (1-3), 57 (1998). [92](#)
- [13] M. Ben-Nun and T.J. Martínez, Chem. Phys. **259** (2-3), 237 (2000). [92](#)

- [14] M. Ben-Nun, J. Quenneville and T.J. Martínez, *J. Phys. Chem. A* **104** (22), 5161 (2000). [92](#)
- [15] B.G. Levine, C. Ko, J. Quenneville and T.J. Martínez, *Mol. Phys.* **104** (5-7), 1039 (2006). [92](#)
- [16] D. Casanova, *J. Chem. Phys.* **137** (8), 084105 (2012). [92](#)
- [17] D. Zgid and M. Nooijen, *J. Chem. Phys.* **128** (14), 144116 (2008). [92](#)
- [18] D. Ghosh, J. Hachmann, T. Yanai and G.K.L. Chan, *J. Chem. Phys.* **128** (14), 144117 (2008). [92](#)
- [19] D. Zgid and M. Nooijen, *J. Chem. Phys.* **128** (14), 144115 (2008). [92](#)

Chapitre 5

Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles appliquée au modèle de Hubbard

*« Pensez à être moins curieux des
personnes que de leurs idées. »*

M. Curie

Sommaire

| | |
|--|-----|
| 5.1 Généralités | 98 |
| 5.2 Motivation | 99 |
| 5.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité exacte pour les états excités dans un système modèle : Étude de la dépendance en poids de l'énergie de corrélation - Article K. Deur, L. Mazouin and E. Fromager, Phys. Rev. B 95, 035120 (2017) . . . | 100 |
| 5.4 Exploration de la dépendance du poids dans les approximations de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles dans le dimère de Hubbard - Article K. Deur, L. Mazouin, B. Senjean and E. Fromager, Eur. Phys. J.B, 91 : 162 (2018) Eur. Phys. J. B,(2018) | 118 |
| 5.5 Conclusions et perspectives | 137 |

5.1 Généralités

Le modèle de Hubbard est particulièrement étudié dans le cadre de la physique de la matière condensée [1]. Il s'agit d'un modèle dit sur réseau dans lequel des fermions (ici des électrons) sont placés sur des sites. Signalons d'ores et déjà que ces sites sont l'analogue des OA en chimie quantique. Dans ce modèle, seules les interactions de courte portée sont considérées, cependant il a été montré que le modèle de Hubbard permet de décrire un grand nombre d'effets physiques (transition de phase métal-isolant, supraconductivité...) Afin d'écrire l'hamiltonien de Hubbard reprenons l'hamiltonien électronique *ab initio* donné par l'Eq. (1.26) et effectuons les substitutions suivantes :

$$\langle ik|jl\rangle \rightarrow U\delta_{ik}\delta_{ij}\delta_{lk} \quad (5.1)$$

$$h_{ij} \rightarrow -t(\delta_{i,j-1} + \delta_{i,j+1}) + v_i\delta_{ij} \quad (5.2)$$

$$\hat{E}_{ij}\hat{E}_{kl} - \delta_{jk}\hat{E}_{il} \rightarrow \hat{n}_i\hat{n}_i - \hat{n}_i, \quad (5.3)$$

où $\hat{n}_i = \hat{E}_{ii} = \hat{n}_{i\uparrow} + \hat{n}_{i\downarrow}$ et les indices i, j, k et l dénotent des numéros de sites.

Nous aboutissons à l'hamiltonien de Hubbard :

$$\hat{H}_e \rightarrow \hat{\mathcal{T}} + \hat{U} + \sum_i v_i \hat{n}_i, \quad (5.4)$$

avec

$$\hat{\mathcal{T}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \hat{a}_{i,\sigma}^\dagger \hat{a}_{j,\sigma} \quad (5.5)$$

est l'opérateur de transfert et t est le paramètre de transfert qui est relié à l'intégrale de résonance utilisée en chimie quantique. La première somme est effectuée sur les sites qui sont les plus proches voisins. De plus,

$$\hat{U} = U \sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} \quad (5.6)$$

est la répulsion sur site et U est le paramètre de répulsion sur site.

Enfin v_i est un potentiel local. Il représente un potentiel externe pouvant être, par exemple, une interaction électrons-noyaux.

Dans la suite, nous allons nous intéresser au dimère de Hubbard non-symétrique. Nous considérons deux électrons. De ce fait la somme sur les sites $n_0 + n_1 = 2$. Ainsi on peut poser

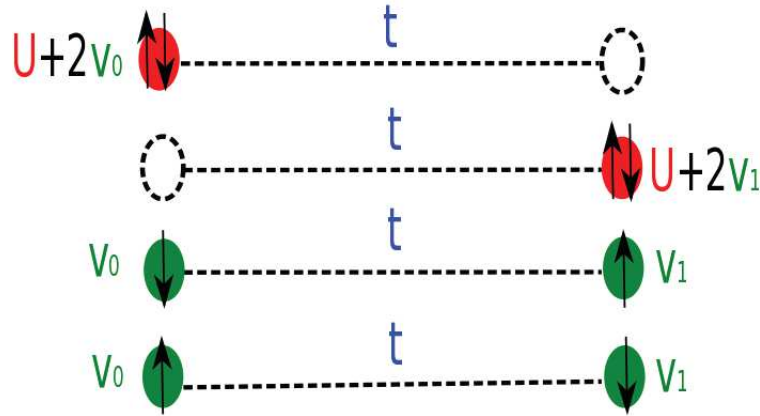


FIGURE 5.1 – Représentation du dimère de Hubbard.

$n_0 \equiv n$ et $n_1 = 2 - n$. De plus, chaque site se voit affecter un potentiel local tel que $v_0 + v_1 = 0$. Dans ce cas l'hamiltonien pour le dimère de Hubbard s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}} + \hat{U} + \frac{\Delta v}{2}(\hat{n}_1 - \hat{n}_0), \quad (5.7)$$

où $\Delta v = v_1 - v_0$ est la différence de potentiel entre les deux sites. A t fixé et en construisant la variable $\frac{\Delta v}{U}$, deux régimes de corrélation peuvent être considérés. Si $U \gg \Delta v$ on parle de corrélation forte tandis que si $U \ll \Delta v$ la corrélation est faible. Notons que la grandeur $\frac{U}{t}$ permet aussi de distinguer le régime de corrélation. Comme en DFT il y a une représentation entre Δv et la densité n , d'après le théorème de Hohenberg-Kohn introduit en section 2.1.2, il est dans ce cas important d'utiliser cette dernière grandeur pour déterminer le régime de corrélation.

Du point de la vue de la chimie, le dimère de Hubbard modélise H_2 en base minimale dans le cas symétrique. Sinon il s'agit de HeH^+ ou bien encore de LiF .

Dans ce contexte la DFT est appliquée à un modèle sur site, on parle de DFT sur réseau [2, 3, 4]. Ainsi la densité électronique $n(\mathbf{r})$ qui est la variable élémentaire est remplacée par un nombre d'occupation n_i du site i . De la même manière, le potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$ est remplacé par un potentiel local sur site v_i . Ces variables ont déjà été introduites ci-dessus.

5.2 Motivation

La eDFT qui a été développée en section 2.3 est appliquée au dimère de Hubbard. La eDFT KS a déjà été testée sur un atome d'hélium [5], H_2 [6], deux électrons dans une boîte ou encore sur l'atome de Hooke [7] pour lequel la répulsion coulombienne est modélisée par une force de rappel (ressort). Seuls l'état fondamental et le premier état excité sont considérés dans l'énergie d'ensemble. La détermination quasi-analytique d'une fonctionnelle (xc) peut être établie dans le cas du dimère. Cela permet notamment de comparer les résultats exacts avec des approximations. L'étude du potentiel (Hxc) permet de connaître l'influence du poids dans

plusieurs régimes de corrélation et d'établir des fonctionnelles (Hxc) approchées à cette fin. De plus, la **GACE** peut aisément être testée avec ce modèle et permet aussi d'établir de nouvelles fonctionnelles approchées [8]. Soulignons qu'une fonctionnelle d'échange exacte dépendante du poids a été construite [8]. Cela permet la mise en place de plusieurs **approximations de la fonctionnelle de la densité (DFA)**, à savoir l'utilisation de la fonctionnelle (xc) pour l'état fondamental $E_{xc}^{GSxc,w}[n] = E_{xc}^{w=0}[n] = E_{xc}[n]$ nommée GSxc. La fonctionnelle d'échange exacte dépendante du poids en prenant la fonctionnelle de corrélation pour $w = 0$ est appelée GSc et on a $E_{xc}^{GSc,w}[n] = E_x^w[n] + E_c^{w=0}[n]$. La paramétrisation de Carrascal *et al.* a été utilisée pour la fonctionnelle (xc) à l'état fondamental [9, 10]. La fonctionnelle d'échange exacte dépendante du poids et la fonctionnelle de corrélation pour un poids nul, à savoir $E_{xc}^{GSx,w}[n] = E_x^{w=0}[n] + E_c^w[n]$ peut aussi être utilisée et est appelée GSx. Enfin on peut utiliser uniquement la fonctionnelle d'échange exacte dépendante du poids (ce qui est nommé EEEX) on a donc $E_{xc}^{EEEX,w}[n] = E_x^w[n]$. Dans un second volet, l'auto-cohérence des équations **KS** est testée avec les nouvelles approximations. A cette fin de nouvelles **DFA** ont été construites. En effectuant un développement limité de la fonctionnelle universelle donnée par l'Eq. (2.83) lorsque la densité sur chacun des sites est proche de 1, une **DFA** appelée δ -PT2 est construite. De la même manière avec un autre développement limité lorsque $U \approx 0$ une **DFA** nommée u -PT2 est développée.

5.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité exacte pour les états excités dans un système modèle : Étude de la dépendance en poids de l'énergie de corrélation - Article K. Deur, L. Mazouin and E. Fromager, Phys. Rev. B 95, 035120 (2017)

**Exact ensemble density functional theory for excited states in a model system:
Investigating the weight dependence of the correlation energy**

Killian Deur, Laurent Mazouin, and Emmanuel Fromager*

Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie, CNRS/Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

(Received 11 October 2016; revised manuscript received 16 December 2016; published 13 January 2017)

Ensemble density functional theory (eDFT) is an exact time-independent alternative to time-dependent DFT (TD-DFT) for the calculation of excitation energies. Despite its formal simplicity and advantages in contrast to TD-DFT (multiple excitations, for example, can be easily taken into account in an ensemble), eDFT is not standard, which is essentially due to the lack of reliable approximate exchange-correlation (xc) functionals for ensembles. Following Smith *et al.* [*Phys. Rev. B* **93**, 245131 (2016)], we propose in this work to construct an exact eDFT for the nontrivial asymmetric Hubbard dimer, thus providing more insight into the weight dependence of the ensemble xc energy in various correlation regimes. For that purpose, an exact analytical expression for the weight-dependent ensemble exchange energy has been derived. The complementary exact ensemble correlation energy has been computed by means of Legendre-Fenchel transforms. Interesting features like discontinuities in the ensemble xc potential in the strongly correlated limit have been rationalized by means of a generalized adiabatic connection formalism. Finally, functional-driven errors induced by ground-state density-functional approximations have been studied. In the strictly symmetric case or in the weakly correlated regime, combining ensemble exact exchange with ground-state correlation functionals gives better ensemble energies than when calculated with the ground-state exchange-correlation functional. However, when approaching the asymmetric equiensemble in the strongly correlated regime, the former approximation leads to highly curved ensemble energies with negative slope which is unphysical. Using both ground-state exchange and correlation functionals gives much better results in that case. In fact, exact ensemble energies are almost recovered in some density domains. The analysis of density-driven errors is left for future work.

DOI: [10.1103/PhysRevB.95.035120](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.035120)

I. INTRODUCTION

Despite its success, time-dependent density functional theory (TD-DFT) [1] within the adiabatic local or semilocal approximation still suffers from various deficiencies like the underestimation of charge transfer excitation energies or the absence of multiple electron excitations in the spectrum [2]. In order to describe excited states in the framework of DFT, it is in principle not necessary to work within the time-dependent regime. Various time-independent DFT approaches have been investigated over the years, mostly at the formal level [3–9]. In this paper, we will focus on ensemble DFT (eDFT) for excited states [10,11]. The latter relies on the extension of the variational principle to an ensemble of ground and excited states, which is characterized by a set of ensemble weights [12]. Note that Boltzmann weights can be used [13] but it is not compulsory. In fact, any set of ordered weights can be considered [12]. Since the ensemble energy (i.e., the weighted sum of ground- and excited-state energies) is a functional of the ensemble density, which is the weighted sum of ground- and excited-state densities, a mapping between the physical interacting and Kohn–Sham (KS) noninteracting ensembles can be established. Consequently, a weight-dependent ensemble exchange-correlation (xc) functional must be introduced in order to obtain the exact ensemble energy and, consequently, exact excitation energies. Despite its formal simplicity (exact optical and KS gaps are easily related in this context [11]) and advantages in contrast to TD-DFT (it is straightforward to describe multiple excitations

with an ensemble), eDFT is not standard essentially because, so far, not much effort has been put in the development of approximate xc functionals for ensembles. In particular, designing density-functional approximations that remove the so-called “ghost interaction” error [14], which is induced by the ensemble Hartree energy, is still challenging [15]. Employing an ensemble exact exchange energy is of course possible but then optimized effective potentials should in principle be used, which is computationally demanding. Recently, accurate eDFT calculations have been performed for the helium atom [16], the hydrogen molecule [17], and for two electrons in boxes or in a three-dimensional harmonic well (Hooke’s atom) [18], thus providing more insight into the ensemble xc energy and potential. The key feature of the xc density functional in eDFT is that it varies with the ensemble weight, even if the electron density is fixed. This weight dependence plays a crucial role in the calculation of the excitation energies [11]. Developing weight-dependent functionals is a complicated task that has not drawn much attention so far. This explains why eDFT is not a standard approach. There is clearly a need for models that can be solved exactly in eDFT and, consequently, that can provide more insight into the weight dependence of ensemble xc energies.

It was shown very recently [19,20] that the nontrivial asymmetric Hubbard dimer can be used for understanding the limitations of standard approximate DFT in the strongly correlated regime and also for developing xc functionals in thermal DFT [20]. In the same spirit, we propose in this work to construct an exact eDFT for this model system. The paper is organized as follows. After a brief introduction to eDFT (Sec. II A), a generalization of the adiabatic connection formalism to ensembles will be presented in Sec. II B. The

*Corresponding author: fromagere@unistra.fr

formulation of eDFT for the Hubbard dimer is discussed in Sec. III and exact results are given and analyzed in Sec. IV. Ground-state density-functional approximations are finally proposed and tested in Sec. V. Conclusions are given in Sec. VI.

II. THEORY

A. Ensemble density functional theory for excited states

According to the Gross–Oliveira–Kohn (GOK) variational principle [12], which generalizes the seminal work of Theophilou [10] on equiensembles, the following inequality

$$E^w \leq \sum_{k=0}^{M-1} w_k \langle \bar{\Psi}_k | \hat{H} | \bar{\Psi}_k \rangle, \quad (1)$$

is fulfilled for any ensemble characterized by an arbitrary set (i.e., not necessarily a Boltzmann one) of weights $\mathbf{w} \equiv (w_0, w_1, \dots, w_{M-1})$ with $w_0 \geq w_1 \geq \dots \geq w_{M-1} > 0$ and a set of M orthonormal trial N -electron (with N fixed) wave functions $\{\bar{\Psi}_k\}_{0 \leq k \leq M-1}$. The lower bound in Eq. (1) is the exact ensemble energy, i.e., the weighted sum of ground- and excited-state energies,

$$E^w = \sum_{k=0}^{M-1} w_k \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle = \sum_{k=0}^{M-1} w_k E_k, \quad (2)$$

where Ψ_k is the exact k th eigenfunction of the Hamiltonian operator \hat{H} with energy E_k and $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_{M-1}$. A consequence of the GOK principle is that the ensemble energy is a functional of the ensemble density [11], i.e., the weighted sum of ground- and excited-state densities,

$$n^w(\mathbf{r}) = \sum_{k=0}^{M-1} w_k n_{\Psi_k}(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Note that, in the standard formulation of eDFT [11], the additional condition $\sum_{k=0}^{M-1} w_k = 1$ is used so that the ensemble density integrates to the number N of electrons. In the rest of this work, we will focus on nondegenerate two-state ensembles. In the latter case, a single weight parameter $w = w_1$ in the range $0 \leq w \leq 1/2$ can be used, since $w_0 = 1 - w$ and $w_0 \geq w_1$, so that Eq. (1) becomes

$$E^w \leq \text{Tr}[\hat{\gamma}^w \hat{H}]. \quad (4)$$

For convenience, the trial density matrix operator

$$\hat{\gamma}^w = (1-w)|\bar{\Psi}_0\rangle\langle\bar{\Psi}_0| + w|\bar{\Psi}_1\rangle\langle\bar{\Psi}_1|, \quad (5)$$

where $\bar{\Psi}_0$ and $\bar{\Psi}_1$ are orthonormal, has been introduced. Tr denotes the trace and the ensemble energy equals

$$E^w = (1-w)E_0 + wE_1. \quad (6)$$

For any electronic system, the Hamiltonian can be decomposed as $\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \int d\mathbf{r} v_{ne}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})$ where \hat{T} is the kinetic energy operator, \hat{W}_{ee} denotes the two-electron repulsion operator, $v_{ne}(\mathbf{r})$ is the nuclear potential and $\hat{n}(\mathbf{r})$ is the density operator. Like in conventional (ground-state) DFT, the exact ensemble energy can be expressed variationally as follows [11]:

$$E^w = \min_n \left\{ F^w[n] + \int d\mathbf{r} v_{ne}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\}, \quad (7)$$

where

$$\begin{aligned} F^w[n] &= \min_{\hat{\gamma}^w \rightarrow n} \{ \text{Tr}[\hat{\gamma}^w(\hat{T} + \hat{W}_{ee})] \} \\ &= \text{Tr}\{\hat{\Gamma}^w[n](\hat{T} + \hat{W}_{ee})\} \end{aligned} \quad (8)$$

is the analog of the Levy–Lieb (LL) functional for ensembles. The minimization in Eq. (8) is performed over all ensemble density matrix operators with density n ,

$$\text{Tr}[\hat{\gamma}^w \hat{n}(\mathbf{r})] = n_{\hat{\gamma}^w}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Note that, according to the GOK variational principle, the following inequality is fulfilled for any local potential $v(\mathbf{r})$:

$$E^w[v] \leq F^w[n] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}), \quad (10)$$

where $E^w[v]$ is the ensemble energy of $\hat{T} + \hat{W}_{ee} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})$, so that the ensemble LL functional can be rewritten as a Legendre–Fenchel transform [17,21–25],

$$F^w[n] = \sup_v \left\{ E^w[v] - \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\}. \quad (11)$$

Note also that, in Eq. (7), the minimizing density is the exact physical ensemble density

$$n^w(\mathbf{r}) = (1-w)n_{\Psi_0}(\mathbf{r}) + wn_{\Psi_1}(\mathbf{r}). \quad (12)$$

Like in standard ground-state DFT, the KS decomposition,

$$F^w[n] = T_s^w[n] + E_{Hxc}^w[n], \quad (13)$$

is usually considered, where

$$\begin{aligned} T_s^w[n] &= \min_{\hat{\gamma}^w \rightarrow n} \{ \text{Tr}[\hat{\gamma}^w \hat{T}] \} \\ &= \text{Tr}\{\hat{\Gamma}_s^w[n]\hat{T}\} \end{aligned} \quad (14)$$

is the noninteracting ensemble kinetic energy and $E_{Hxc}^w[n]$ is the (w -dependent) ensemble Hartree–exchange–correlation functional. Applying the GOK principle to noninteracting systems leads to the following Legendre–Fenchel transform:

$$T_s^w[n] = \sup_v \left\{ \mathcal{E}^{\text{KS},w}[v] - \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\}, \quad (15)$$

where $\mathcal{E}^{\text{KS},w}[v]$ is the ensemble energy of $\hat{T} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})$. Combining Eq. (7) with Eq. (13) leads to the following KS expression for the exact ensemble energy:

$$E^w = \min_{\hat{\gamma}^w} \left\{ \text{Tr}[\hat{\gamma}^w \hat{T}] + E_{Hxc}^w[n_{\hat{\gamma}^w}] + \int d\mathbf{r} v_{ne}(\mathbf{r})n_{\hat{\gamma}^w}(\mathbf{r}) \right\}. \quad (16)$$

The minimizing noninteracting ensemble density matrix in Eq. (16),

$$\hat{\Gamma}_s^w = (1-w)|\Phi_0^{\text{KS},w}\rangle\langle\Phi_0^{\text{KS},w}| + w|\Phi_1^{\text{KS},w}\rangle\langle\Phi_1^{\text{KS},w}|, \quad (17)$$

reproduces the exact physical ensemble density,

$$n_{\hat{\Gamma}_s^w}(\mathbf{r}) = n^w(\mathbf{r}). \quad (18)$$

It is obtained by solving the self-consistent equations [11]

$$\begin{aligned} & \left[\hat{T} + \int d\mathbf{r} \left(v_{ne}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hxc}^w[n_{\hat{\Gamma}_s^w}]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \hat{n}(\mathbf{r}) \right] |\Phi_i^{KS,w}\rangle \\ & = \mathcal{E}_i^{KS,w} |\Phi_i^{KS,w}\rangle, i = 0, 1. \end{aligned} \quad (19)$$

As readily seen in Eq. (6), the exact (neutral) excitation energy is simply the first derivative of the ensemble energy with respect to the ensemble weight w ,

$$\frac{dE^w}{dw} = E_1 - E_0 = \omega, \quad 0 \leq w \leq 1/2. \quad (20)$$

Using Eq. (16) and the Hellmann–Feynman theorem leads to

$$\begin{aligned} \omega & = \text{Tr}[\partial_w \hat{\Gamma}_s^w \hat{T}] + \int d\mathbf{r} \left(v_{ne}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hxc}^w[n_{\hat{\Gamma}_s^w}]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) n_{\partial_w \hat{\Gamma}_s^w}(\mathbf{r}) \\ & + \left. \frac{\partial E_{Hxc}^\xi[n_{\hat{\Gamma}_s^w}]}{\partial \xi} \right|_{\xi=w}, \end{aligned} \quad (21)$$

where $\partial_w \hat{\Gamma}_s^w = |\Phi_1^{KS,w}\rangle \langle \Phi_1^{KS,w}| - |\Phi_0^{KS,w}\rangle \langle \Phi_0^{KS,w}|$. By using Eq. (19), we finally obtain

$$\omega = \mathcal{E}_1^{KS,w} - \mathcal{E}_0^{KS,w} + \left. \frac{\partial E_{Hxc}^\xi[n_{\hat{\Gamma}_s^w}]}{\partial \xi} \right|_{\xi=w}. \quad (22)$$

If the ground and first-excited states differ by a single electron excitation then the KS excitation energy [first term on the right-hand side of Eq. (22)] becomes the weight-dependent KS HOMO-LUMO gap $\varepsilon_L^w - \varepsilon_H^w$. If, in addition, we use the decomposition

$$E_{Hxc}^w[n] = E_H[n] + E_{xc}^w[n], \quad (23)$$

where $E_H[n]$ is the conventional (weight-independent) ground-state Hartree functional,

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (24)$$

we then recover the KS-eDFT expression for the excitation energy [11],

$$\omega = \varepsilon_L^w - \varepsilon_H^w + \Delta_{xc}^w, \quad (25)$$

where $\Delta_{xc}^w = \partial E_{xc}^\xi[n^w]/\partial \xi|_{\xi=w}$. Interestingly, in the $w \rightarrow 0$ limit, the excitation energy can be expressed exactly in terms of the usual ground-state KS HOMO-LUMO gap $\varepsilon_L - \varepsilon_H$ as

$$\omega = \varepsilon_L - \varepsilon_H + \Delta_{xc}^0. \quad (26)$$

As shown analytically by Levy [26] and illustrated numerically by Yang *et al.* [16], Δ_{xc}^0 corresponds to the jump in the xc potential when moving from $w = 0$ (N -electron ground state) to $w \rightarrow 0$ (ensemble of N -electron ground and excited states). It is therefore a derivative discontinuity (DD) contribution to the optical gap that should not be confused with the conventional ground-state DD [27–30],

$$\Delta_{xc} = \omega_g - (\varepsilon_L - \varepsilon_H), \quad (27)$$

where the fundamental gap is expressed in terms of $N - 1$, N , and $N + 1$ *ground-state* energies as follows:

$$\omega_g = E_0(N - 1) + E_0(N + 1) - 2E_0(N). \quad (28)$$

For simplicity, we will also refer to the weight-dependent quantity Δ_{xc}^w [see Eq. (25)] as DD.

Returning to the decomposition in Eq. (23), the xc contribution is usually split as follows:

$$E_{xc}^w[n] = E_x^w[n] + E_c^w[n], \quad (29)$$

where

$$E_x^w[n] = \text{Tr}[\hat{\Gamma}_s^w[n] \hat{W}_{ee}] - E_H[n] \quad (30)$$

is the exact ensemble exchange energy functional and $\hat{\Gamma}_s^w[n]$ is the noninteracting ensemble density matrix operator with density n [see Eq. (14)]. Consequently, according to Eqs. (8), (13), and (14), the ensemble correlation energy equals

$$E_c^w[n] = \text{Tr}[\hat{\Gamma}^w[n](\hat{T} + \hat{W}_{ee})] - \text{Tr}[\hat{\Gamma}_s^w[n](\hat{T} + \hat{W}_{ee})] < 0. \quad (31)$$

B. Generalized adiabatic connection for ensembles

In order to construct the ensemble xc functional $E_{xc}^w[n]$ from the ground-state one ($w = 0$), Franck and Fromager [25] have derived a generalized adiabatic connection for ensembles (GACE) where an integration over both the interaction strength parameter λ ($0 \leq \lambda \leq 1$) and an ensemble weight ξ in the range $0 \leq \xi \leq w$ is performed. The major difference between conventional ACs [31–35] and the GACE is that, along a GACE path, the ensemble density is held constant and equal to n when both λ and ξ vary. Consequently, the integration over λ can be performed in the ground state while the deviation of the ensemble xc energy from the ground-state one is obtained when varying ξ only. Formally, the GACE can be summarized as follows. Let us consider the Schrödinger

$$\left(\hat{T} + \hat{W}_{ee} + \int d\mathbf{r} v^\xi[n](\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) \right) |\Psi_i^\xi[n]\rangle = E_i^\xi[n] |\Psi_i^\xi[n]\rangle \quad (32)$$

and KS

$$\left(\hat{T} + \int d\mathbf{r} v^{KS,\xi}[n](\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) \right) |\Phi_i^{KS,\xi}[n]\rangle = \mathcal{E}_i^{KS,\xi}[n] |\Phi_i^{KS,\xi}[n]\rangle \quad (33)$$

equations where $i = 0, 1$. The potentials $v^\xi[n](\mathbf{r})$ and $v^{KS,\xi}[n](\mathbf{r})$ are adjusted so that the GACE density constraint is fulfilled,

$$n_{\hat{\Gamma}_s^\xi[n]}(\mathbf{r}) = n_{\hat{\Gamma}_s^\xi[n]}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}), \quad 0 \leq \xi \leq w, \quad (34)$$

where

$$\hat{\Gamma}_s^\xi[n] = (1 - \xi) |\Psi_0^\xi[n]\rangle \langle \Psi_0^\xi[n]| + \xi |\Psi_1^\xi[n]\rangle \langle \Psi_1^\xi[n]| \quad (35)$$

and

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma}_s^\xi[n] & = (1 - \xi) |\Phi_0^{KS,\xi}[n]\rangle \langle \Phi_0^{KS,\xi}[n]| \\ & + \xi |\Phi_1^{KS,\xi}[n]\rangle \langle \Phi_1^{KS,\xi}[n]|. \end{aligned} \quad (36)$$

According to Eqs. (13) and (23), the ensemble xc energy can be expressed as

$$\begin{aligned} E_{xc}^w[n] &= E_{xc}[n] + \int_0^w d\xi \frac{\partial E_{xc}^\xi[n]}{\partial \xi} \\ &= E_{xc}[n] + \int_0^w d\xi \left(\frac{\partial F^\xi[n]}{\partial \xi} - \frac{\partial T_s^\xi[n]}{\partial \xi} \right), \end{aligned} \quad (37)$$

where $E_{xc}[n]$ is the ground-state xc functional. Since $v^\xi[n]$ and $v^{\text{KS},\xi}[n]$ are the maximizing (and therefore stationary) potentials in the Legendre-Fenchel transforms of Eqs. (11) and (15) when $w = \xi$, respectively, we finally obtain

$$E_{xc}^w[n] = E_{xc}[n] + \int_0^w d\xi \Delta_{xc}^\xi[n], \quad (38)$$

where the GACE integrand is simply equal to the difference in excitation energy between the interacting and noninteracting electronic systems whose ensemble density with weight ξ is equal to n :

$$\Delta_{xc}^\xi[n] = (E_1^\xi[n] - E_0^\xi[n]) - (\mathcal{E}_1^{\text{KS},\xi}[n] - \mathcal{E}_0^{\text{KS},\xi}[n]). \quad (39)$$

Note that, when the density n equals the physical ensemble density n^w [see Eq. (12)] and $\xi = w$, the GACE integrand equals the xc DD Δ_{xc}^w introduced in Eq. (25).

An open and critical question is whether the GACE can actually be constructed for all weights ξ in $0 \leq \xi \leq w$ and densities of interest. In other words, does the GACE density constraint lead to interacting and/or noninteracting v -representability problems? So far, the GACE has been constructed only for the simple hydrogen molecule in a minimal basis and near the dissociation limit [25], which basically corresponds to the strongly correlated symmetric Hubbard dimer. In the following, we extend this work to the nontrivial asymmetric Hubbard dimer. An important feature of such a model is that, in contrast to the symmetric case, the density (which is simply a collection of two site occupations) can vary, thus allowing for the construction of density functionals [19,20].

III. ASYMMETRIC HUBBARD DIMER

In the spirit of recent works by Carrascal *et al.* [19] as well as Senjean *et al.* [36], we propose to apply eDFT to the asymmetric two-electron Hubbard dimer. The corresponding model Hamiltonian is decomposed as follows:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}} + \hat{U} + v_0 \hat{n}_0 + v_1 \hat{n}_1, \quad (40)$$

where the two sites are labeled as 0 and 1, and $\hat{\mathcal{T}} = -t \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (\hat{a}_{0\sigma}^\dagger \hat{a}_{1\sigma} + \hat{a}_{1\sigma}^\dagger \hat{a}_{0\sigma})$ is the hopping operator ($t > 0$) which plays the role of the kinetic energy operator. The two-electron repulsion becomes an on-site repulsion,

$$\hat{U} = U \sum_{i=0}^1 \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (41)$$

where $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma}$ is the spin-occupation operator. The last two contributions on the right-hand side of Eq. (40) play the role of the local nuclear potential. In this context, the density operator is $\hat{n}_i = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \hat{n}_{i\sigma}$. For convenience, we will assume

that

$$v_0 + v_1 = 0. \quad (42)$$

Note that the latter condition is fulfilled by any potential once it has been shifted by $-(v_0 + v_1)/2$. Therefore the final expression for the Hamiltonian is

$$\hat{\mathcal{H}}(\Delta v) = \hat{\mathcal{T}} + \hat{U} + \frac{\Delta v}{2} (\hat{n}_1 - \hat{n}_0), \quad (43)$$

where

$$\Delta v = v_1 - v_0. \quad (44)$$

In this work, we will consider the singlet two-electron ground and first excited states for which analytical solutions exist (see Refs. [19,20] and Appendix). Note that, in order to yield the first singlet transition, the minimization in the GOK variational principle [see Eq. (1)] can be restricted to singlet wave functions, since singlet and triplet states are not coupled. Consequently, eDFT can be formulated for singlet ensembles only. Obviously, in He for example, singlet eDFT would not describe the lowest transition $1^1S \rightarrow 2^3S$. In the following, the first singlet excited state (which is the excited state studied in this work) will be referred to as the “first excited state” for simplicity.

For convenience, the occupation of site 0 is denoted $n_0 = n$ and we have $n_1 = 2 - n$ since the number of electrons is held constant and equal to 2. Therefore, in this simple system, the density is given by a single number n that can vary from 0 to 2. Consequently, in this context, DFT becomes a site-occupation functional theory [37–40] and the various functionals introduced previously will now be functions of n . The ensemble LL functional in Eq. (8) becomes

$$F^w(n) = \min_{\hat{\gamma}^w \rightarrow n} \{ \text{Tr}[\hat{\gamma}^w (\hat{\mathcal{T}} + \hat{U})] \}, \quad (45)$$

where the density constraint reads $\text{Tr}[\hat{\gamma}^w \hat{n}_0] = n$. By analogy with Eq. (11) and using $n_1 - n_0 = 2(1 - n)$, we obtain the following Legendre-Fenchel transform expression,

$$F^w(n) = \sup_{\Delta v} \{ (1 - w) E_0(\Delta v) + w E_1(\Delta v) + \Delta v \times (n - 1) \}, \quad (46)$$

where $E_0(\Delta v)$ and $E_1(\Delta v)$ are the ground- and first-excited-state energies of $\hat{\mathcal{H}}(\Delta v)$. Note that, even though analytical expressions exist for the energies, $F^w(n)$ has no simple expression in terms of the density n . Nevertheless, as readily seen in Eq. (46), it can be computed exactly by performing so-called Lieb maximizations. Note that an accurate parametrization has been provided by Carrascal *et al.* [19] for the ground-state LL functional ($w = 0$).

Similarly, the ensemble noninteracting kinetic energy in Eq. (15) becomes

$$T_s^w(n) = \sup_{\Delta v} \{ (1 - w) \mathcal{E}_0^{\text{KS}}(\Delta v) + w \mathcal{E}_1^{\text{KS}}(\Delta v) + \Delta v \times (n - 1) \}, \quad (47)$$

where $\mathcal{E}_0^{\text{KS}}(\Delta v)$ and $\mathcal{E}_1^{\text{KS}}(\Delta v)$ are the ground- and first-excited-state energies of the KS Hamiltonian:

$$\hat{\mathcal{H}}^{\text{KS}}(\Delta v) = \hat{\mathcal{T}} + \frac{\Delta v}{2} (\hat{n}_1 - \hat{n}_0). \quad (48)$$

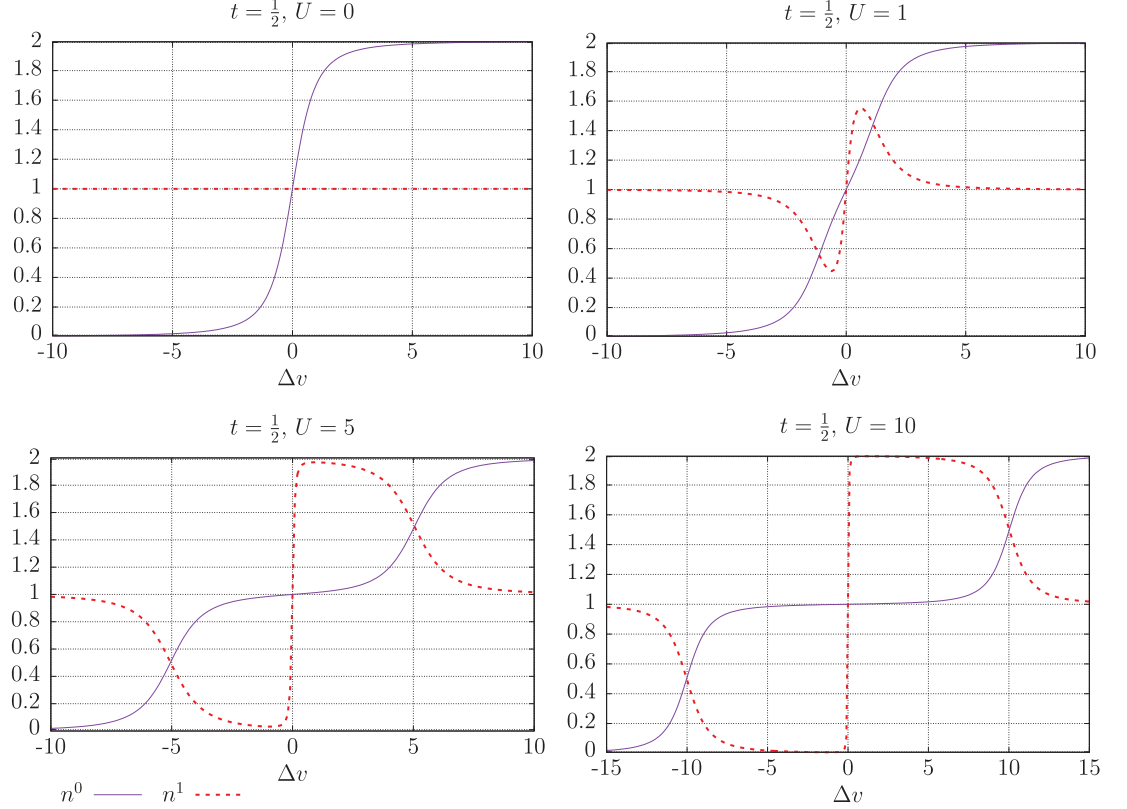


FIG. 1. Variation of the ground- n^0 and first-excited-state n^1 densities with the local potential Δv in the Hubbard dimer for various U values.

From the simple analytical expressions for the HOMO and LUMO energies,

$$\varepsilon_H(\Delta v) = -\sqrt{t^2 + (\Delta v)^2/4} \quad (49)$$

and

$$\varepsilon_L(\Delta v) = -\varepsilon_H(\Delta v), \quad (50)$$

it comes that

$$\varepsilon_0^{\text{KS}}(\Delta v) = -2\sqrt{t^2 + (\Delta v)^2/4} \quad (51)$$

and

$$\varepsilon_1^{\text{KS}}(\Delta v) = 0. \quad (52)$$

According to the Hellmann-Feynman theorem, combining Eqs. (48) and (52) leads to

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}_1^{\text{KS}}(\Delta v)}{\partial \Delta v} &= \frac{1}{2} \langle \Phi_1^{\text{KS}}(\Delta v) | \hat{n}_1 - \hat{n}_0 | \Phi_1^{\text{KS}}(\Delta v) \rangle \\ &= 1 - \langle \Phi_1^{\text{KS}}(\Delta v) | \hat{n}_0 | \Phi_1^{\text{KS}}(\Delta v) \rangle = 0, \end{aligned} \quad (53)$$

where $\Phi_1^{\text{KS}}(\Delta v)$ is the first singlet (two-electron) excited state of $\hat{\mathcal{H}}^{\text{KS}}(\Delta v)$. Therefore the density (i.e., the occupation of site 0) in the noninteracting first excited state is equal to 1 for any t and Δv values, as illustrated in the top left-hand panel of Fig. 1. Consequently, a density n will be ensemble noninteracting

representable in this context if it can be written as $n = (1 - w)n^0 + w$ where the noninteracting ground-state density n^0 varies in the range $0 \leq n^0 \leq 2$ (see the top left-hand panel of Fig. 1), thus leading to the noninteracting representability condition

$$w \leq n \leq 2 - w, \quad (54)$$

or, equivalently,

$$|n - 1| \leq 1 - w. \quad (55)$$

For such densities, the maximizing KS potential in Eq. (47) equals

$$\Delta v^{\text{KS},w}(n) = \frac{2(n-1)t}{\sqrt{(1-w)^2 - (1-n)^2}}, \quad (56)$$

and, consequently, the ensemble noninteracting kinetic energy functional can be expressed analytically as follows:

$$T_s^w(n) = -2t\sqrt{(1-w)^2 - (1-n)^2}. \quad (57)$$

The ensemble correlation energy, which is the key quantity studied in this work, is defined as follows:

$$E_c^w(n) = F^w(n) - T_s^w(n) - E_H(n) - E_x^w(n), \quad (58)$$

where the Hartree energy equals [20]

$$E_H(n) = \frac{U}{2}(n_0^2 + n_1^2) = U(1 + (1-n)^2). \quad (59)$$

Note that the latter expression is simply obtained from the conventional one in Eq. (24) by substituting a Dirac-delta interaction with strength U for the regular two-electron repulsion,

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rightarrow U\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (60)$$

and by summing over sites rather than integrating over the (continuous) real space. The exact ensemble exchange energy in Eq. (30) becomes in this context

$$E_x^w(n) = (1-w)\langle\Phi_0^{\text{KS},w}(n)|\hat{U}|\Phi_0^{\text{KS},w}(n)\rangle + w\langle\Phi_1^{\text{KS},w}(n)|\hat{U}|\Phi_1^{\text{KS},w}(n)\rangle - E_H(n), \quad (61)$$

thus leading, according to the Appendix, to the analytical expression

$$E_x^w(n) = \frac{U}{2}\left[1+w - \frac{(3w-1)(1-n)^2}{(1-w)^2}\right] - E_H(n), \\ = E_x^{w=0}(n) + \frac{Uw}{2}\left[1 - \frac{(1-n)^2(1+w)}{(1-w)^2}\right], \quad (62)$$

where

$$E_x^{w=0}(n) = -E_H(n)/2 \quad (63)$$

is the ground-state exchange energy for two unpolarized electrons. Note that the exchange contribution to the GACE integrand [see Eq. (38)] will therefore have a simple analytical expression,

$$\Delta_x^w(n) = \frac{\partial E_x^w(n)}{\partial w} = \frac{U}{2}\left[1 - \frac{(1-n)^2(1+3w)}{(1-w)^3}\right]. \quad (64)$$

Finally, the maximizing potential $\Delta v^w(n)$ in Eq. (46) which reproduces the ensemble density n fulfills, according to the inverse Legendre–Fenchel transform,

$$(1-w)E_0(\Delta v^w(n)) + wE_1(\Delta v^w(n)) \\ = \min_v\{F^w(v) - \Delta v^w(n) \times (v-1)\}, \quad (65)$$

where the minimizing density is n . Therefore

$$\Delta v^w(n) = \frac{\partial F^w(n)}{\partial n}, \quad (66)$$

and, since [see Eqs. (56) and (57)]

$$\Delta v^{\text{KS},w}(n) = \partial T_s^w(n)/\partial n, \quad (67)$$

the ensemble Hartree- x c potential reads

$$\Delta v_{Hxc}^w(n) = \Delta v^{\text{KS},w}(n) - \Delta v^w(n) \\ = -\frac{\partial E_{Hxc}^w(n)}{\partial n}. \quad (68)$$

As a result, the ensemble correlation potential can be calculated exactly as follows:

$$\Delta v_c^w(n) = \Delta v^{\text{KS},w}(n) - \Delta v^w(n) - \Delta v_H(n) - \Delta v_x^w(n), \quad (69)$$

where all contributions but $\Delta v^w(n)$ have an analytical expression. The Hartree potential equals $\Delta v_H(n) = -\partial E_H(n)/\partial n = 2U(1-n)$ and, according to Eq. (62), the ensemble exchange potential reads

$$\Delta v_x^w(n) = -\frac{\partial E_x^w(n)}{\partial n} = U(n-1)\left[1 + \frac{w(1+w)}{(1-w)^2}\right] \\ = \Delta v_x^{w=0}(n)\left[1 + \frac{w(1+w)}{(1-w)^2}\right]. \quad (70)$$

Note the unexpected minus sign on the right-hand side of Eq. (68). It originates from the definition of the potential difference [see Eq. (44)] and the choice of $n_0 = n$ (occupation of site 0) as variable, the occupation of site 1 being $n_1 = 2-n$. Therefore $E_{Hxc}^w(n)$ can be rewritten as $E_{Hxc}^w[n, 2-n]$ and

$$\Delta v_{Hxc}^w(n) \\ = \frac{\partial E_{Hxc}^w[n_0, n_1]}{\partial n_1}\Big|_{n_0=n, n_1=2-n} - \frac{\partial E_{Hxc}^w[n_0, n_1]}{\partial n_0}\Big|_{n_0=n, n_1=2-n} \\ = -\frac{\partial E_{Hxc}^w[n, 2-n]}{\partial n} = -\frac{\partial E_{Hxc}^w(n)}{\partial n}. \quad (71)$$

Note finally that, as readily seen in Eq. (70), the ensemble x potential can be expressed in terms of the ground-state x potential ($w=0$) and the ensemble weight. This simple relation, which is transferable to *ab initio* Hamiltonians, could be used for developing “true” approximate weight-dependent density-functional x potentials.

IV. EXACT RESULTS

A. Interacting ensemble density and derivative discontinuity

In the rest of the paper, the hopping parameter is set to $t = 1/2$. For clarity, we shall refer to the local potential in the physical (fully-interacting) Hubbard Hamiltonian as Δv_{ext} . This potential is the analog of the nuclear-electron attraction potential in the *ab initio* Hamiltonian. The corresponding ensemble density is the weighted sum of the ground- $n_{\Delta v_{\text{ext}}}^0$ and excited-state $n_{\Delta v_{\text{ext}}}^1$ occupations of site 0,

$$n^w = (1-w)n_{\Delta v_{\text{ext}}}^0 + wn_{\Delta v_{\text{ext}}}^1, \quad (72)$$

where, according to the Hellmann–Feynman theorem,

$$n_{\Delta v_{\text{ext}}}^i = 1 - \frac{\partial E_i(\Delta v)}{\partial \Delta v}\Big|_{\Delta v_{\text{ext}}}. \quad (73)$$

Note that the first-order derivative of the energies with respect to Δv can be simply expressed in terms of the energies [see Eq. (A9)] and that, for a fixed Δv_{ext} value, the ensemble density varies linearly with w . Ground- and excited-state densities are shown in Fig. 1. For an arbitrary potential value $\Delta v_{\text{ext}} = \Delta v$, in the weakly correlated regime ($0 < U \ll \Delta v$), site occupations are close to 2 or 0 in the ground state and they become equal to 1 in the first excited state. Therefore, in this case, the model describes a charge transfer excitation. On the other hand, in the strongly correlated regime ($U \gg \Delta v$), the ground-state

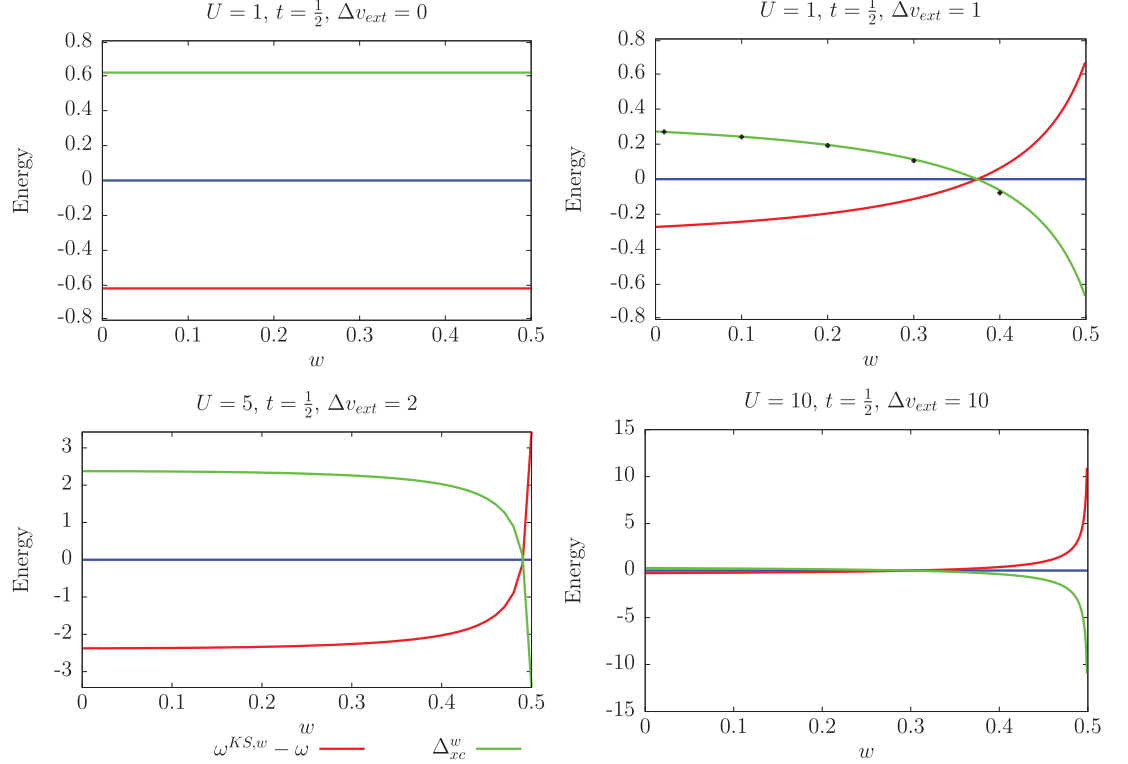


FIG. 2. Derivative discontinuity obtained for the Hubbard dimer with different Δv_{ext} and U values. Results obtained by numerical differentiation are shown for $\Delta v_{\text{ext}} = 1$ and $U = 1$ (see the black dots on the right-hand top panel). See text for further details.

density will be close to 1 (symmetric case). When U is large, small changes in Δv around $\Delta v = 0$ cause large changes in the excited-state density. As clearly seen from the Hamiltonian expression in Eq. (43), when $U \rightarrow +\infty$, site 0 “gains” an electron when the lowest (singlet) transition occurs if $\Delta v \rightarrow 0^+$ whereas, if $\Delta v \rightarrow 0^-$, it “loses” an electron. This explains why the excited-state density curves approach a discontinuous limit at $\Delta v = 0$ when $U \rightarrow +\infty$. Let us stress that, for large but finite U values, the latter density will vary rapidly and continuously from 0 to 2 in the vicinity of $\Delta v = 0$, while the ground-state density remains close to 1. This observation will enable us to interpret the GACE integrand in the following.

Turning to the calculation of the DD [see Eq. (25)], the latter can be obtained in two ways, either by taking the difference between the physical $\omega = E_1(\Delta v_{\text{ext}}) - E_0(\Delta v_{\text{ext}})$ and KS

$$\omega^{\text{KS},w} = \varepsilon_L(\Delta v^{\text{KS},w}(n^w)) - \varepsilon_H(\Delta v^{\text{KS},w}(n^w)) \quad (74)$$

excitation energies, which gives

$$\Delta_{xc}^w = \omega - \omega^{\text{KS},w}, \quad (75)$$

or by differentiation,

$$\Delta_{xc}^w = \left. \frac{\partial E_{xc}^\xi(n^w)}{\partial \xi} \right|_{\xi=w}. \quad (76)$$

In the former case, we obtain from Eqs. (49), (50), and (56) the analytical expression

$$\Delta_{xc}^w = E_1(\Delta v_{\text{ext}}) - E_0(\Delta v_{\text{ext}}) - \frac{2t(1-w)}{\sqrt{(1-w)^2 - (1-n^w)^2}}. \quad (77)$$

Regarding Eq. (76), the ξ -dependent ensemble xc energy $E_{xc}^\xi(n^w)$ must be determined numerically by means of a Legendre-Fenchel transform calculation [see Eqs. (46) and (58)] and its derivative at $\xi = w$ is then obtained by finite difference. As illustrated in the right-hand top panel of Fig. 2, the two expressions are indeed equivalent. In the symmetric Hubbard dimer ($\Delta v_{\text{ext}} = 0$), it is clear from Eq. (77) that the DD is weight-independent, since $n^w = 1$, and it is equal to $[U - 4t + \sqrt{U^2 + 16t^2}]/2$. In this particular case, the ground and first-excited states actually belong to different symmetries. In the asymmetric case, various patterns are obtained (see Fig. 2). Interestingly, the “fish picture” obtained by Yang *et al.* [16] for the helium atom is qualitatively reproduced by the Hubbard dimer model when $\Delta v_{\text{ext}} = U = 1$, except in the small- w region where a sharp change in the DD (with positive slope) is observed for the helium atom. This feature does not occur in the two-site model. From the analytical expression,

$$\frac{\partial \Delta_{xc}^w}{\partial w} = \frac{2t(1-n^w)(n^1-1)}{[(1-w)^2 - (1-n^w)^2]^{3/2}}, \quad (78)$$

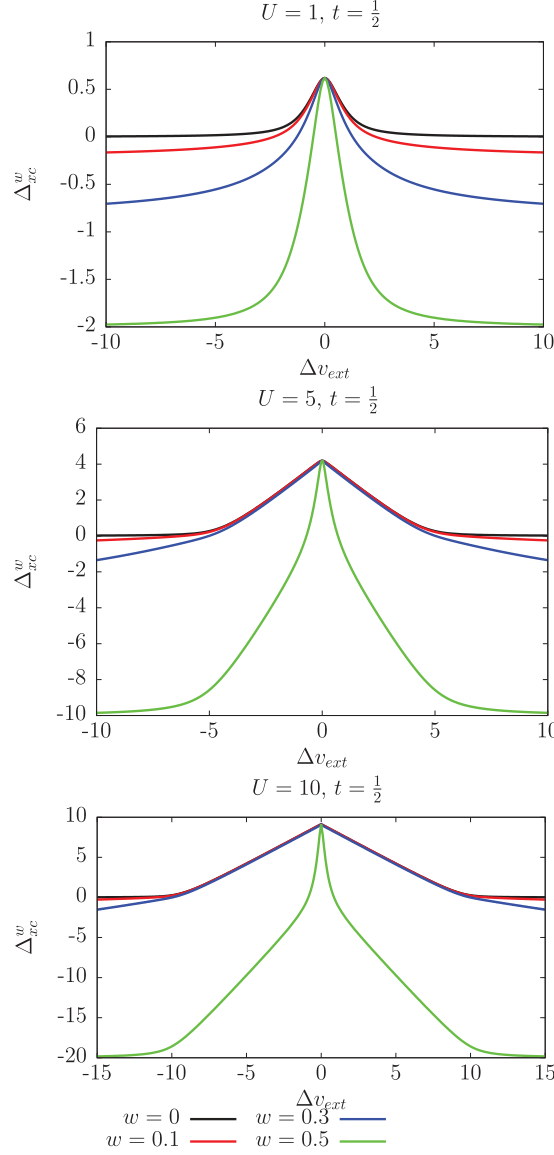


FIG. 3. Derivative discontinuity plotted as a function of Δv_{ext} for various w and U values.

and Fig. 1, it becomes clear that, in the Hubbard dimer, the DD will systematically decrease with w . Variations in Δv_{ext} and U for various weights are shown in Figs. 3 and 4, respectively. When $\Delta v_{\text{ext}} \gg U$, n^w is close to $2-w$ (according to Fig. 1) and, since the on-site repulsion becomes a perturbation, the DD can be well reproduced by the exchange-only contribution. Thus, according to Eq. (64), we obtain

$$\Delta_{xc}^w \rightarrow \Delta_x^w(n^w) \approx -\frac{2Uw}{(1-w)}. \quad (79)$$

As readily seen in Eq. (79), the DD is close to zero for small weights and, when $w = 1/2$, it equals $-2U$, which is in agreement with both Figs. 3 and 4. On the other hand, when $t \ll \Delta v_{\text{ext}} \ll U$, the physical energies are expanded as follows, according to Eq. (A1),

$$E_0(\Delta v_{\text{ext}})/U = \frac{4}{(\Delta v_{\text{ext}}/U)^2 - 1} (t/U)^2 + \mathcal{O}((t/U)^3),$$

$$E_1(\Delta v_{\text{ext}})/U = 1 - (\Delta v_{\text{ext}}/U) + \frac{2}{1 - (\Delta v_{\text{ext}}/U)} (t/U)^2 + \mathcal{O}((t/U)^3), \quad (80)$$

thus leading to the following expansions for the derivatives:

$$\frac{\partial E_0(\Delta v_{\text{ext}})}{\partial \Delta v_{\text{ext}}} = -\frac{8(\Delta v_{\text{ext}}/U)}{[(\Delta v_{\text{ext}}/U)^2 - 1]^2} (t/U)^2 + \mathcal{O}((t/U)^3),$$

$$\frac{\partial E_1(\Delta v_{\text{ext}})}{\partial \Delta v_{\text{ext}}} = -1 + \frac{2}{[1 - (\Delta v_{\text{ext}}/U)]^2} (t/U)^2 + \mathcal{O}((t/U)^3), \quad (81)$$

and, according to Eqs. (72) and (73), to the following expansion for the ensemble density:

$$n^w = 1 + w + \frac{2(t/U)^2}{[1 - (\Delta v_{\text{ext}}/U)]^2} \left[\frac{4(1-w)(\Delta v_{\text{ext}}/U)}{[1 + (\Delta v_{\text{ext}}/U)]^2} - w \right] + \mathcal{O}((t/U)^3). \quad (82)$$

As readily seen in Eq. (82), the ensemble density is close to 1 in the small- w region. Consequently, according to Eqs. (77) and (80), the DD varies as $U - \Delta v_{\text{ext}}$, which is in agreement with the $U = 10$ panel of Fig. 3 and the $\Delta v_{\text{ext}} = 10$ panel of Fig. 4. On the other hand, when $w = 1/2$, it comes from Eq. (82),

$$\frac{1}{4} - (1 - n^{w=1/2})^2 = \frac{(t/U)^2}{[1 + (\Delta v_{\text{ext}}/U)]^2} + \mathcal{O}((t/U)^3), \quad (83)$$

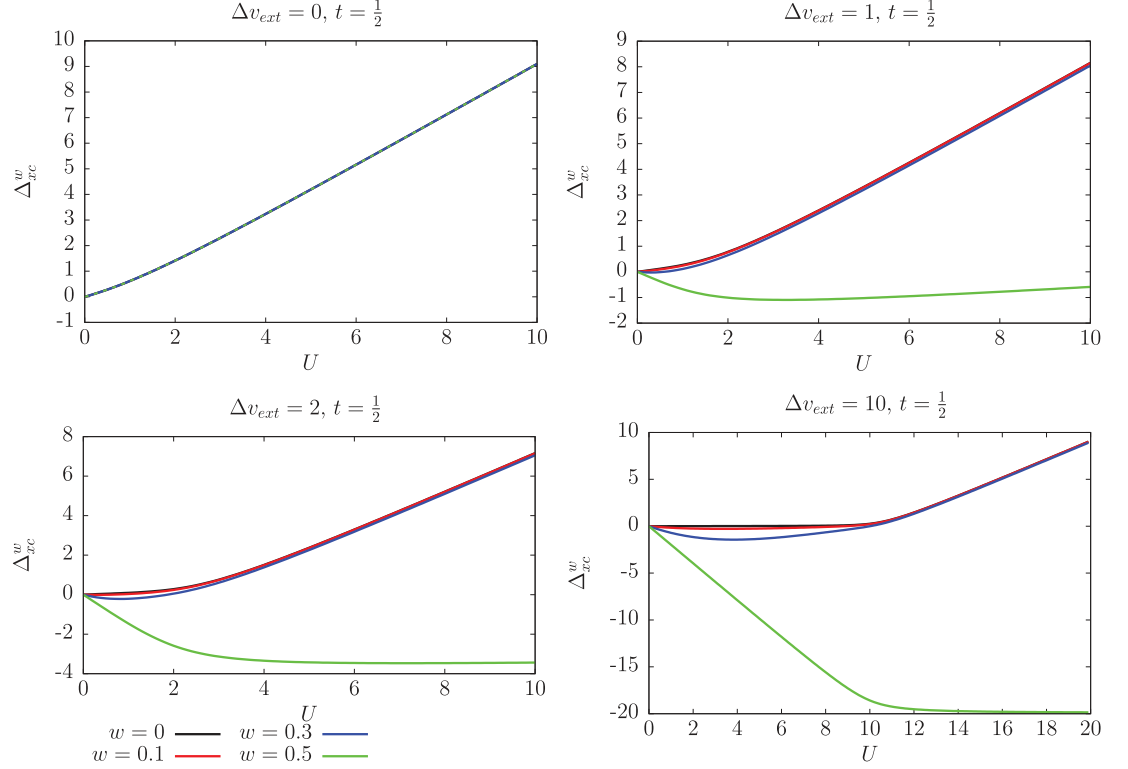
thus leading to the following expansion for the equiensemble DD,

$$\Delta_{xc}^{w=1/2}/U = -2(\Delta v_{\text{ext}}/U) + \mathcal{O}(t/U). \quad (84)$$

The latter expansion matches the behavior observed in the $U = 5$ and $U = 10$ panels of Fig. 3 as well as $\Delta v_{\text{ext}} = 2$ and $\Delta v_{\text{ext}} = 10$ panels of Fig. 4, when $t \ll \Delta v_{\text{ext}} \ll U$. Note finally that, in the $U = 10$ panel of Fig. 3, the equiensemble DD is highly sensitive to changes in Δv_{ext} around $\Delta v_{\text{ext}} = 0$ when $U \gg t$. In the latter case, the ground-state density remains close to 1 (symmetric dimer), as shown in Fig. 1, and the DD becomes

$$\Delta_{xc}^w \rightarrow \frac{1}{2} [U + \sqrt{U^2 + 16t^2}] - \frac{2t(1-w)}{\sqrt{1 - 2w + n_{\Delta v_{\text{ext}}}^1 (2 - n_{\Delta v_{\text{ext}}}^1) w^2}}, \quad (85)$$

which is almost constant in the small- w region. When $w = 1/2$, the second term on the right-hand side of Eq. (85) becomes $-2t/\sqrt{n_{\Delta v_{\text{ext}}}^1 (2 - n_{\Delta v_{\text{ext}}}^1)}$, which decreases rapidly with Δv_{ext} as the excited-state density approaches (also rapidly) 2.


 FIG. 4. Derivative discontinuity plotted as a function of U for various w and Δv_{ext} values.

Let us finally focus on the weight w_{xc} for which the DD vanishes:

$$\Delta_{xc}^{w_{xc}} = \left. \frac{\partial E_{xc}^w(n^{w_{xc}})}{\partial w} \right|_{w=w_{xc}} = 0. \quad (86)$$

For that particular weight, which should of course be used in both KS and physical systems, the (weight-dependent) KS HOMO-LUMO gap is equal to the exact physical (weight-independent) excitation energy, which is remarkable. Note that w_{xc} , if it exists, would be fully determined, in practice, from the “universal” ensemble xc functional. Indeed, for a given local potential Δv_{ext} , the ensemble density n^w [see Eq. (72)] can be obtained by solving two self-consistent KS equations. One with $w = 0$ (which gives the ground-state density $n_{\Delta v_{\text{ext}}}^0$) and a second one with $w = 1/2$. In the latter case,

$$n^{w=1/2} = (n_{\Delta v_{\text{ext}}}^0 + n_{\Delta v_{\text{ext}}}^1) / 2, \quad (87)$$

thus leading to $n_{\Delta v_{\text{ext}}}^1 = 2n^{w=1/2} - n_{\Delta v_{\text{ext}}}^0$. The value of w_{xc} would then be obtained from Eq. (86). Solving the ensemble KS equations with the weight w_{xc} would lead to a KS gap which is, in this particular case, the physical optical one. Note that, even though the DD equals zero in this case, it is necessary to know the weight dependence of the ensemble xc functional in order to determine w_{xc} . Despite the simplicity of the Hubbard dimer model, $E_{xc}^w(n)$ cannot (like in the ground-state case [19]) be expressed analytically in terms of n and w . The exact value of w_{xc} has been simply determined from Eq. (77),

where the exact physical excitation energy ω is known, thus leading to the second-order polynomial equation,

$$\begin{aligned} w_{xc}^2 [\omega^2 - \omega^2 (n_{\Delta v_{\text{ext}}}^1 - n_{\Delta v_{\text{ext}}}^0)^2 - 4t^2] \\ + 2w_{xc} [\omega^2 (n_{\Delta v_{\text{ext}}}^0 - n_{\Delta v_{\text{ext}}}^1) (n_{\Delta v_{\text{ext}}}^0 - 1) - \omega^2 + 4t^2] \\ + \omega^2 n_{\Delta v_{\text{ext}}}^0 (2 - n_{\Delta v_{\text{ext}}}^0) - 4t^2 = 0. \end{aligned} \quad (88)$$

Physical solutions should be in the range $0 \leq w_{xc} \leq 1/2$. Results are shown in Fig. 5. In the symmetric Hubbard dimer, the solution becomes $w_{xc} = 1$, which is unphysical. This is in agreement with the fact that, in this case, the DD is constant and strictly positive. This is also the reason why no physical values are obtained for w_{xc} in the vicinity of $\Delta v_{\text{ext}} = 0$. Note finally that w_{xc} is quite sensitive to changes in Δv_{ext} around $\Delta v_{\text{ext}} = U$ in both weak and strong correlation regimes. This indicates that w_{xc} strongly depends on the system under study.

B. Construction and analysis of the GACE

The general GACE integrand expression in Eq. (39) can, in the case of the Hubbard dimer, be simplified as follows:

$$\begin{aligned} \Delta_{xc}^\xi(n) = E_1(\Delta v^\xi(n)) - E_0(\Delta v^\xi(n)) \\ - \frac{2t(1-\xi)}{\sqrt{(1-\xi)^2 - (1-n)^2}}, \end{aligned} \quad (89)$$

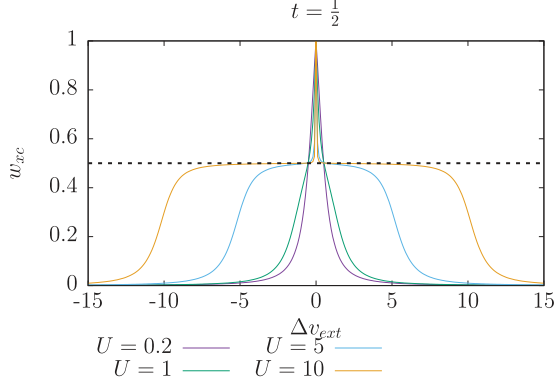


FIG. 5. Solution of Eq. (88) plotted with respect to the potential Δv_{ext} for different U values. Physical values should be lower than $1/2$ (i.e., below the dashed line).

where the local potential $\Delta v_{xc}^{\xi}(n)$ can be computed exactly by means of the Legendre–Fenchel transform in Eq. (46). Results are shown in Fig. 6. Note that, for a fixed density n , the noninteracting v -representability condition for an ensemble weight ξ [see Eq. (54)] reads

$$0 \leq \xi \leq 1 - |n - 1|. \quad (90)$$

In the symmetric case ($n = 1$), the weight-independent value $[U - 4t + \sqrt{U^2 + 16t^2}]/2$ is recovered. In the weakly correlated regime ($U = 0.2$), the analytical exact exchange expression for the GACE integrand [see Eq. (64)] reproduces very well the total xc one, as expected. When $0 \leq n \leq 0.5$, the integrand at $\xi = n$ is therefore well approximated by $\Delta_{xc}^{\xi=n}(n) = 2Un/(n-1)$. Note also that, away from the symmetric case, the exchange integrand curve crosses over the xc one so that, after integration over the ensemble weight, the ensemble correlation energy remains negligible. In other words, integrals of the exchange and xc integrands are expected to be very similar (i.e., second order in U), which explains why the curves have to cross when, in the large- ξ region, the two integrands differ substantially.

Let us now focus on the stronger correlation regimes. For the large $U = 5$ and $U = 10$ values, we can see plateaus for the considered $n = 0.6$ and 0.8 densities in the range $1 - n \leq \xi \leq 1/2$, thus leading to discontinuities in the GACE integrand when $U/t \rightarrow +\infty$. As readily seen in Eq. (89), these discontinuities are induced by the ξ -dependent fully interacting excitation energy (first term on the right-hand side). As illustrated in Fig. 1, when U is large, the density of the ground state is close to 1 in the vicinity of the symmetric potential ($\Delta v = 0$) while the density of the excited state is highly sensitive to small changes in the potential. The reason is that, in the $U/t \rightarrow +\infty$ limit, states with a doubly-occupied site are degenerate (with energy U) when $\Delta v = 0$. The degeneracy is lifted when Δv is not strictly zero. For finite but large U/t values, the first-excited state density will vary continuously and rapidly from 0 to 2 in the vicinity of $\Delta v = 0$. Therefore, within the GACE, the fully interacting ensemble density reads $n = (1 - \xi) + \xi n^{1,\xi}$ with the condition

$0 \leq n^{1,\xi} \leq 2$, thus leading to

$$n^{1,\xi} = 1 + \frac{n-1}{\xi}, \quad (91)$$

and $|1 - n| \leq \xi \leq 1/2$. The latter range describes exactly the plateaus observed in the $U = 10$ panel of Fig. 6. In this case, the GACE potential in the physical system is almost symmetric, thus leading to the following approximate value for the plateau:

$$\Delta_{xc}^{\xi}(n) \approx \frac{1}{2}(U + \sqrt{U^2 + 16t^2}) - \frac{2t(1 - \xi)}{\sqrt{(1 - \xi)^2 - (1 - n)^2}}. \quad (92)$$

This expression will be used in the following section for analyzing the ensemble xc energy and potential. Note that the ξ -dependent part of the integrand [second term on the right-hand side of Eq. (92)] decreases with ξ over the range $(1 - n) \leq \xi \leq 1/2$ with $1/2 \leq n \leq 1$, as clearly seen in the $U = 5$ and $U = 10$ panels of Fig. 6. The ξ dependence disappears as U/t increases.

We also see in Fig. 6 that, outside the plateaus, the GACE integrand becomes relatively small as U increases. This can be interpreted as follows. In the $U/t \rightarrow +\infty$ limit, when $\Delta v = \pm U$, the ground (with singly occupied sites) and first-excited (with a doubly occupied site) states become degenerate with energy 0. If we consider, for example, an infinitesimal positive deviation from $-U$ in the potential, sites will be singly occupied in the ground state and site 0 will be empty in the first excited state. It would be the opposite if the deviation were negative, thus leading to discontinuities in the ground- and excited-state densities at $\Delta v = \pm U$, as expected from the $U = 10$ panel of Fig. 1. For large but finite U/t values, the ground-state density will vary continuously from 0 to 1 around $\Delta v = -U$ while the first-excited-state density varies from 1 to 0. The first excitation is a charge transfer. It means that, in this case, the fully-interacting ensemble density with weight ξ can be written as $n = (1 - \xi)n^{0,\xi} + \xi n^{1,\xi}$ with $n^{0,\xi} + n^{1,\xi} = 1$, thus leading to

$$n^{0,\xi} - 1 = \frac{n - 1 + \xi}{1 - 2\xi}. \quad (93)$$

Therefore, for a given density n , the condition $0 \leq n^{0,\xi} \leq 1$ can be rewritten as $\xi \leq 1 - n$ in addition to the noninteracting v -representability condition in Eq. (90). Note that, around $\Delta v = U$, this condition becomes $0 \leq \xi \leq n - 1$. In summary, for a fixed density n , the range of ensemble weights $0 \leq \xi \leq |1 - n|$ can be described in the vicinity of $\Delta v = \pm U$. This range corresponds to situations where no plateau is observed in the GACE integrand. Since, according to Eq. (A1), the ground- and first-excited-state energies at $\Delta v = \pm U$ can be expanded as follows:

$$\begin{aligned} E_0(\pm U)/U &= -\sqrt{2}t/U + \mathcal{O}(t^2/U^2), \\ E_1(\pm U)/U &= \sqrt{2}t/U + \mathcal{O}(t^2/U^2), \end{aligned} \quad (94)$$

we conclude that, when $0 \leq \xi \leq |1 - n|$ and U is large, an approximate GACE integrand expression is

$$\Delta_{xc}^{\xi}(n) \approx 2\sqrt{2}t - \frac{2t(1 - \xi)}{\sqrt{(1 - \xi)^2 - (1 - n)^2}}. \quad (95)$$

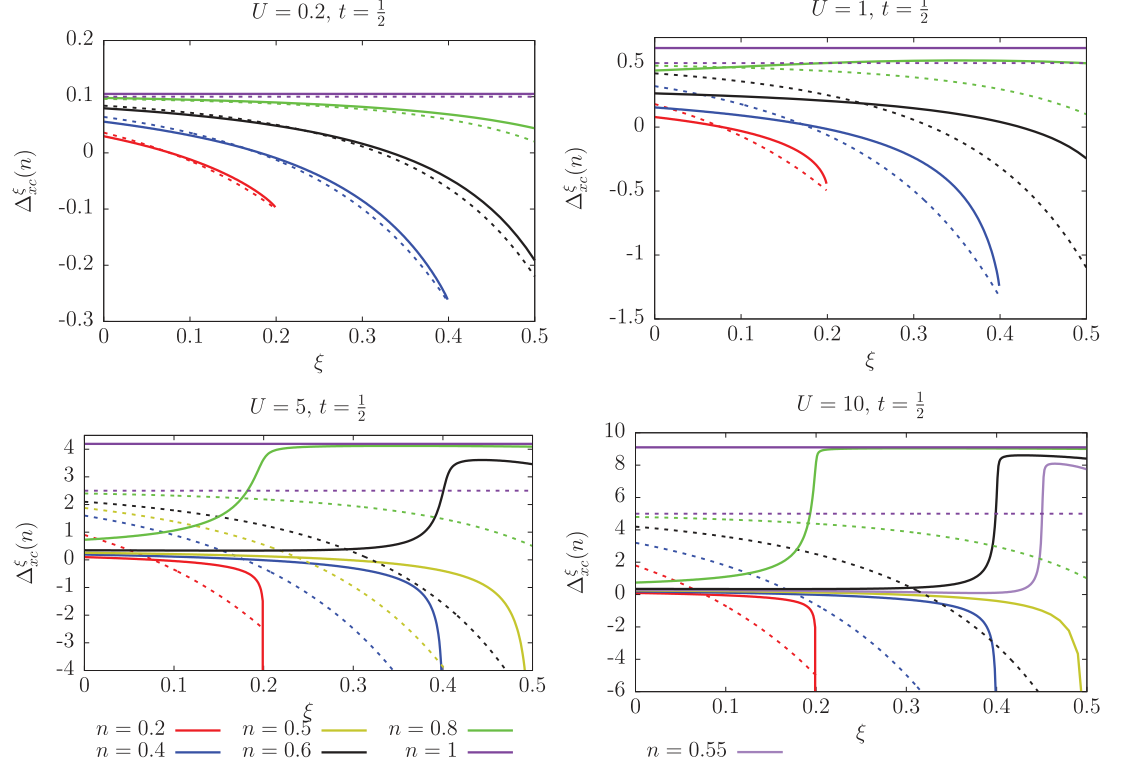


FIG. 6. Variation of the exchange-correlation GACE integrand with the ensemble weight ξ for various U values and densities. Comparison is made with the exact exchange-only contribution $\Delta_{xc}^{\xi}(n)$ (dashed lines).

Note that, for an ensemble noninteracting representable density n such that $n < 1$, the condition $\xi \leq n$ must be fulfilled, according to Eq. (90). If, in addition, $n \leq 1 - n$ (i.e., $n \leq 1/2$), then the GACE integrand is expected to diverge in the strongly correlated limit when $\xi \rightarrow n$, which is exactly what is observed in the $U = 10$ panel of Fig. 6.

C. Weight-dependent exchange-correlation energy and potential

Exact ensemble xc density-functional energies are shown in Fig. 7. As discussed just after Eq. (90), in the strictly symmetric case ($n = 1$), the GACE integrand is weight-independent, thus leading to an ensemble xc energy with weight w that deviates from its ground-state value by $w[U - 4t + \sqrt{U^2 + 16t^2}]/2$. Therefore this deviation increases with the weight, as clearly illustrated in Fig. 7. In the weakly correlated regime, the deviation from the ground-state functional is essentially driven by the exchange contribution, as expected. For $U = 1$, the deviation induced by the correlation energy becomes significant when approaching the equiensemble case. On the other hand, in stronger correlation regimes ($U = 5$ and 10), the weight-dependence of the ensemble correlation energy becomes crucial even for relatively small ensemble weights. The bumps observed at $n = 1$ are a pure ensemble correlation effect. In the light of Sec. IV B, we can conclude that these

bumps, which correspond to the largest deviation from the ground-state xc functional, are induced by the plateaus in the GACE integrand which are defined in the range $|1 - n| \leq \xi$. Outside this range, the integrand is given by Eq. (95). Consequently, for given ensemble weight w and density n such that $w \leq |1 - n|$, which leads to

$$w \leq n \leq 1 - w \quad \text{or} \quad 1 + w \leq n \leq 2 - w, \quad (96)$$

when considering, in addition, the v -representability condition in Eq. (54), the ensemble xc energy (whose deviation from its ground-state value is obtained by integration from 0 to w) can be approximated as follows:

$$E_{xc}^w(n) \approx E_{xc}(n) + 2t(\sqrt{2}w + \sqrt{(1-w)^2 - (1-n)^2} - \sqrt{1 - (1-n)^2}), \quad (97)$$

which approaches the ground-state xc energy when $U/t \rightarrow +\infty$. For finite but large U/t values, we obtain at the border of the v -representable density domain (i.e., for $n = w$ or $n = 2 - w$),

$$E_{xc}^w(w) \approx E_{xc}(w) + \frac{2tw(3w-2)}{\sqrt{2}w + \sqrt{1 - (1-w)^2}}, \quad (98)$$

where the second term on the right-hand side is negative, and $E_{xc}^w(2-w) = E_{xc}^w(w)$ because of the hole-particle symmetry. From these derivations, we can match the behavior of the

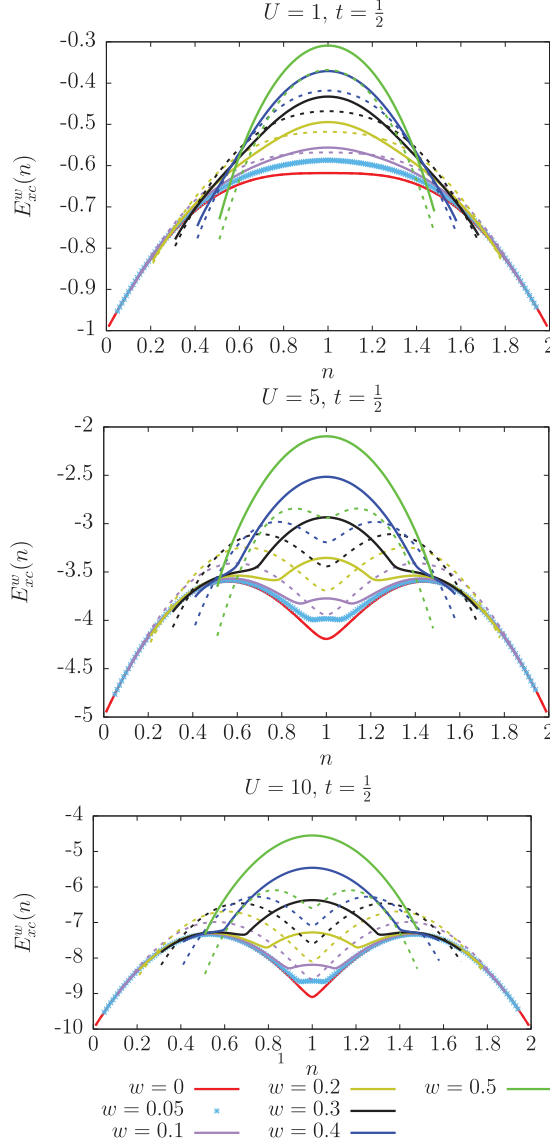


FIG. 7. Exact ensemble density-functional exchange-correlation energies for various U and w values. The mixed ensemble exchange/ground-state correlation energy $E_x^w(n) + E_c^{w=0}(n)$ is shown (dashed lines) for analysis purposes.

exact curves in Fig. 7 for densities that fulfill Eq. (96). Note finally that, for such densities, the ensemble xc potential can be approximated as follows, according to Eq. (68) and (97):

$$\begin{aligned} \Delta v_{xc}^w(n) &= -\frac{\partial E_{xc}^w(n)}{\partial n} \\ &\approx \Delta v_{xc}(n) + 2t(n-1) \left[\frac{1}{\sqrt{(1-w)^2 - (1-n)^2}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\sqrt{1 - (1-n)^2}} \right]. \end{aligned} \quad (99)$$

As expected and confirmed by the exact results of Fig. 8, the ensemble xc potential becomes the ground-state one in the density domains of Eq. (96) when $U/t \rightarrow +\infty$.

Let us now focus on the *complementary* range $w \geq |1-n|$ or, equivalently,

$$1-w \leq n \leq 1+w. \quad (100)$$

In this case, the ensemble xc energy is obtained by integrating over $[0, |1-n|]$ and $[|1-n|, w]$ weight domains, thus leading to the following approximate expression, according to Eqs. (92) and (95),

$$\begin{aligned} E_{xc}^w(n) &\approx E_{xc}(n) + \frac{1}{2}(U + \sqrt{U^2 + 16t^2})(w - |1-n|) \\ &\quad + 2t(\sqrt{2}|1-n| + \sqrt{(1-w)^2 - (1-n)^2} \\ &\quad - \sqrt{1 - (1-n)^2}). \end{aligned} \quad (101)$$

Turning to the ensemble xc potential, it comes from Eq. (101) that

$$\begin{aligned} \Delta v_{xc}^w(n) &\approx \Delta v_{xc}(n) + \left[2t\sqrt{2} - \frac{1}{2}(U + \sqrt{U^2 + 16t^2}) \right] \\ &\quad \times \frac{|1-n|}{1-n} + 2t(n-1) \\ &\quad \times \left[\frac{1}{\sqrt{(1-w)^2 - (1-n)^2}} - \frac{1}{\sqrt{1 - (1-n)^2}} \right]. \end{aligned} \quad (102)$$

Since, in the $U/t \rightarrow +\infty$ limit, the ground-state xc potential becomes discontinuous at $n=1$ and equal to [36]

$$\Delta v_{xc}(n) \rightarrow 2U(n-1) + U \frac{|1-n|}{1-n}, \quad (103)$$

we conclude from Eq. (102) that, in the strongly correlated limit, the ensemble xc potential becomes, in the range $1-w \leq n \leq 1+w$,

$$\Delta v_{xc}^w(n) \rightarrow 2U(n-1), \quad (104)$$

where, as readily seen, the ground-state discontinuity at $n=1$ has been removed. This is in perfect agreement with the $U=10$ panel of Fig. 8. Note that, even though the exact exchange potential varies also linearly with n , its slope is weight-dependent [see Eq. (70)] and equals the expected $2U$ value only when $w=1/3$, as illustrated in Fig. 8. In other words, both exchange and correlation contributions are important in the vicinity of $n=1$. Strong correlation effects become even more visible at the borders of the bumps in the xc ensemble energy, namely $n=1 \pm w$. Indeed, at these particular densities, the ensemble xc potential exhibits discontinuities that are, according to Eqs. (99) and (102), equal to

$$\begin{aligned} \Delta v_{xc}^w(n) \Big|_{n=(1+w)^+} - \Delta v_{xc}^w(n) \Big|_{n=(1+w)^-} \\ \approx 2t\sqrt{2} - \frac{1}{2}(U + \sqrt{U^2 + 16t^2}), \end{aligned} \quad (105)$$

which becomes $-U$ when $U/t \rightarrow +\infty$. Let us stress that Eq. (105) holds for $0 < w \leq 1/2$. It relies on the continuity of the ground-state xc potential around $n=1 \pm w$, which explains why the ground-state case $w=0$ is excluded. Note

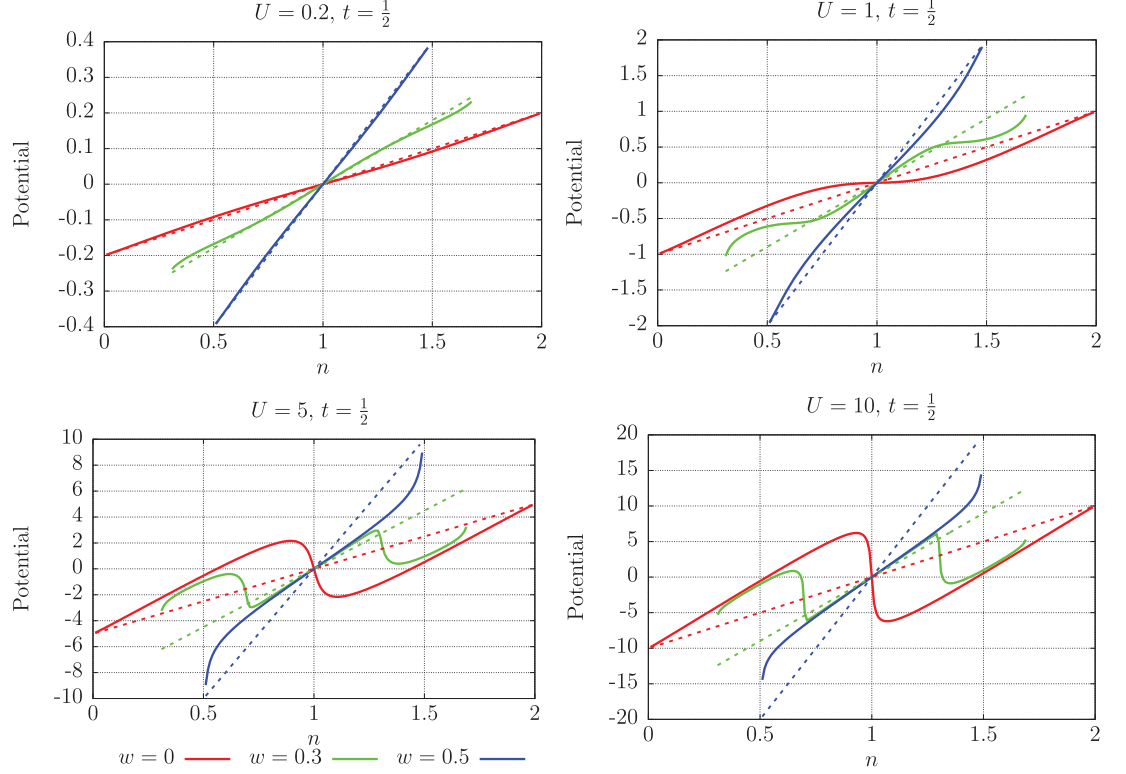


FIG. 8. Exact ensemble exchange-correlation potential for various U and w values. The exact ensemble exchange potential (dashed lines) is shown for analysis purposes.

finally that, in the strongly correlated limit, the ground-state discontinuity at $n = 1$ equals, according to Eq. (103),

$$\Delta v_{xc}(n)|_{n=1^+} - \Delta v_{xc}(n)|_{n=1^-} = -2U, \quad (106)$$

which is twice the ensemble discontinuity at $n = 1 \pm w$, in agreement with the panel $U = 10$ of Fig. 8.

V. GROUND-STATE DENSITY-FUNCTIONAL APPROXIMATIONS

In practical eDFT calculations, it is common to use (weight-independent) ground-state (GS) xc functionals [41,42]. Such an approximation induces in principle both energy- and density-driven errors. In this paper, we will only discuss the former, which means that approximate ensemble energies are calculated with *exact* ensemble densities. The exact GS xc functional will be used and the approximation will be referred to as GS xc . The analysis of the density-driven errors (i.e., the errors induced by the self-consistent calculation of the ensemble density with the GS xc density-functional potential) requires the use an accurate parametrization for the GS correlation functional [19]. This is left for future work. For analysis purposes, we also combined the exact (analytical) ensemble exchange functional with the exact GS correlation functional, thus leading to the GS c approximation. In summary, for a given local potential Δv_{ext} , the following

exact

$$E^w = T_s^w(n^w) + (1-n^w)\Delta v_{\text{ext}} + E_H(n^w) + E_{xc}^w(n^w), \quad (107)$$

and approximate

$$\begin{aligned} E_{\text{GS}xc}^w &= E^w + E_{xc}^{w=0}(n^w) - E_{xc}^w(n^w), \\ E_{\text{GS}c}^w &= E_{\text{GS}xc}^w - E_x^{w=0}(n^w) + E_x^w(n^w) \end{aligned} \quad (108)$$

ensemble energies have been computed, where n^w is the *exact* ensemble density. Note that if Boltzmann weights were used [13], GS xc would be similar to the zero-temperature approximation (ZTA) of Ref. [20]. A significant difference, though, is that ZTA is using a self-consistent density (thus inducing density-driven errors) while, in GS xc , we use the exact ensemble density. The comparison of GS xc , GS c , and ZTA is left for future work.

The approximate (weight-dependent) GS xc and GS c excitation energies are obtained by differentiation with respect to w , thus leading to, according to Eqs. (64), (66), (67), and (70),

$$\begin{aligned} \omega_{\text{GS}xc}^w &= \left. \frac{\partial T_s^w(n)}{\partial w} \right|_{n=n^w} + (\Delta v^{\text{KS},w}(n^w) \\ &\quad - \Delta v^{\text{KS},w=0}(n^w) + \Delta v^{w=0}(n^w) - \Delta v_{\text{ext}}) \frac{\partial n^w}{\partial w} \end{aligned} \quad (109)$$

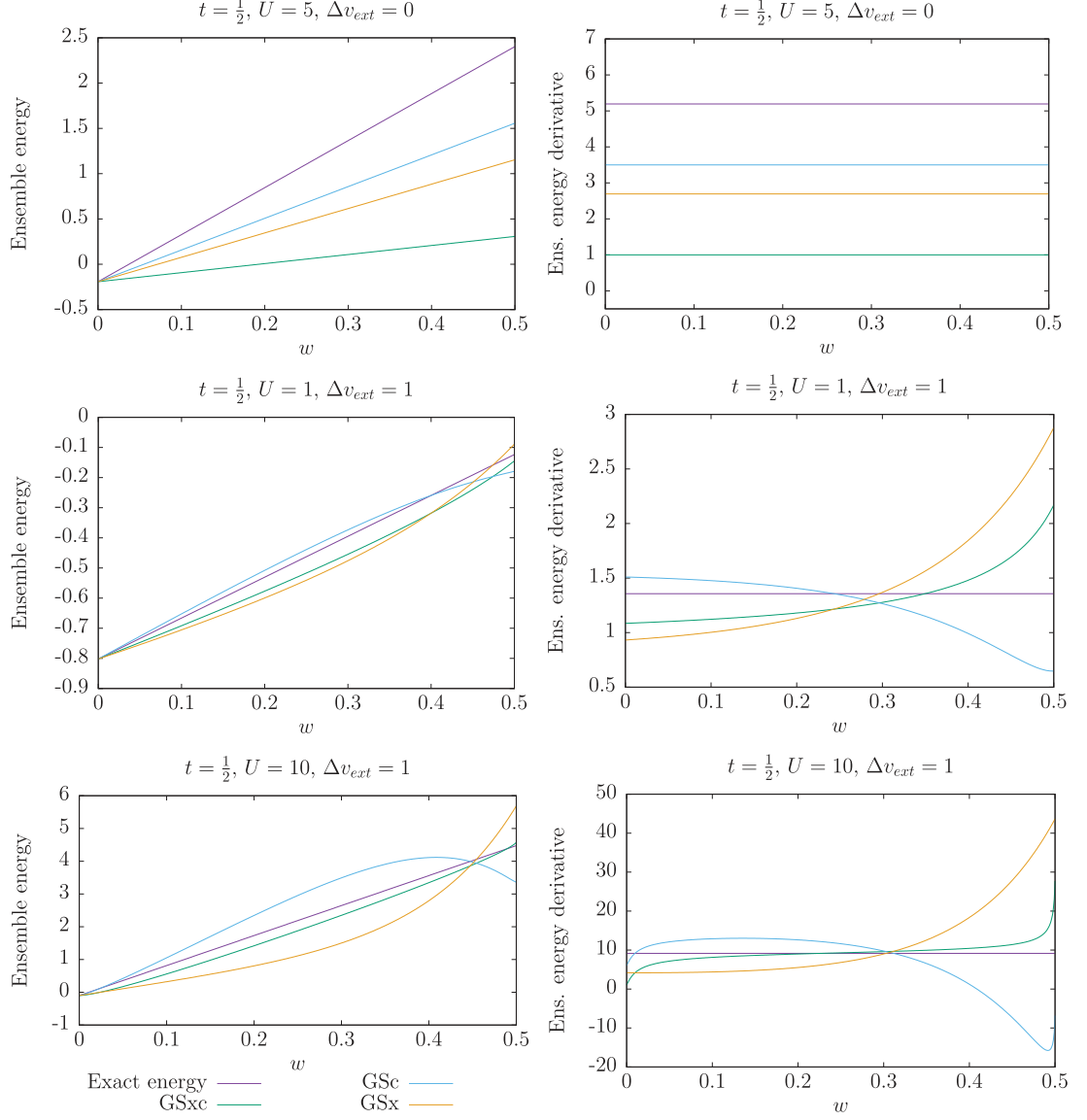


FIG. 9. Comparing exact with approximate ensemble energies (left panels) and first-order derivatives (right panels) for various Δv_{ext} and U values. See text for further details.

and

$$\omega_{\text{GS}c}^w = \omega_{\text{GS}xc}^w + \Delta_x^w(n^w) - (\Delta v_x^w(n^w) - \Delta v_x^{w=0}(n^w)) \frac{\partial n^w}{\partial w}, \quad (110)$$

where, according to Eqs. (57) and (72),

$$\left. \frac{\partial T_s^w(n)}{\partial w} \right|_{n=n^w} = \frac{2t(1-w)}{\sqrt{(1-w)^2 - (1-n^w)^2}}, \quad (111)$$

$$\frac{\partial n^w}{\partial w} = n_{\Delta v_{\text{ext}}}^1 - n_{\Delta v_{\text{ext}}}^0. \quad (112)$$

Note finally that, when inserting the ensemble density of the KS system $n^w = (1-w)n_{KS}^{0,w} + wn_{KS}^{1,w}$ into the Hartree functional [see the first line of Eq. (59)], we obtain the following decomposition:

$$E_H(n^w) = (1-w)^2 E_H(n_{KS}^{0,w}) + w^2 E_H(n_{KS}^{1,w}) + 2Uw(1-w)[1 + (1-n_{KS}^{0,w})(1-n_{KS}^{1,w})], \quad (113)$$

where the last term on the right-hand side is an (unphysical) interaction contribution to the ensemble energy that “couples” the ground and first excited states. It is known as

ghost-interaction error [14] and, since $n_{KS}^{1,w} = 1$ [see Eq. (53)], it simply equals $2Uw(1-w)$. This error is removed when employing the exact ensemble exchange functional, as readily seen in Eq. (61). Therefore GSc is free from ghost interaction errors whereas GSxc is *not*. In the latter case, only half of the error is actually removed, according to Eq. (63). In order to visualize the impact of the errors induced by the approximate calculation of the exchange energy (which includes the ghost-interaction error), we combined the GS exchange functional with the exact ensemble correlation one, thus leading to the GSx approximate ensemble energy,

$$\begin{aligned} E_{GSx}^w &= E^w + E_x^{w=0}(n^w) - E_x^w(n^w) \\ &= E^w + E_{GSxc}^w - E_{GSc}^w, \end{aligned} \quad (114)$$

and the corresponding derivative,

$$\omega_{GSx}^w = \omega + \omega_{GSxc}^w - \omega_{GSc}^w. \quad (115)$$

Results are shown in Fig. 9 for various correlation regimes. In the symmetric case ($\Delta v_{\text{ext}} = 0$), $n^w = 1$ so that both exact and approximate ensemble energies are linear in w and, as expected from Fig. 7, GSc performs better than GSxc. In the asymmetric case ($\Delta v_{\text{ext}} = 1$), approximate ensemble energies become curved, as expected. For $U = 1$, GSc remains more accurate than GSxc (except for the equiensemble). However, in the strongly correlated regime ($U = 10$) and for $w \geq 0.1$, the use of the ensemble exact exchange energy in conjunction with the GS correlation functional induces large errors on the ensemble energy. When approaching the equiensemble, the ensemble energy becomes concave. The negative slope in the large- w region leads to negative approximate excitation energies, which is of course unphysical. On the other hand, using both ground-state exchange and correlation functionals provides much better results. This can be rationalized as follows. According to Fig. 1, when $\Delta v_{\text{ext}} = 1$ and $U = 10$, the equiensemble density equals 1.5, which corresponds to the border of the bump in the ensemble xc energy that was discussed previously. Using the $U = 10$ panel of Fig. 7, we conclude that GSc underestimates the equiensemble correlation energy significantly while the exact ensemble xc energy is almost identical to the ground-state one. The former is in fact slightly lower than the latter, as expected from Eq. (98) and confirmed by the $U = 10$ panel of Fig. 9. Therefore, in this particular case, GSxc is much more accurate than GSc. Interestingly, despite large errors in both exchange (which includes the ghost-interaction error) and correlation energies for most weight values, relatively accurate results are obtained through error cancellation. Note finally that, for $\Delta v_{\text{ext}} = 1$ and $U = 10$, GSxc and GSc ensemble energy derivatives increase rapidly when approaching the equiensemble case. This is due to the noninteracting ensemble kinetic energy. Since the ground- and excited-state densities are close to 1 and 2, respectively, $T_s^w(n^w) \approx -2t\sqrt{1-2w}$ and $dT_s^w(n^w)/dw \approx 2t/\sqrt{1-2w}$.

VI. CONCLUSION

eDFT is an exact time-independent alternative to TD-DFT for the calculation of neutral excitation energies. Even though the theory has been proposed almost thirty years ago, it is still not standard due to the lack of reliable density-functional

approximations for ensembles. In this paper, exact two-state eDFT calculations have been performed for the nontrivial asymmetric two-electron Hubbard dimer. In this system, the density is given by a single number, which is the occupation n ($0 \leq n \leq 2$) of one of the two sites. An exact analytical expression for the weight-dependent ensemble exchange energy has been derived. Even though the ensemble correlation energy is not analytical, it can be computed exactly, for example, by means of Legendre–Fenchel transforms. Despite its simplicity, this model has shown many features which can be observed in realistic electronic systems. In particular, the derivative discontinuity associated with neutral excitations could be plotted and analyzed in various correlation regimes. It appears that, in many situations, it is possible to find an ensemble weight such that the KS gap equals exactly the optical one.

We have also shown that, in order to connect the ensemble xc functional with weight w ($0 \leq w \leq 1/2$) to the ground-state one ($w = 0$), a generalized adiabatic connection for ensembles (GACE), where the integration is performed over the ensemble weight rather than the interaction strength, can be constructed exactly for any ensemble-representable density. The GACE formalism was used for analyzing exact ensemble xc energies in the strongly correlated regime. In particular, we could show that in the density domains $w \leq n \leq 1-w$ and $1+w \leq n \leq 2-w$, the ensemble xc energy is well approximated by the ground-state one whereas, in the range $1-w \leq n \leq 1+w$, the ensemble and ground-state xc energies can differ substantially. The difference is actually, in the strongly correlated limit, proportional to Uw when $n = 1$. The existence of these three density domains is directly connected to the fact that, in the strongly correlated regime, the well-known discontinuity at $n = 1$ in the ground-state xc potential is removed when $w > 0$ and it is replaced by two discontinuities, at $n = 1-w$ and $n = 1+w$, respectively.

Finally, ground-state density-functional approximations have been tested and the associated functional-driven error has been analyzed. Whereas the use of the exact (weight-dependent) ensemble exchange functional in conjunction with the ground-state (weight-independent) correlation functional provides better ensemble energies (than when calculated with the ground-state xc functional) in the strictly symmetric or weakly correlated cases, the combination of both ground-state exchange and correlation functionals provides much better (sometimes almost exact) results away from the small- w region when the correlation is strong. Indeed, in the latter case, the ground-state density is close to 1 and the excitation corresponds to a charge transfer, thus leading to an excited density close to 2 or 0. The resulting ensemble density will therefore be close to $1+w$ or $1-w$. As already mentioned, for $n = 1 \pm w$, the weight dependence of the ensemble xc functional becomes negligible as U/t increases. This supports the idea that the use of ground-state functionals in practical eDFT calculations is not completely irrelevant. The analysis of density-driven errors is currently in progress. One important conclusion of this work, regarding its extension to *ab initio* Hamiltonians, is that the calculation of the GACE integrand plays a crucial role in the analysis of exchange-correlation energies of ensembles and, consequently, in the construction of “true” approximate density functionals for ensembles. The accurate computation of this integrand for small molecular

systems would be of high interest in this respect. We hope that the paper will stimulate new developments in eDFT.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Bruno Senjean for fruitful discussions and the ANR (MCFUNEX project) Grant No. ANR-14-CE06-0014-01 for financial support.

APPENDIX: ENERGIES AND DERIVATIVES

Individual ground- and first-excited-state singlet energies E_i ($i = 0, 1$) are in principle functions of t , U , and Δv , and they are solutions of

$$-4t^2U + (4t^2 - U^2 + \Delta v^2)E_i + 2UE_i^2 = E_i^3. \quad (\text{A1})$$

The exact ground-state energy can be expressed analytically as follows [19]:

$$E_0(U, \Delta v) = \frac{4t}{3} \left[u - w \sin \left(\theta + \frac{\pi}{6} \right) \right], \quad (\text{A2})$$

where

$$u = \frac{U}{2t}, \quad (\text{A3})$$

$$w = \sqrt{3(1 + v^2) + u^2}, \quad (\text{A4})$$

$$v = \frac{\Delta v}{2t}, \quad (\text{A5})$$

and

$$\cos(3\theta) = (9(v^2 - 1/2) - u^2)u/w^3. \quad (\text{A6})$$

The first-excited-state energy is then obtained by solving a second-order polynomial equation for which analytical solutions can be found [20].

Differentiating Eq. (A1) with respect to U gives

$$\frac{\partial E_i}{\partial U} = \frac{4t^2 + 2UE_i - 2E_i^2}{4t^2 - U^2 + 4UE_i + \Delta v^2 - 3E_i^2}. \quad (\text{A7})$$

Since, according to the Hellmann-Feynman theorem,

$$\langle \Phi_i^{\text{KS},w}(n) | \hat{U} | \Phi_i^{\text{KS},w}(n) \rangle = U \frac{\partial E_i}{\partial U} \Big|_{\Delta v^{\text{KS},w}(n), U=0}, \quad (\text{A8})$$

combining Eqs. (49), (52), (56) with Eq. (61) finally leads to the expression in Eq. (62).

Similarly, we obtain the following expression for the derivative of individual energies with respect to the local potential:

$$\frac{\partial E_i}{\partial \Delta v} = \frac{2\Delta v E_i}{3E_i^2 - 4UE_i + U^2 - 4t^2 - \Delta v^2}. \quad (\text{A9})$$

- [1] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [2] M. Casida and M. Huix-Rotllant, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 287 (2012).
- [3] A. Görling, *Phys. Rev. A* **59**, 3359 (1999).
- [4] M. Levy and A. Nagy, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4361 (1999).
- [5] R. Gaudoin and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 173001 (2004).
- [6] P. W. Ayers and M. Levy, *Phys. Rev. A* **80**, 012508 (2009).
- [7] T. Ziegler, M. Seth, M. Krykunov, J. Autschbach, and F. Wang, *J. Chem. Phys.* **130**, 154102 (2009).
- [8] P. W. Ayers, M. Levy, and A. Nagy, *Phys. Rev. A* **85**, 042518 (2012).
- [9] M. Krykunov and T. Ziegler, *J. Chem. Th. Comp.* **9**, 2761 (2013).
- [10] A. K. Theophilou, *J. Phys. C* **12**, 5419 (1979).
- [11] E. K. U. Gross, L. N. Oliveira, and W. Kohn, *Phys. Rev. A* **37**, 2809 (1988).
- [12] E. K. U. Gross, L. N. Oliveira, and W. Kohn, *Phys. Rev. A* **37**, 2805 (1988).
- [13] E. Pastorzak, N. I. Gidopoulos, and K. Pernal, *Phys. Rev. A* **87**, 062501 (2013).
- [14] N. I. Gidopoulos, P. G. Papaconstantinou, and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 033003 (2002).
- [15] E. Pastorzak and K. Pernal, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A514 (2014).
- [16] Z.-h. Yang, J. R. Trail, A. Pribram-Jones, K. Burke, R. J. Needs, and C. A. Ullrich, *Phys. Rev. A* **90**, 042501 (2014).
- [17] A. Borgoo, A. M. Teale, and T. Helgaker, in *International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2015 (ICCMSE 2015)*, edited by T. E. Simos, Z. Kalogiratou, and T. Monovasilis, AIP Conf. Proc. No. 1702 (AIP, New York, 2015), p. 090049.
- [18] A. Pribram-Jones, Z.-h. Yang, J. R. Trail, K. Burke, R. J. Needs, and C. A. Ullrich, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A541 (2014).
- [19] D. J. Carrascal, J. Ferrer, J. C. Smith, and K. Burke, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 393001 (2015).
- [20] J. C. Smith, A. Pribram-Jones, and K. Burke, *Phys. Rev. B* **93**, 245131 (2016).
- [21] H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory*, 2nd ed. (Eagle, Leipzig, 2003) edition am Gutenbergplatz.
- [22] W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct., Theochem* **768**, 163 (2006).
- [23] R. van Leeuwen, *Adv. Quantum Chem.* **43**, 25 (2003).
- [24] E. H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.* **24**, 243 (1983).
- [25] O. Franck and E. Fromager, *Mol. Phys.* **112**, 1684 (2014).
- [26] M. Levy, *Phys. Rev. A* **52**, R4313 (1995).
- [27] T. Stein, J. Autschbach, N. Govind, L. Kronik, and R. Baer, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3740 (2012).
- [28] E. Kraisler and L. Kronik, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 126403 (2013).
- [29] E. Kraisler and L. Kronik, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A540 (2014).
- [30] T. Gould and J. Toulouse, *Phys. Rev. A* **90**, 050502 (2014).
- [31] D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Solid State Commun.* **17**, 1425 (1975).
- [32] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [33] D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **15**, 2884 (1977).
- [34] A. Savin, F. Colonna, and R. Pollet, *Int. J. Quantum Chem.* **93**, 166 (2003).

EXACT ENSEMBLE DENSITY FUNCTIONAL THEORY FOR ...

PHYSICAL REVIEW B **95**, 035120 (2017)

- [35] A. Nagy, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 225 (1995).
- [36] B. Senjean, M. Tsuchiizu, V. Robert, and E. Fromager, *Mol. Phys.* **115**, 48 (2017).
- [37] J. Chayes, L. Chayes, and M. B. Ruskai, *J. Stat. Phys.* **38**, 497 (1985).
- [38] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1968 (1986).
- [39] K. Schönhammer, O. Gunnarsson, and R. M. Noack, *Phys. Rev. B* **52**, 2504 (1995).
- [40] K. Capelle and V. L. Campo, Jr., *Phys. Rep.* **528**, 91 (2013).
- [41] B. Senjean, S. Knecht, Hans Jorgen A. Jensen, and E. Fromager, *Phys. Rev. A* **92**, 012518 (2015).
- [42] Md. Mehboob Alam, S. Knecht, and E. Fromager, *Phys. Rev. A* **94**, 012511 (2016).

5.4 Exploration de la dépendance du poids dans les approximations de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles dans le dimère de Hubbard - Article K. Deur, L. Mazouin, B. Senjean and E. Fromager, Eur. Phys. J.B, 91 : 162 (2018) Eur. Phys. J. B,(2018)

Exploring weight-dependent density-functional approximations for ensembles in the Hubbard dimer^{*}

Killian Deur, Laurent Mazouin, Bruno Senjean, and Emmanuel Fromager^a

Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie, CNRS/Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

Received 2 March 2018 / Received in final form 9 May 2018

Published online 16 July 2018

© EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature, 2018

Abstract. Gross–Oliveira–Kohn density-functional theory (GOK-DFT) is an extension of DFT to excited states where the basic variable is the ensemble density, i.e. the weighted sum of ground- and excited-state densities. The ensemble energy (i.e. the weighted sum of ground- and excited-state energies) can be obtained variationally as a functional of the ensemble density. Like in DFT, the key ingredient to model in GOK-DFT is the exchange–correlation functional. Developing density-functional approximations (DFAs) for ensembles is a complicated task as both density and weight dependencies should in principle be reproduced. In a recent paper [K. Deur et al., Phys. Rev. B **95**, 035120 (2017)], the authors applied exact GOK-DFT to the simple but nontrivial Hubbard dimer in order to investigate (numerically) the importance of weight dependence in the calculation of excitation energies. In this work, we derive analytical DFAs for various density and correlation regimes by means of a Legendre–Fenchel transform formalism. Both functional and density driven errors are evaluated for each DFA. Interestingly, when the ensemble exact-exchange-only functional is used, these errors can be large, in particular if the dimer is symmetric, but they cancel each other so that the excitation energies obtained by linear interpolation are always accurate, even in the strongly correlated regime.

1 Introduction

Even though the Gross–Oliveira–Kohn ensemble density-functional theory (eDFT) [1–4] for excited states is not routinely used nowadays for the computation of excited state properties, the approach has regained interest in recent years [5–16]. Indeed, eDFT stands as a potential alternative to the popular time-dependent linear response DFT for the description of charge transfer excitations, near-degeneracies and multiple electronic excitations. Note that, in addition to eDFT, other in-principle-exact time-independent extensions of DFT to excited states have been explored over the years (mostly at the formal level) by Levy and coworkers, either by considering special cases where the standard universal functional yields excited-state energies [17], or by using the external potential (or its ground-state density) as an additional variable, thus forming a bifunctional [18–21]. The latter complication can actually be overcome for Coulomb systems [22]. Note that all these formulations are state specific, i.e. one specific excited-state density is targeted. This is an

important difference with eDFT where the basic variable is a state-averaged density.

In eDFT, weights are assigned to the ground and the excited states that belong to the ensemble under study. Therefore, it is in principle crucial to model, for a fixed density, the weight dependence of the ensemble exchange–correlation density-functional energy. Let us stress that, in the general formulation of the theory, the weights only need to be ordered (the largest one being assigned to the ground state). Boltzmann weights can of course be employed [23] but it is not compulsory. Using fixed (energy-independent) weights might indeed be appealing for practical calculations [24,25]. One of the limitations of approximate eDFT is the so-called ghost-interaction error [26] which arises when the Hartree energy (which is quadratic in the density) is computed with the ensemble density (i.e. the weighted sum of ground- and excited-state densities). This issue is actually related to the proper description of the weight dependence in the exchange energy [27–29].

In order to investigate the weight dependence of both exchange and correlation density functionals, some of the authors have recently applied eDFT to the two-site Hubbard model [30]. Despite its simplicity, the model is actually nontrivial and can be used as a lab for testing new ideas in DFT [31–35]. The work presented in reference [30]

^{*} Contribution to the Topical Issue “Special issue in honor of Hardy Gross”, edited by C.A. Ullrich, F.M.S. Nogueira, A. Rubio, and M.A.L. Marques.

^a e-mail: fromagere@unistra.fr

deals with the exact theory, which means that exact ensemble correlation energies have been computed numerically for various density and correlation regimes. Even though these results are precious for parameterizing density-functional approximations (DFAs), it is still unclear how this can actually be achieved. Following Carrascal et al. [31], we propose to expand the exact ensemble correlation functional around specific cases like, for example, the symmetric one. A general strategy, that we expect to be applicable not only to the Hubbard dimer but also to more realistic models, will be presented. It uses Legendre–Fenchel transforms [36] instead of the more popular Levy–Lieb constrained search formalism [37]. The paper is organized as follows. After a brief review on exact eDFT and its application to the Hubbard dimer (Sect. 2), the derivation of Taylor expansions for the exact ensemble correlation energy will be presented in several density and correlation regimes (Sect. 3). Following a summary of simple and more advanced DFAs based on the latter expansions (Sect. 4), results obtained for the total two-state singlet ensemble energy and the corresponding excitation energy are presented and discussed in Section 5. Conclusions are finally given in Section 6.

2 Theory

For sake of clarity, a brief introduction to eDFT and its application to the Hubbard dimer is given in this section. More details can be found in reference [30] and the references therein.

2.1 Ensemble density-functional theory for excited states

The ensemble energy is a convex combination of N -electron ground- and excited-state energies with ordered coefficients (also called weights), the largest one being assigned to the ground state. In the particular case of two states (ground and first-excited) which is considered in this work, the ensemble energy associated to the electronic Hamiltonian with local potential v ,

$$\hat{H}[v] = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \int \mathbf{d}\mathbf{r} v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

reads

$$E^w[v] = (1-w)E_0[v] + wE_1[v], \quad (2)$$

where $E_0[v]$ and $E_1[v]$ are the ground- and first-excited-state energies of $\hat{H}[v]$, and the ensemble weight w is such that $(1-w) \geq w \geq 0$ or, equivalently,

$$0 \leq w \leq 1/2. \quad (3)$$

In equation (1), \hat{T} , \hat{W}_{ee} and $\hat{n}(\mathbf{r})$ denote the kinetic energy, two-electron repulsion and density operators, respectively.

Gross, Oliveira and Kohn have shown [3] that the ensemble energy is a functional of the ensemble density,

$$n^w[v](\mathbf{r}) = (1-w)n_0[v](\mathbf{r}) + wn_1[v](\mathbf{r}), \quad (4)$$

where $n_0[v]$ and $n_1[v]$ denote the ground- and first-excited-state densities of $\hat{H}[v]$, and that it can be determined variationally as follows,

$$E^w[v] = \inf_n \left\{ F^w[n] + \int \mathbf{d}\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\}, \quad (5)$$

where $F^w[n]$ is the w -dependent analog of the Hohenberg–Kohn universal functional for ensembles. While it is usually expressed within the Levy–Lieb constrained-search formalism [37], which would involve two many-body wavefunctions, we will instead use a Legendre–Fenchel transform-based expression. The latter is simply obtained from equation (5) by considering a fixed density n and writing, for *any* potential v , the following inequality,

$$E^w[v] \leq F^w[n] + \int \mathbf{d}\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}), \quad (6)$$

or, equivalently,

$$F^w[n] \geq E^w[v] - \int \mathbf{d}\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}), \quad (7)$$

thus leading to the final expression

$$F^w[n] = \sup_v \left\{ E^w[v] - \int \mathbf{d}\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\}. \quad (8)$$

As discussed further in the rest of this work, the latter expression has the advantage of using a single variable, namely the local potential v , and will not require the use of many-body wavefunctions, which is extremely convenient for deriving density-functional approximations.

In the conventional Kohn–Sham (KS) formulation of eDFT [3], the universal ensemble functional is split into the noninteracting analog of $F^w[n]$, namely the noninteracting ensemble kinetic energy functional $T_s^w[n]$, and the complementary ensemble Hartree, exchange and correlation (Hxc) density-functional energies,

$$F^w[n] = T_s^w[n] + E_H[n] + E_x^w[n] + E_c^w[n]. \quad (9)$$

In analogy with equation (8), we have

$$T_s^w[n] = \sup_v \left\{ \mathcal{E}_{KS}^w[v] - \int \mathbf{d}\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\}, \quad (10)$$

where $\mathcal{E}_{KS}^w[v]$ is the ensemble energy of $\hat{T} + \int \mathbf{d}\mathbf{r} v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})$. Note that, in the decomposition of equation (9), the conventional (weight-independent) Hartree functional

is used,

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (11)$$

which, in practice, can induce substantial ghost interaction errors [26–29]. In the exact theory, the latter are removed by the *weight-dependent* exchange and correlation functionals. Regarding the exchange energy, a general expression has been derived and tested recently in references [15,16]. It allows for the construction of an ensemble exact exchange functional (EEXX) from the exact density (if available) or through an optimized effective potential (OEP) procedure. In the Hubbard dimer, which is studied in this work, the EEXX energy is an explicit functional of the density [30]. We will therefore focus in the following on the weight dependence of the correlation energy.

According to equations (5) and (9), for a given local external potential v_{ext} , the exact ensemble energy $E^w = E^w[v_{\text{ext}}]$ is obtained variationally as follows in KS-eDFT,

$$E^w = \inf_n \left\{ T_s^w[n] + E_H[n] + E_x^w[n] + E_c^w[n] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\}. \quad (12)$$

The ensemble non-interacting kinetic energy functional is usually expressed in terms of the KS orbitals, thus leading to the analog for ensembles of the self-consistent KS equations [3]. This step is actually unnecessary in the Hubbard dimer since the exact analytical expression for $T_s^w[n]$ is known [30].

As readily seen from equation (2), the ensemble energy varies linearly with the ensemble weight. Consequently, the excitation energy (or optical gap) $\Omega = E_1[v_{\text{ext}}] - E_0[v_{\text{ext}}]$ can be determined either by differentiation,

$$\Omega = \frac{dE^w}{dw}, \quad (13)$$

or by linear interpolation [24],

$$\Omega = 2 \left(E^{w=1/2} - E^{w=0} \right). \quad (14)$$

Equations (13) and (14) are equivalent in the exact theory. However, as clearly illustrated in the following, they will give different results, that might also be weight-dependent, when DFAs are used, as expected [30]. Note that, by using the stationarity of the minimizing ensemble density $n^w = n^w[v_{\text{ext}}]$ in equation (12), we obtain from equation (13) the simplified in-principle-exact expression,

$$\Omega = \left[\frac{\partial T_s^w[n]}{\partial w} + \frac{\partial E_x^w[n]}{\partial w} + \frac{\partial E_c^w[n]}{\partial w} \right]_{n=n^w}, \quad (15)$$

where, according to equation (10), the first term on the right-hand side is nothing but the KS optical gap [3], and

the last two terms correspond to exchange and correlation derivative discontinuity contributions [38].

Let us finally stress that the expression for dE^w/dw given in the right-hand side of equation (15) remains valid when approximate functionals are used as long as the (now approximate) ensemble energy E^w is calculated variationally (i.e. by minimization over densities) according to equation (12). This is due to the stationarity of the (now approximate) minimizing ensemble density n^w . As pointed out previously, in this case, dE^w/dw might become w -dependent and therefore, for a given value of w , it may deviate from the slope obtained by linear interpolation (right-hand side of Eq. (14)).

2.2 Ensemble DFT for the two-site Hubbard model

In the two-site Hubbard model [39], the ab initio Hamiltonian of equation (1) is simplified as follows,

$$\begin{aligned} \hat{T} &\rightarrow \hat{\mathcal{T}} = -t \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \left(\hat{a}_{0\sigma}^\dagger \hat{a}_{1\sigma} + \hat{a}_{1\sigma}^\dagger \hat{a}_{0\sigma} \right), \\ \hat{W}_{\text{ee}} &\rightarrow \hat{U} = U \sum_{i=0}^1 \hat{a}_{i\uparrow}^\dagger \hat{a}_{i\uparrow} \hat{a}_{i\downarrow}^\dagger \hat{a}_{i\downarrow}, \\ \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}) &\rightarrow \frac{\Delta v}{2} (\hat{n}_1 - \hat{n}_0), \end{aligned} \quad (16)$$

where operators are written in second quantization and the labels 0 and 1 refer to the first and second atomic site, respectively. The density operator on site i reads $\hat{n}_i = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma}$. As shown in references [30] and [31], various correlation and density regimes can be explored by varying the three parameters of the model, namely t (the hopping parameter), U (the strength of the on-site two-electron repulsion) and the local potential parameter Δv which controls the asymmetry of the model. Following reference [30], we will describe in the rest of this work a *two-electron* ensemble consisting of the ground- and first-excited *singlet* states of the Hubbard dimer. The exact energies E_i ($i = 0, 1$), which are functions of t , U and Δv , can be determined analytically by solving the following third-order polynomial equation [30–32],

$$-4t^2U + (4t^2 - U^2 + \Delta v^2) E_i + 2UE_i^2 = E_i^3. \quad (17)$$

In this context, a trial density consists in principle of two numbers, n_0 and n_1 , which are the occupations of site 0 and 1, respectively. In the particular case of two electrons, the density can be reduced to a single occupation number $n = n_0$ since $n_1 = 2 - n_0$. Consequently, for a given external local potential $\Delta v = \Delta v_{\text{ext}}$, the exact ensemble energy $E^w = E^w(\Delta v_{\text{ext}})$ of the two-electron Hubbard dimer can be expressed as follows in KS-eDFT,

$$E^w = \inf_n \left\{ E_{\Delta v_{\text{ext}}}^w(n) \right\}, \quad (18)$$

where the density-functional ensemble energy to be minimized reads

$$E_{\Delta v_{\text{ext}}}^w(n) = T_s^w(n) + E_H(n) + E_x^w(n) + E_c^w(n) + \Delta v_{\text{ext}} \times (1 - n), \quad (19)$$

in analogy with the ab initio expression of equation (12). Note that the t and U dependencies of the various density-functional energy contributions have been dropped for clarity. Note also that the latter functionals are in fact *functionals* of the occupation number n that will be referred to as density in the rest of this work. As shown in reference [30], exact analytical expressions can be derived for all functionals except the correlation one:

$$T_s^w(n) = -2t\sqrt{(1-w)^2 - (1-n)^2}, \quad (20)$$

$$E_H(n) = U(1 + (1-n)^2), \quad (21)$$

$$E_x^w(n) = \frac{U}{2} \left[1 + w - \frac{(3w-1)(1-n)^2}{(1-w)^2} \right] - E_H(n). \quad (22)$$

As readily seen from equation (20), a density n is ensemble non-interacting v -representable if

$$|1 - n| \leq 1 - w. \quad (23)$$

For densities in the latter range, the exact ensemble correlation energy can be obtained numerically as follows [30],

$$E_c^w(n) = F^w(n) - T_s^w(n) - E_H(n) - E_x^w(n), \quad (24)$$

where, in analogy with the ab initio expression in equation (8),

$$F^w(n) = \sup_{\Delta v} \left\{ E^w(\Delta v) + \Delta v \times (n - 1) \right\}. \quad (25)$$

Note that, for a trial potential Δv , the ensemble energy $E^w(\Delta v)$ is determined from equation (17). Obviously, for practical calculations, analytical DFAs are preferable to numerical ones. Moreover, developing a general strategy for the derivation of weight-dependent correlation functionals that might also be applicable to ab initio Hamiltonians is highly desirable. We will show in the following how explicit correlation density functionals can be constructed by expanding the Legendre–Fenchel transform of equation (25) in the vicinity of various density and correlation regimes.

3 Taylor expansions of the exact ensemble correlation functional

3.1 Expansion around the symmetric case

For convenience we introduce the on-site repulsion $u = U/(2t)$, local potential $\nu = \Delta v/(2t)$ and ensemble Legendre–Fenchel transform

$$f^w(\delta) = F^w(1 + \delta)/(2t) \quad (26)$$

per unit of $2t$, thus leading to (see Eq. (25))

$$\begin{aligned} f^w(\delta) &= \sup_{\nu} \left\{ (1-w)e_0(\nu) + we_1(\nu) + \nu\delta \right\} \\ &= (1-w)e_0(\nu(\delta)) + we_1(\nu(\delta)) + \nu(\delta)\delta, \end{aligned} \quad (27)$$

where, for given values of u and ν , the individual energies $e_i = E_i/(2t) \equiv e_i(\nu, u)$ of the ground- ($i = 0$) and first-excited ($i = 1$) singlet states are, according to equation (17), solutions of

$$-u + e_i(1 - u^2 + \nu^2) + 2ue_i^2 = e_i^3. \quad (28)$$

Note that the u -dependence of e_0 and e_1 has been dropped in equation (27) for clarity. In order to expand the ensemble Legendre–Fenchel transform $F^w(n)$ around the symmetric $n = 1$ case, which is equivalent to expanding $f^w(\delta)$ around $\delta = 0$,

$$\begin{aligned} f^w(\delta) &= f^w(0) + \delta \left. \frac{df^w(\delta)}{d\delta} \right|_{\delta=0} \\ &\quad + \frac{\delta^2}{2} \left. \frac{d^2f^w(\delta)}{d\delta^2} \right|_{\delta=0} + \mathcal{O}(\delta^3), \end{aligned} \quad (29)$$

we need to calculate energy derivatives. Indeed, by using the stationarity of the maximizing potential $\nu(\delta)$ in equation (27), we obtain

$$\left. \frac{df^w(\delta)}{d\delta} \right|_{\delta=0} = \nu(\delta), \quad (30)$$

thus leading to

$$\left. \frac{d^2f^w(\delta)}{d\delta^2} \right|_{\delta=0} = \left. \frac{d\nu(\delta)}{d\delta} \right|_{\delta=0}. \quad (31)$$

The latter response of the potential (to deviations in density from the symmetric case) is determined from the stationarity condition, which holds for *any* δ ,

$$(1-w) \left. \frac{\partial e_0(\nu)}{\partial \nu} \right|_{\nu=\nu(\delta)} + w \left. \frac{\partial e_1(\nu)}{\partial \nu} \right|_{\nu=\nu(\delta)} = -\delta, \quad (32)$$

thus giving after differentiation with respect to δ ,

$$\left. \frac{d\nu(\delta)}{d\delta} \right|_{\delta=0} = - \left[(1-w) \frac{\partial^2 e_0(\nu)}{\partial \nu^2} + w \frac{\partial^2 e_1(\nu)}{\partial \nu^2} \right]_{\nu=\nu(0)}^{-1}. \quad (33)$$

Differentiating equation (28) with respect to ν gives

$$\frac{\partial e_i(\nu)}{\partial \nu} \times \left[1 - u^2 + \nu^2 + 4ue_i(\nu) - 3e_i^2(\nu) \right] = -2\nu e_i(\nu), \quad (34)$$

which, when combined with equations (30) and (32), leads to the expected solution [30],

$$\nu(0) = 0 = \left. \frac{df^w(\delta)}{d\delta} \right|_{\delta=0}. \quad (35)$$

Similarly, by differentiating equation (34) with respect to ν and using equation (33), we obtain (see Appendix A)

$$\left. \frac{d^2 f^w(\delta)}{d\delta^2} \right|_{\delta=0} = \frac{g(u)}{2(1+w[ug(u)-1])}, \quad (36)$$

where

$$g(u) = \left(\frac{u}{2} + \sqrt{1 + \left(\frac{u}{2}\right)^2} \right) \times \left[1 + \left(\frac{u}{2} + \sqrt{1 + \left(\frac{u}{2}\right)^2} \right)^2 \right]. \quad (37)$$

Turning to the ensemble correlation energy (per unit of $2t$),

$$e_c^w(\delta) = f^w(\delta) - f^w(\delta, u=0) - e_{\text{Hx}}^w(\delta), \quad (38)$$

where, according to equation (22),

$$e_{\text{Hx}}^w(\delta) = \frac{u}{2} \left[1 + w - \frac{(3w-1)\delta^2}{(1-w)^2} \right], \quad (39)$$

we finally obtain from equations (35) and (36) the following expansion through second order in δ ,

$$e_c^w(\delta) = (1-w) \left[1 - \sqrt{1 + \left(\frac{u}{2}\right)^2} \right] + \frac{\delta^2}{4} \left[\frac{g(u)}{1+w[ug(u)-1]} - \frac{2(u+1-w(3u+1))}{(1-w)^2} \right] + \mathcal{O}(\delta^4), \quad (40)$$

where we used the simplified expression

$$f^w(0) = \frac{u(1+w)}{2} - (1-w)\sqrt{1 + \left(\frac{u}{2}\right)^2}, \quad (41)$$

which is deduced from equations (27), (35), (A.3), and (A.4). Note that, as expected, the expansion obtained by Carrascal et al. around $n=1$ for the ground-state functional (see Eq. (B.13) in Ref. [31] where ρ corresponds to our $|\delta|$) is recovered from equation (40) when $w=0$.

Let us finally focus on the behavior of the expansion in equation (40) when $|\delta|=1/2$ and $w=\frac{1}{2}-\eta$ where $\eta \ll 1$ (i.e. close to the equi-ensemble case and far from the symmetric case). Truncation through second order in

δ and first order in η gives

$$2e_c^{w=\frac{1}{2}-\eta} \left(\pm \frac{1}{2} \right) \approx \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\frac{u}{2} + \sqrt{1 + \left(\frac{u}{2}\right)^2}} + \frac{g(u)}{4(1+ug(u))} \right] + \eta \left[3 - 5u - 2\sqrt{1 + \left(\frac{u}{2}\right)^2} - \frac{g(u)(1-ug(u))}{2(1+ug(u))^2} \right]. \quad (42)$$

Interestingly, the latter correlation energy expression will vary as follows in the strongly correlated limit,

$$e_c^{w=\frac{1}{2}-\eta} \left(\pm \frac{1}{2} \right)_{u \rightarrow +\infty} \approx \frac{1}{4} - 3u\eta, \quad (43)$$

and, as readily seen, an unphysical positive result is obtained when $\eta=0$. In other words, the expansion in equation (40) is expected to fail in practice if calculations are performed with $w=1/2$ in such regimes of density and correlation. Note also that, when $\eta>0$, the expansion in equation (43) becomes

$$e_c^{w=\frac{1}{2}-\eta} \left(\pm \frac{1}{2} \right)_{u \rightarrow +\infty} \approx -3u\eta, \quad (44)$$

which is actually incorrect, as will be discussed further in Section 3.3.

3.2 Expansion in the weakly correlated regime

By following the same strategy as in Section 3.1, we will expand in this section the ensemble Legendre–Fenchel transform around $u=0$ for a *fixed* ensemble non-interacting ν -representable deviation δ from the symmetric case, i.e. any deviation such that (see Eq. (23))

$$|\delta| \leq 1-w. \quad (45)$$

For clarity, we will make both u - and δ -dependencies explicit in equation (27), thus leading to

$$f^w(\delta, u) = \sup_{\nu} \left\{ (1-w)e_0(\nu, u) + we_1(\nu, u) + \nu\delta \right\} = (1-w)e_0(\nu^w(\delta, u), u) + we_1(\nu^w(\delta, u), u) + \nu^w(\delta, u)\delta, \quad (46)$$

and the Taylor expansion

$$f^w(\delta, u) = f^w(\delta, 0) + u \left. \frac{df^w(\delta, u)}{du} \right|_{u=0} + \frac{u^2}{2} \left. \frac{d^2 f^w(\delta, u)}{du^2} \right|_{u=0} + \mathcal{O}(u^3), \quad (47)$$

where, according to equation (20),

$$f^w(\delta, 0) = T_s^w(1+\delta)/(2t) = -\sqrt{(1-w)^2 - \delta^2}, \quad (48)$$

with the corresponding maximizing (KS) potential [30]

$$\nu^w(\delta, 0) = \frac{\delta}{\sqrt{(1-w)^2 - \delta^2}}. \quad (49)$$

From the stationarity condition in equation (32), which holds for any u and that, for clarity, we will rewrite as follows,

$$\left[(1-w) \frac{\partial e_0(\nu, u)}{\partial \nu} + w \frac{\partial e_1(\nu, u)}{\partial \nu} \right]_{\nu=\nu^w(\delta, u)} = -\delta, \quad (50)$$

it comes

$$\frac{df^w(\delta, u)}{du} = \left[(1-w) \frac{\partial e_0(\nu, u)}{\partial u} + w \frac{\partial e_1(\nu, u)}{\partial u} \right]_{\nu=\nu^w(\delta, u)}, \quad (51)$$

and

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2 f^w(\delta, u)}{du^2} \right|_{u=0} &= \left[(1-w) \frac{\partial^2 e_0(\nu, u)}{\partial \nu \partial u} \right. \\ &\quad \left. + w \frac{\partial^2 e_1(\nu, u)}{\partial \nu \partial u} \right]_{\nu=\nu^w(\delta, 0), u=0} \times \left. \frac{\partial \nu^w(\delta, u)}{\partial u} \right|_{u=0} \\ &\quad + \left[(1-w) \frac{\partial^2 e_0(\nu, u)}{\partial u^2} + w \frac{\partial^2 e_1(\nu, u)}{\partial u^2} \right]_{\nu=\nu^w(\delta, 0), u=0}, \quad (52) \end{aligned}$$

where the linear response of the potential $\partial \nu^w(\delta, u)/\partial u$ is determined by differentiating equation (50) with respect to u , thus leading to

$$\frac{\partial \nu^w(\delta, u)}{\partial u} = - \frac{(1-w) \frac{\partial^2 e_0(\nu, u)}{\partial \nu \partial u} + w \frac{\partial^2 e_1(\nu, u)}{\partial \nu \partial u}}{(1-w) \frac{\partial^2 e_0(\nu, u)}{\partial \nu^2} + w \frac{\partial^2 e_1(\nu, u)}{\partial \nu^2}} \Bigg|_{\nu=\nu^w(\delta, u)}. \quad (53)$$

As shown in Appendix B, simple expressions (in terms of δ and w) can be obtained for all energy derivatives, thus showing that the exact ensemble Hx energy is recovered through first order in u , as expected, while the ensemble correlation energy (obtained through second order in u) reads

$$\begin{aligned} \frac{e_c^w(\delta, u)}{u^2} &= \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f^w(\delta, u)}{du^2} \right|_{u=0} + \mathcal{O}(u) \\ &= - \frac{[(1-w)^2 - \delta^2]^{3/2}}{8(1-w)^2} \times \left[1 + \frac{\delta^2}{(1-w)^2} \right. \\ &\quad \left. \times \left(3 - \frac{4(1-3w)^2}{(1-w)^2} \right) \right] + \mathcal{O}(u). \quad (54) \end{aligned}$$

Note that, by inserting the following expansion of $g(u)$ (see Eq. (37)) into equation (40),

$$g(u) = 2(1+u) + \frac{5}{4}u^2 + \mathcal{O}(u^3), \quad (55)$$

or by expanding the expression in equation (54) through second order in δ , we recover the same expression, as expected [31],

$$\frac{e_c^w(\delta, u)}{u^2} = -\frac{(1-w)}{8} + \frac{\delta^2 [8(1-3w)^2 - 3(1-w)^2]}{16(1-w)^3} + \mathcal{O}(u, \delta^4). \quad (56)$$

As readily seen from equation (56), in this regime of correlation, the ensemble density-functional correlation energy will be concave when $\frac{21-4\sqrt{6}}{69} \approx 0.16 \leq w \leq \frac{21+4\sqrt{6}}{69} \approx 0.45$, and convex otherwise.

3.3 Strongly correlated limit

Let us, for convenience, consider the Legendre–Fenchel transform in equation (27) per unit of u ,

$$\begin{aligned} \bar{f}^w(\delta) &= f^w(\delta)/u \\ &= \sup_{\bar{\nu}} \left\{ (1-w)\bar{e}_0(\bar{\nu}) + w\bar{e}_1(\bar{\nu}) + \bar{\nu}\delta \right\}, \quad (57) \end{aligned}$$

where $\bar{\nu} = \nu/u$ and, according to equation (28), the $\bar{\nu}$ -dependent ground- and first-excited-state energies are, in the strongly correlated limit ($u \rightarrow +\infty$), solutions of

$$\bar{e}_i \times (\bar{\nu}^2 - 1) + 2(\bar{e}_i)^2 = (\bar{e}_i)^3, \quad (58)$$

thus leading to

$$\begin{aligned} \bar{e}_0(\bar{\nu}) &= \inf \left\{ 0, 1 - |\bar{\nu}| \right\}, \\ \bar{e}_1(\bar{\nu}) &= \sup \left\{ 0, 1 - |\bar{\nu}| \right\}. \quad (59) \end{aligned}$$

Therefore,

$$\bar{f}^w(\delta) \xrightarrow{u \rightarrow +\infty} \sup \left\{ \bar{f}^{w, \leq}(\delta), \bar{f}^{w, \geq}(\delta) \right\}, \quad (60)$$

where, according to equation (45),

$$\begin{aligned} \bar{f}^{w, \geq}(\delta) &= \sup_{|\bar{\nu}| \geq 1} \left\{ (1-w)(1-|\bar{\nu}|) + \bar{\nu}\delta \right\} \\ &= \sup \left\{ \delta, -\delta \right\}, \quad (61) \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} \bar{f}^{w, \leq}(\delta) &= \sup_{|\bar{\nu}| \leq 1} \left\{ w(1-|\bar{\nu}|) + \bar{\nu}\delta \right\} \\ &= \sup \left\{ \delta, w, -\delta \right\}. \quad (62) \end{aligned}$$

We conclude that

$$\bar{f}^w(\delta) \xrightarrow{u \rightarrow +\infty} \sup \left\{ \delta, w, -\delta \right\}. \quad (63)$$

A graphical summary of equation (63) is given in Figure 1. As readily seen, the functional will return w for densities in the range $|\delta| \leq w$, thus leading to (see Eqs. (39) and (48)),

$$\frac{e_c^w(\delta)}{u} \xrightarrow{u \rightarrow +\infty} -\frac{1}{2} \left[(1-w) - \frac{(3w-1)\delta^2}{(1-w)^2} \right]. \quad (64)$$

Interestingly, the Taylor expansion of the ensemble correlation energy through second order in δ (see Eq. (40)) is becoming exact in the strongly correlated limit for densities in the range $|\delta| \leq w$. As readily seen from equation (64), in this regime of correlation, the density-functional ensemble correlation energy is concave if $0 < w \leq 1/3$ and convex otherwise. From equations (45) and (63), we finally see that, as expected [30], the ensemble functional equals the ground-state one for densities in the range $w \leq |\delta| \leq 1-w$:

$$\bar{f}^w(\delta) = \bar{f}^{w=0}(\delta) = |\delta|. \quad (65)$$

As a result, in this density regime, the ensemble correlation energy reads

$$\frac{e_c^w(\delta)}{u} \xrightarrow{u \rightarrow +\infty} |\delta| - \frac{1}{2} \left[(1+w) - \frac{(3w-1)\delta^2}{(1-w)^2} \right]. \quad (66)$$

In the particular case $|\delta| = 1/2$ and $w = \frac{1}{2} - \eta$ ($\eta > 0$) which has been considered previously in Section 3.1, equation (66) is applicable, thus leading to the following Taylor expansion through first order in η ,

$$e_c^{w=\frac{1}{2}-\eta} \left(\pm \frac{1}{2} \right) \xrightarrow{u \rightarrow +\infty} -2\eta u. \quad (67)$$

Note that, in contrast to the expression in equation (43), the exact expression in equation (67) always gives a negative correlation energy, as it should. Note also that the expansion in equation (44) is indeed incorrect.

For a *fixed* density deviation δ , the ensemble correlation energy $e_c^w(\delta)$ becomes a function of w whose domain of definition is given by the non-interacting ensemble representability condition, i.e. $0 \leq w \leq 1 - |\delta|$. In the particular case

$$1 - |\delta| \leq |\delta| \leq 1 - w, \quad (68)$$

or, equivalently,

$$1/2 \leq |\delta| \leq 1 - w, \quad (69)$$

the expression in equation (66) applies and, consequently,

$$\frac{1}{u} \frac{\partial e_c^w(\delta)}{\partial w} \xrightarrow{u \rightarrow +\infty} -\frac{1}{2} \left[1 - \frac{\delta^2(1+3w)}{(1-w)^3} \right]. \quad (70)$$

On the other hand, if $|\delta| \leq 1 - |\delta|$ or, equivalently,

$$|\delta| \leq 1/2, \quad (71)$$

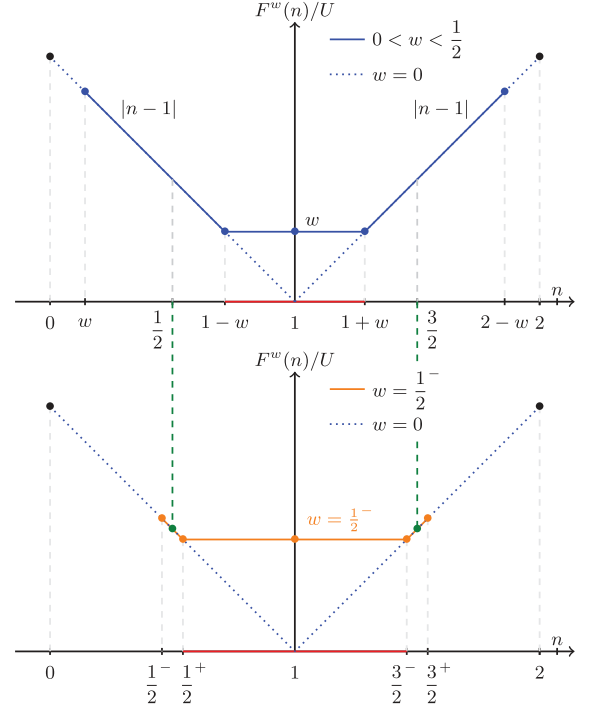


Fig. 1. Graphical representation of the exact ensemble functional $F^w(n)$ in the $U/t \rightarrow +\infty$ limit. The general case where the ensemble weight is in the range $0 < w < 1/2$ is shown in the top panel. The particular case $w = (1/2)^- = (1/2) - \eta$ where $\eta \rightarrow 0^+$ is shown in the bottom panel. The (weight-dependent) density domain where the ensemble functional differs from the ground-state one is shown in red.

then two cases must be distinguished. Either $0 \leq w \leq |\delta|$ and, in this case, equation (70) applies, or $|\delta| \leq w \leq 1 - |\delta|$ and then equation (64) applies, thus leading to

$$\frac{1}{u} \frac{\partial e_c^w(\delta)}{\partial w} \xrightarrow{u \rightarrow +\infty} \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\delta^2(1+3w)}{(1-w)^3} \right]. \quad (72)$$

Note that, as readily seen from equations (70) and (72), and expected from reference [30], for densities that fulfill the condition in equation (71), there is a jump in the ensemble correlation energy derivative with respect to the weight w when the latter crosses $|\delta|$:

$$\left[\frac{\partial e_c^w(\delta)}{\partial w} \Big|_{w=|\delta|^+} - \frac{\partial e_c^w(\delta)}{\partial w} \Big|_{w=|\delta|^-} \right] \xrightarrow{u \rightarrow +\infty} u. \quad (73)$$

Let us finally consider the particular case of the ensemble ($w = 1/2$) for which the derivative of the ensemble correlation energy must be taken at $w = \frac{1}{2} - \eta$ where $\eta \rightarrow 0^+$. In the strongly correlated limit (which also

corresponds to the atomic $t = 0$ limit) we should have

$$\frac{1}{u} \left. \frac{\partial e_c^w(\delta = \pm \frac{1}{2})}{\partial w} \right|_{w=\frac{1}{2}^-} \xrightarrow{u \rightarrow +\infty} 2, \quad (74)$$

while the expression in equation (72) predicts the (unphysical) result

$$\frac{1}{u} \left. \frac{\partial e_c^w(\delta = \pm \frac{1}{2})}{\partial w} \right|_{w=\frac{1}{2}^+} \xrightarrow{u \rightarrow +\infty} 3. \quad (75)$$

Note that equations (74) and (75) are in agreement with equations (44) and (67).

4 Density-functional approximations and computational details

A summary of the various DFAs that will be tested on the Hubbard dimer in Section 5 is given here. The simplest approximation consists in using the (weight-independent) ground-state (GS) xc functional,

$$E_x^w(n) \rightarrow E_x^{w=0}(n) \text{ and } E_c^w(n) \rightarrow E_c^{w=0}(n). \quad (76)$$

It will be referred to as GSxc. The other approximations will all use the (weight-dependent) ensemble exact exchange functional (see Eq. (22)). The ensemble exchange-only approximation ($E_c^w(n) \rightarrow 0$) will be referred to as EEXX. The ensemble correlation energy will then be modeled either at the (weight-independent) ground-state level,

$$E_c^w(n) \rightarrow E_c^{w=0}(n), \quad (77)$$

thus giving the GSc approximation, or with weight-dependent functionals. In the latter case, we will use the perturbation theory expansion through second order (PT2) in the density deviation $\delta = n - 1$ from the symmetric case (the expansion is given in equation (40) and will be referred to as δ -PT2) as well as the PT2 expansion in the weakly correlated regime, i.e. around $u = U/(2t) = 0$ (the expansion is given in equation (54) and will be referred to as u -PT2). All calculations have been performed with $2t = 1$. The accurate parameterization of Carrascal et al. (see Eqs. (102)–(115) in Refs. [31,40]) has been used for the ground-state correlation functional in GSxc and GSc calculations. Excitation energies have been computed within the various approximations either by differentiation (see Eq. (15)) or by linear interpolation (see Eq. (14)). In the former case, the excitation energy reads as follows, according to equation (20),

$$\frac{dE^w}{dw} = \frac{2t(1-w)}{\sqrt{(1-w)^2 - (1-n^w)^2}} + \left. \frac{\partial E_x^w(n)}{\partial w} \right|_{n=n^w} + \left. \frac{\partial E_c^w(n)}{\partial w} \right|_{n=n^w}. \quad (78)$$

5 Results and discussion

In practical DFT calculations, the error in the energy is not only due to the approximate functional that is employed. It also depends on the deviation from the exact result of the density obtained by the minimization in equation (18), which is formally equivalent to solving the ensemble KS equations self-consistently. Therefore, in the following, we will distinguish the so-called functional driven error (Sect. 5.1), which is evaluated for a *fixed* density n , from the density driven one, which will be discussed in the rest of this section.

5.1 DFAs and functional driven error

Functional driven errors have already been studied in reference [30] for both GSc and GSxc approximations. Density functional correlation energies obtained at the δ -PT2 level (see Eq. 40) are shown in Figure 2. As expected, accurate correlation energies are obtained around $n = 1$. We also observe the changes in convexity when w increases in both weakly and strongly correlation regimes, as predicted by equations (56) and (64), respectively. A major drawback of the δ -PT2 approximation is that it gives a non-zero (even positive) correlation energy at the border of the v -representability domain, which is of course unphysical (see Appendix C). In the light of Figure 2, it is clear that δ -PT2 should only be applied to equi-ensembles (i.e. for $w = 1/2$). Even though, in that case, accurate correlation energies are obtained for a larger range of densities, in particular in the strongly correlated regime, a spurious positive contribution remains when $n = 1/2$ or $n = 3/2$ as U increases, as expected from equation (43) and illustrated in Figure 3.

Turning to the u -PT2 approximation (see Eq. (54) and Fig. 4), accurate correlation energies are obtained in the weakly correlated regime for *all* densities, as expected. Errors become large, especially around the symmetric $n=1$ ensemble density, as U increases. Interestingly, the equi-ensemble seems to be less affected by the overestimation of the correlation energy than ensembles where the ground state dominates (i.e. $w \ll 1/2$). Finally, unlike δ -PT2, u -PT2 gives by construction (see Eq. (54)) the correct correlation energy (which is equal to zero as shown in Appendix C) at the border of the representability domain.

5.2 Density-functional total energy profile and minimizing densities for equi-ensembles

This section deals with the optimization of the ensemble density through minimization of the total ensemble density-functional energy in equation (19). For analysis purposes, exact ensemble densities have been plotted in Figure 5 with respect to U and Δv_{ext} for various values of the ensemble weight w . As expected from reference [30], the interacting density profile ($U > 0$) satisfies the non-interacting v -representability condition in equation (23). Density domains can clearly be distinguished and, in particular, it appears that the ensemble density undertakes critical changes around $U/\Delta v_{\text{ext}} \approx \pm 1$ and $\Delta v_{\text{ext}} \approx 0$, which can be summarized as follows when $U/(2t)$ is

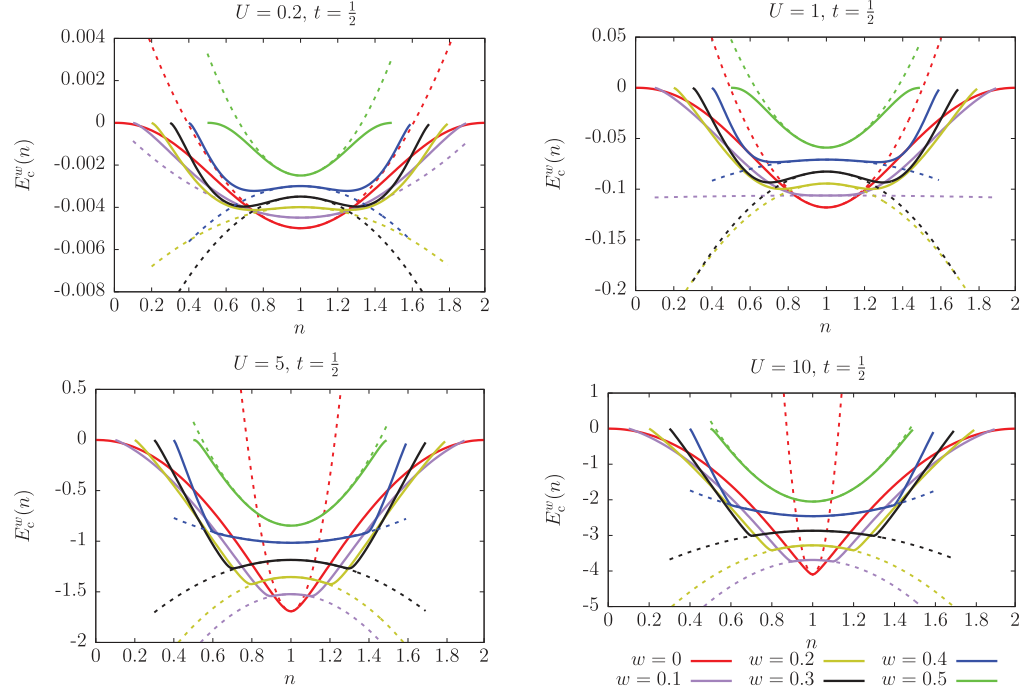


Fig. 2. δ -PT2 correlation energy (dashed lines) plotted as a function of the density for various correlation regimes and ensemble weights. Comparison is made with the exact results (solid lines) of reference [30].

sufficiently large,

$$n^w \approx \begin{cases} w & -1 < \frac{U}{\Delta v_{\text{ext}}} < 0 \\ 1-w & -\infty < \frac{U}{\Delta v_{\text{ext}}} < -1 \\ 1 & \text{for } \Delta v_{\text{ext}} \approx 0 \\ 1+w & +1 < \frac{U}{\Delta v_{\text{ext}}} < +\infty \\ 2-w & 0 < \frac{U}{\Delta v_{\text{ext}}} < +1. \end{cases} \quad (79)$$

Note that, in the particular case of the equi-ensemble ($w = 1/2$), ensemble densities will essentially be equal to $1/2$, 1 (in the vicinity of the symmetric case) or $3/2$.

Let us now focus on the approximate calculation of ensemble densities. Calculating the ensemble energy profiles for the set of non-interacting v -representable ensemble densities within all aforementioned approximations will allow us to detect possible local minima that can lead to wrong minimizing ensemble densities and convergence issues. In the exact theory, both non-interacting kinetic and xc functionals are weight-dependent so that the total density-functional energy is strictly convex. In practical calculations, however, there is no straightforward way to develop weight-dependent functionals and one has to recur to approximations such as neglecting the weight dependence, like in GSxc (see Sect. 4). In the following, we

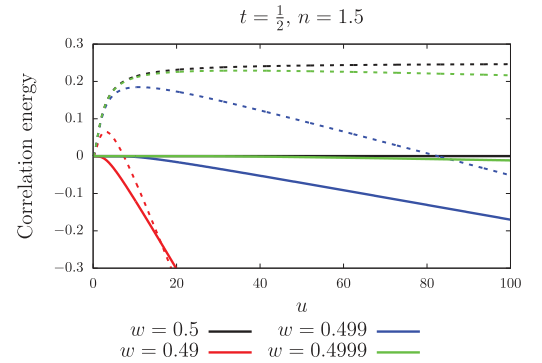


Fig. 3. δ -PT2 correlation energy (dashed lines) plotted as a function of $u = U/(2t)$ for $n = 1.5$ and weights close to $1/2$. Comparison is made with the exact results (solid lines).

discuss what effect the neglect or the (partial) introduction of weight dependence in the xc functional has on the profile of the total ensemble energy.

A selection of peculiar and problematic cases are plotted in Figure 6. The minimizing ensemble densities are obtained by global brute-force minimization and are plotted as a function of U for the symmetric and asymmetric cases in Figure 7. The GSxc approximation has no convexity issue as both the kinetic and the exact ground-state

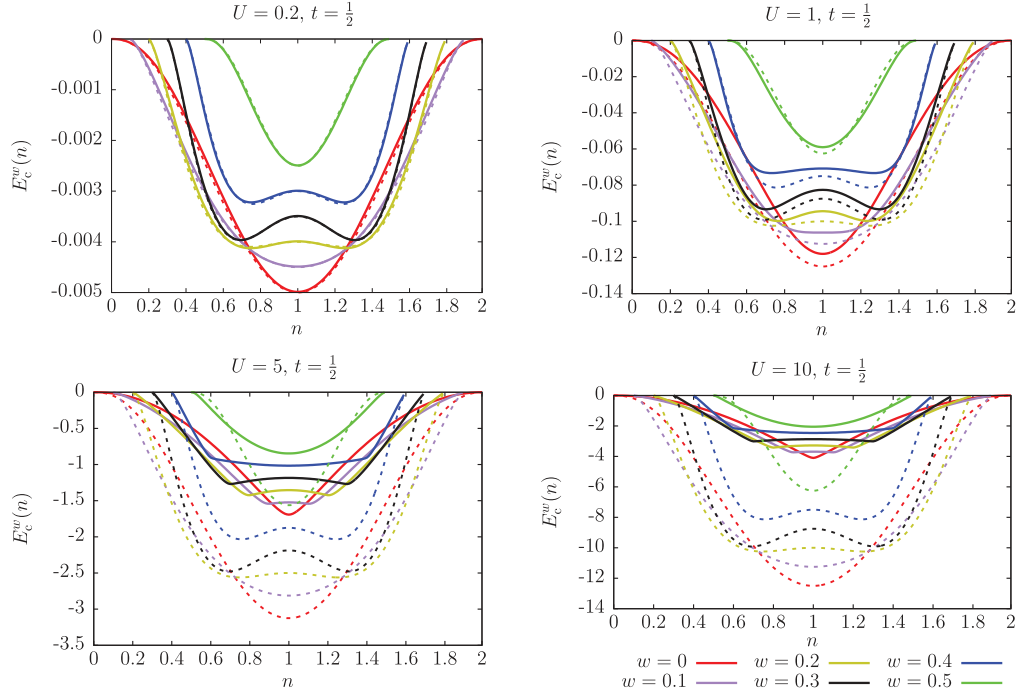


Fig. 4. u -PT2 correlation energy (dashed lines) plotted as a function of the density for various correlation regimes and ensemble weights. Comparison is made with the exact results (solid lines) of reference [30].

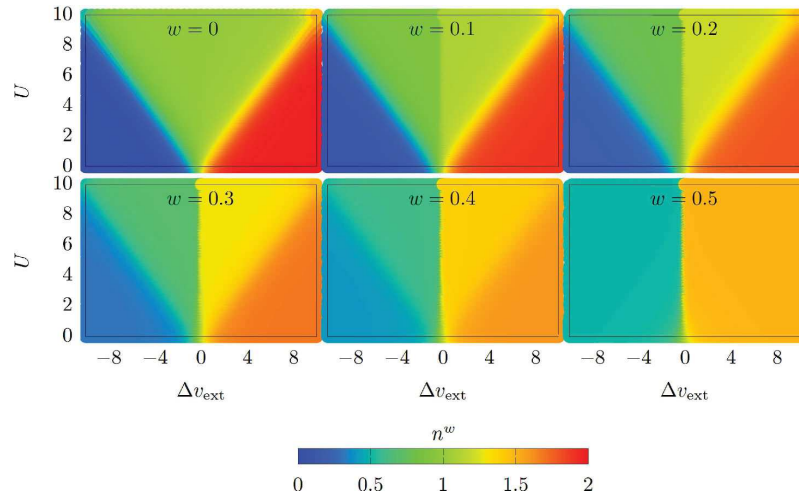
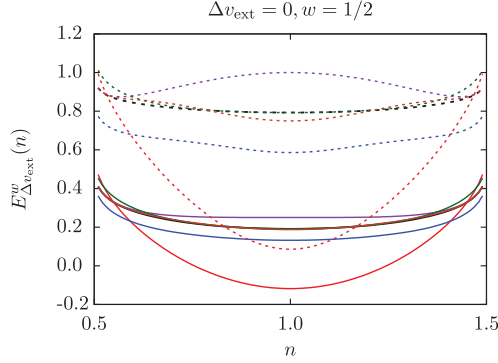


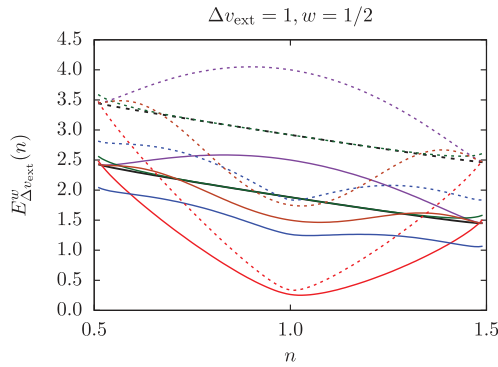
Fig. 5. Map of the exact ensemble density plotted as a function of U and Δv_{ext} for various ensemble weights.

functionals are strictly convex. Nevertheless, it gives quite poor equi-ensemble energies (see Fig. 6), which is due to the fact that, for $w = 1/2$, the excited state contributes to half of the ensemble energy and thus the weight dependence cannot be completely neglected. The minimizing ensemble densities are correct in the symmetric case (top

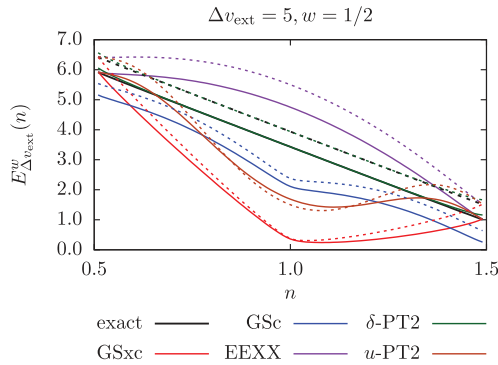
panel of Fig. 6) but as soon as Δv_{ext} increases they are too far off from the exact ones (see Fig. 7). Turning to the GSc approximation (see Sect. 4), the equi-ensemble energy profile is not strictly convex for all values of U (see Fig. 6). On the one hand, adding the EEXX to the ground-state correlation functional yields better equi-ensemble energies than



(a) Symmetric case (solid lines: $U = 1$, dashed lines: $U = 2$).



(b) Asymmetric case (solid lines: $U = 4$, dashed lines: $U = 6$).



(c) Asymmetric case (solid lines: $U = 7$, dashed lines: $U = 8$).

Fig. 6. Exact and approximate total equi-ensemble density-functional energies plotted for various interaction strengths and external potentials. See text for further details.

GSxc but they are still too poorly described. The minimizing ensemble densities, on the other hand, are exact in the symmetric case and in asymmetric cases where Δv_{ext} is sufficiently large compared to U (see Fig. 7). However, in the intermediate case, i.e. when $U \gg \Delta v_{ext}$ (see the

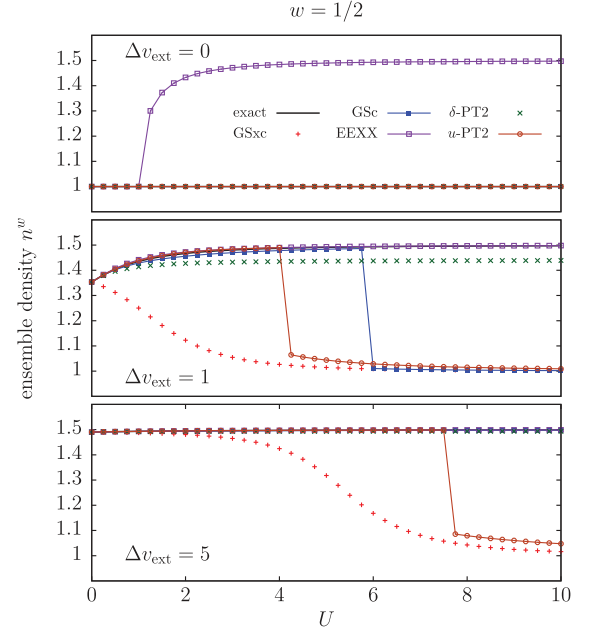


Fig. 7. Exact and approximate equi-ensemble minimizing densities plotted as a function of U for various external potentials. See text for further details.

middle panel of Fig. 6), the global minimum abruptly switches place with another minimum located at $n = 1$ and causes the discontinuity at $U = 6$ in the plot of the minimizing ensemble density as a function of U (see the middle panel of Fig. 7). Let us stress that, even when GSc gives the right density by global minimization, the existence of local minima and maxima in the strongly correlated regime will lead to serious convergence issues when searching for stationary densities, which would be equivalent to solving the ensemble KS equations self-consistently. This is due not only to the discontinuity in the ground-state xc potential at $n = 1$ [30,31] but also to the non-convexity of the equi-ensemble energy profile induced by the complete neglect of weight dependence in the correlation energy contribution.

Neglecting the correlation energy in the GSc scheme leads to the EEXX approximation. In the latter case, the minimization can be carried out analytically for the symmetric dimer (see Appendix D). When $w \leq 1/3$, the ensemble energy has a unique minimizing ensemble density, whereas for $w > 1/3$ there is a critical value of U beyond which the strict convexity is suppressed and two degenerate minima appear on the ensemble energy profile (see the top panel of Fig. 6). In the specific case where $w = 1/2$, this value is $U = 1$. This abrupt change explains why the EEXX minimizing ensemble density exhibits a discontinuity in the top panel of Figure 7. Away from the symmetric case, the EEXX equi-ensemble energy

has the correct global minimum even though it exhibits non-convexity. Note that, as shown in Appendix C, the equi-ensemble EEXX energy is exact at the border of the non-interacting v -representability domain, i.e. when $n = 1/2$ or $n = 3/2$.

Turning to the weight-dependent δ -PT2 correlation DFA (see Eq. (40)), the equi-ensemble energy exhibits convexity in both weakly and strongly correlated regimes (see Fig. 6). Thus, unlike GSc and EEXX, the minimization scheme is robust and does not lead to discontinuities in the minimizing ensemble densities. δ -PT2 is essentially exact around the symmetric case, by construction. Errors appear in the minimizing density when $U \gg \Delta v_{\text{ext}} > 0$ (see the middle panel of Fig. 7). As in GSc, as soon as Δv_{ext} is sufficiently large, the exact minimizing ensemble density is almost recovered. Moreover, thanks to the absence of density derivative discontinuities in the δ -PT2 correlation functional (see Fig. 2), self-consistent calculations of (stationary) ensemble densities in the strongly correlated regime are expected to converge smoothly, which is clearly an advantage from a practical point of view.

Let us finally discuss the performance of the u -PT2 approximation which uses a weight-dependent density-functional correlation energy based on a perturbative expansion of the exact correlation energy around $U = 0$ (see Eq. (54)). As expected, u -PT2 performs well in the weakly correlated regime. As soon as U increases, it faces the same problem as GSc and EEXX (see middle and bottom panels of Fig. 6). Indeed, the ensemble energy loses convexity (local minima and maxima appear), which leads to discontinuities in the minimizing ensemble densities (see the middle and bottom panels of Fig. 7).

In summary, including weight dependence into the ensemble correlation energy is crucial in order to obtain quantitatively good results (densities and energies) and avoid potential convergence issues when searching for stationary densities of the total energy or, equivalently, when solving the self-consistent ensemble KS equations. Furthermore, keeping only the weight dependence in the exchange part has proven to be insufficient. The best reproduction of the exact equi-ensemble energy profiles and minimizing ensemble densities is by far obtained by the δ -PT2 approximation. It is valid for both the weakly and strongly correlated regime and, despite being based on an expansion around $n = 1$, it also yields decent results in the asymmetric case.

5.3 Ensemble energy derivatives

In practice, any weight in the range $0 \leq w \leq 1/2$ can in principle be used for computing the excitation energy. As argued in Section 5.1, we expect the equi-ensemble case ($w = 1/2$) to be the most favorable one for the DFAs discussed previously, especially δ -PT2 (see Eq. (40)). We focus in this section on the calculation of approximate excitation energies by differentiation (see Eq. (78)). In order to evaluate both functional driven and total errors, results obtained with the exact and the minimizing ensemble densities are shown in Figures 8 and 9, respectively.

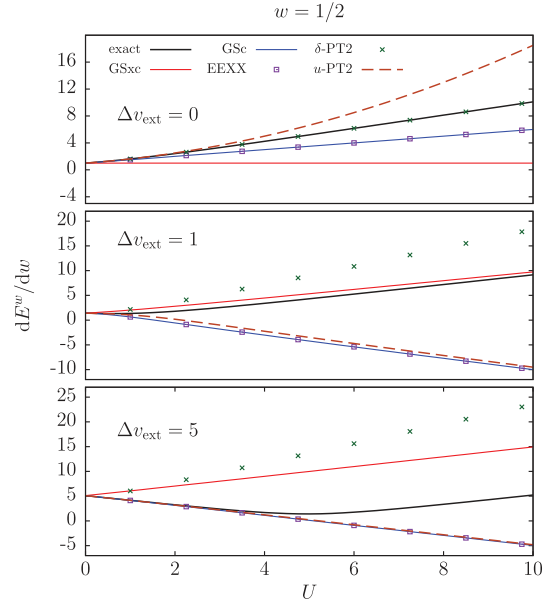


Fig. 8. Exact and approximate ensemble energy derivatives calculated with the *exact* ensemble density and plotted as a function of U in the equi-ensemble case and for various external potentials.

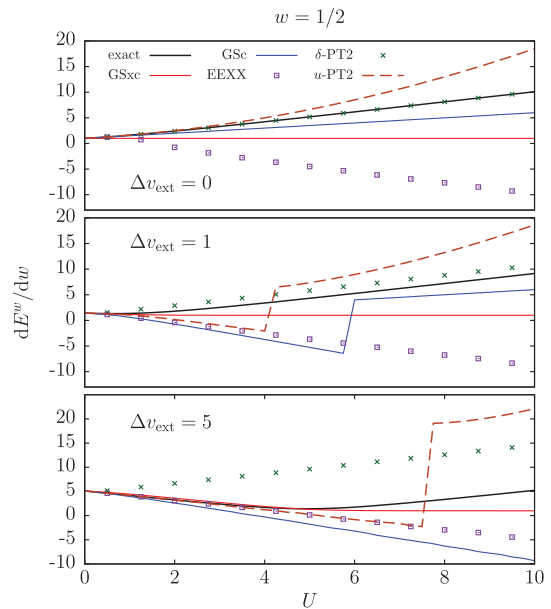


Fig. 9. Exact and approximate ensemble energy derivatives calculated with the *minimizing* ensemble densities and plotted as a function of U in the equi-ensemble case and for various external potentials.

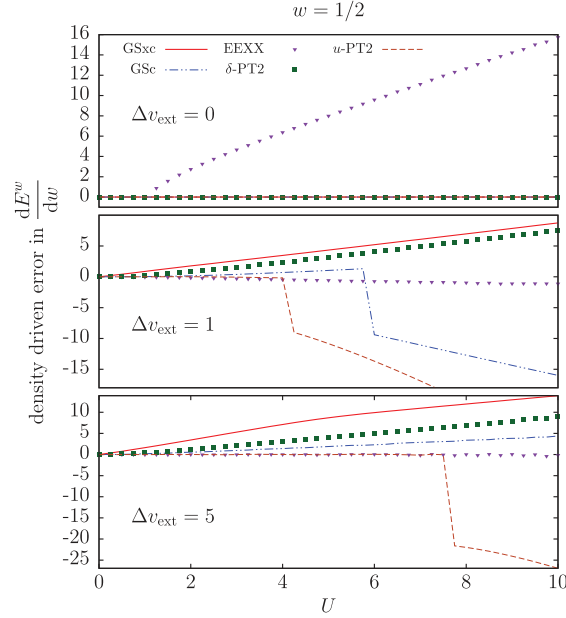


Fig. 10. density driven error in the ensemble energy derivative evaluated for each DFA as the difference between $dE_{\text{DFA}}^w(n)/dw|_{n=n_{\text{exact}}^w}$ and $dE_{\text{DFA}}^w(n)/dw|_{n=n_{\text{DFA}}^w}$, where n_{DFA}^w denotes the minimizing ensemble density. The result is plotted as a function of U in the equi-ensemble case and for various external potentials.

In addition, the difference between the two excitation energies is plotted in Figure 10, in order to visualize the impact of density driven errors.

As shown in Figure 9, all the DFAs using a weight-independent ensemble correlation energy (namely GSxc, GSc, and EEXX) underestimate the excitation energy. Unphysical negative excitation energies are even obtained with GSxc and EEXX in the strongly correlated regime, as expected [30]. In the latter regime, EEXX exhibits large density driven errors in the symmetric case only, in agreement with Section 5.2. In the asymmetric case, the error is purely functional driven. The opposite is observed for GSxc. Note that, at the GSc level of approximation and for $\Delta v_{\text{ext}} = 1$ (see the middle panel of Fig. 9), the excitation energy exhibits a discontinuity around $U = 6$, as expected from Section 5.2. Interestingly, even though GSc gives a completely wrong ensemble density in this regime of correlation, the accumulation of functional and density driven errors (see the middle panels of Figs. 8 and 10) leads to relatively good excitation energies.

Turning to weight-dependent correlation DFAs, u -PT2 (see Eq. (54)) performs well only for relatively small U values, as expected. The discontinuities observed for large U values in asymmetric cases are induced by sudden changes in the minimizing ensemble density as U increases (see Sect. 5.2 for further details). Unlike GSxc, u -PT2 does not benefit from error cancellations in the strongly correlated regime. In the asymmetric case, the excitation energies

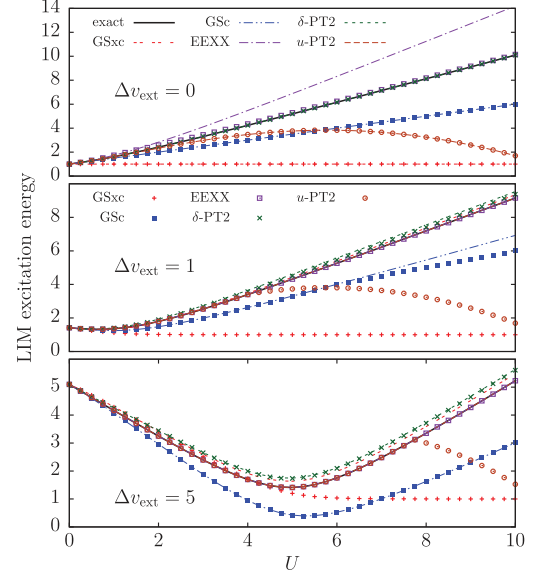


Fig. 11. Excitation energies calculated with respect to U by linear interpolation for various DFAs and external potentials. Results obtained with the *exact* equi-ensemble density (dashed lines) are compared with those obtained with the minimizing densities (shown with points). Colors are used for distinguishing the DFAs.

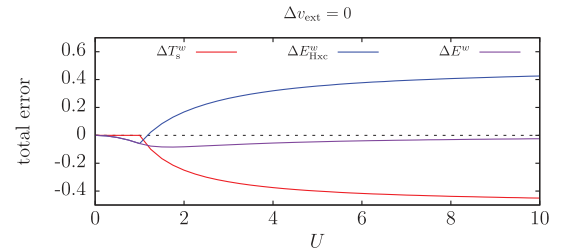


Fig. 12. Total error $\Delta E^w = \Delta T_s^w + \Delta E_{\text{Hxc}}^w$ in the equi-ensemble ($w = 1/2$) energy plotted as a function of U for the EEXX approximation in the symmetric dimer. Non-interacting kinetic energy $\Delta T_s^w = T_s^w(n_{\text{exact}}^w) - T_s^w(n_{\text{EEXX}}^w)$ and Hxc energy $\Delta E_{\text{Hxc}}^w = E_{\text{Hxc}}^{w,\text{exact}}(n_{\text{exact}}^w) - E_{\text{Hxc}}^{w,\text{exact}}(n_{\text{EEXX}}^w)$ contributions are shown in order to highlight error cancellations.

are indeed significantly overestimated (see the middle and bottom panels of Fig. 9). Note that taking into account functional driven errors only would lead to negative excitation energies in this case (see the middle and bottom panels of Fig. 8). Thanks to (too) large additional density driven errors (see the middle and bottom panels of Fig. 10), positive excitation energies are finally obtained.

Let us now focus on the δ -PT2 approximation (see Eq. (40)). It is, by construction, exact for the symmetric dimer. In the asymmetric $\Delta v_{\text{ext}} = 5$ case, however, δ -PT2 overestimates the excitation energy significantly as U increases. This was actually expected from

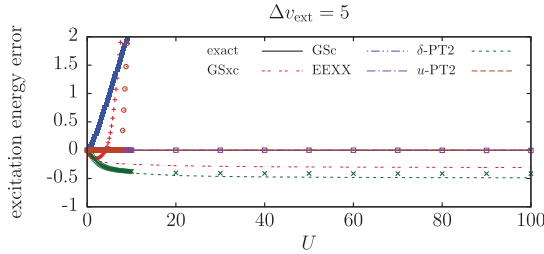


Fig. 13. Errors in the LIM excitation energy plotted as a function of U for the various DFAs and $\Delta v_{\text{ext}} = 5$. The total error ($\Omega^{\text{exact}} - \Omega^{\text{LIM}}(n_{\text{DFA}}^{w=1/2})$) is shown with points. Dashed lines are used for plotting the functional driven error contribution ($\Omega^{\text{exact}} - \Omega^{\text{LIM}}(n_{\text{exact}}^{w=1/2})$). Colors are used for distinguishing the DFAs. See text for further details.

equations (74) and (75) since the ensemble density is, in this case, close to $3/2$ (see the bottom panel of Fig. 7). Interestingly, the density driven error is substantial in this case (see the bottom panel of Fig. 10), which is quite surprising as minimizing and exact densities are very similar. As readily seen from equation (78), the non-interacting kinetic energy contribution to the ensemble energy derivative has a singularity at $n = 3/2$, thus making the excitation energy highly sensitive to changes in the density. Note finally that, even though the δ -PT2 excitation energy is too high in this regime of density and correlation, the density driven error removes a significant part of the functional driven one.

5.4 Linear interpolation method

The linear interpolation method (LIM) [24] is an alternative to the differentiation of the ensemble energy for the extraction of excitation energies. As readily seen from equation (14), the latter are calculated within LIM from both ground-state and equi-ensemble energies. Since we use the accurate parameterization of Carrascal et al. [31,40] for the ground-state correlation functional, errors in our LIM excitation energies will exclusively originate from the ensemble xc DFA that is used. Results obtained with the exact and minimizing ensemble densities are shown in Figure 11. In the symmetric case (top panel), δ -PT2 (see Eq. (40)) is exact in all correlation regimes while u -PT2 (see Eq. (54)) performs well only for relatively small U values, as expected. The lack of weight dependence in GSxc and GSc leads to an underestimation of the excitation energy. EEXX performs surprisingly well in this case, even though it exhibits large functional driven and density driven errors. As shown in Figure 12, these errors cancel each other as U increases. Note that the interaction derivative discontinuities around $U = 1$ in the non-interacting and Hxc ensemble energies originate from the sudden change in the minimizing ensemble density discussed previously (see the top panel of Fig. 7).

Turning to asymmetric cases (see the middle and bottom panels of Fig. 11), EEXX and exact excitation energy curves are essentially on top of each other. This is simply due to the fact that, as U increases, the ensemble

density becomes very close to $3/2$ so that the equi-ensemble correlation energy vanishes (see Appendix C). Note that, at the EEXX level of approximation, both functional and density driven errors are equal to zero in this case. Interestingly, inserting the exact equi-ensemble density into the GSxc functional gives relatively good results in the strongly correlated regime, as expected [30]. However, as shown in Figure 13, large density driven errors lead to a significant underestimation of the excitation energy in this regime. Note finally that, as expected from reference [30], GSc systematically underestimates the excitation energy. Regarding the weight-dependent correlation DFAs, u -PT2 performs as well as EEXX when the exact ensemble density (which is close to $3/2$) is used, as expected from equation (54). Unlike EEXX, u -PT2 suffers from significant density driven errors (see Fig. 13) when U is sufficiently large, thus leading to a deterioration of the excitation energy. On the other hand, δ -PT2 gives relatively accurate results in the same regime of density and correlation. As shown in Figure 13 and expected from equations (14), (43) and (67), a residual error (equal to -0.5 per unit of $2t$ when exact densities are used) is obtained as U increases, which is due to an unphysical positive correlation energy contribution. Note that the latter error is essentially functional driven.

6 Conclusions

Ensemble DFT for excited states has been applied to the two-electron Hubbard dimer. An ensemble consisting of the first two singlet states has been considered. While reference [30] was focusing on the exact calculation of (weight-dependent) correlation energies, the design of analytical density-functional approximations (DFAs) as well as their performance in practical (self-consistent) calculations has been investigated in this work. Simple DFAs based on the expansion of the exact ensemble Hohenberg–Kohn functional in various density and correlation regimes have been considered. Note that the use of Legendre–Fenchel transforms (rather than the usual Levy–Lieb constrained-search formalism which would involve two many-body wavefunctions) is extremely convenient since a single variable, namely the local potential difference Δv , is needed (see Eq. (25)).

As clearly shown in this simple but nontrivial model, the equi-ensemble case is the simplest one to model, as long as the ensemble density remains away from the border of the non-interacting v -representability domain. If so, the most reliable DFA, referred to as δ -PT2, uses an expansion through second order in the density deviation $\delta = n - 1$ from the symmetric case (see Eq. (40)). It performs relatively well in both weakly and strongly correlated regimes and is, by construction, exact for the symmetric dimer.

Excitation energies have been extracted in two ways. The differentiation with respect to the ensemble weight (see Eq. (15)) does not always give satisfactory results, especially in the asymmetric strongly correlated regime. A proper description of the weight-dependent correlation density derivative discontinuities in the strongly correlated regime would be needed. Those actually appear

at the border of the density domain of applicability of δ -PT2. The second approach (see Eq. (14)), namely the linear interpolation method (LIM), is much more reliable especially since it avoids the difficult task of modelling the xc derivative discontinuity. Despite a spurious positive correlation energy contribution which appears in the asymmetric case as the on-site repulsion increases, combining δ -PT2 with LIM gives relatively accurate results. Note that this spurious contribution originates from the fact that the equi-ensemble density is outside the domain of applicability of δ -PT2. Better DFAs would be obtained by interpolating the expansions obtained in the various regimes. This is left for future work.

Let us finally stress that the combination of the ensemble exact exchange-only energy (EEXX) (see Eq. (22) with LIM yields remarkably accurate excitation energies, even in the strongly correlated regime. In the symmetric case, both functional and density driven errors are large but they actually cancel each other.

Finally, we would like to stress that the technique we used for deriving the δ -PT2 functional (which relies on the Legendre–Fenchel transform formalism) is expected to be useful also for the development of ab initio weight-dependent exchange and correlation DFAs in finite model systems like electrons on a hypersphere [41]. Work is currently in progress in this direction.

This work was funded by the Ecole Doctorale des Sciences Chimiques 222 (Strasbourg) and the ANR (MCFUNEX project, Grant No. ANR-14-CE06- 0014-01). The authors are pleased to dedicate this work to Hardy Gross on the occasion of his 65th birthday.

Author contribution statement

All the authors were equally involved in the preparation of the manuscript (derivation of equations, implementation of the various approximations, test calculations and writing). All the authors have read and approved the final manuscript.

Appendix A: Simplified expression for

$$\left. \frac{d^2 f^w(\delta)}{d\delta^2} \right|_{\delta=0}$$

By differentiating equation (34) with respect to ν and taking $\nu = \nu(0) = 0$ it comes

$$\left. \frac{\partial^2 e_i(\nu)}{\partial \nu^2} \right|_{\nu=0} \times \left[1 - u^2 + 4ue_i(0) - 3e_i^2(0) \right] = -2e_i(0), \quad (\text{A.1})$$

since, according to equation (34), $\partial e_i(\nu)/\partial \nu|_{\nu=0} = 0$. In the particular (symmetric) case $\nu = 0$, equation (28) becomes

$$e_i = u \quad \text{or} \quad e_i^2 - ue_i - 1 = 0, \quad (\text{A.2})$$

thus leading to

$$e_0(0) = \frac{u - \sqrt{u^2 + 4}}{2} \quad (\text{A.3})$$

and

$$e_1(0) = u. \quad (\text{A.4})$$

In the following, we will use the shorthand notation $e = e_0(0)$ for convenience. Consequently, we obtain from equation (A.1) the following explicit expressions,

$$\left. \frac{\partial^2 e_0(\nu)}{\partial \nu^2} \right|_{\nu=0} = -\frac{2e}{1 - u^2 + 4ue - 3e^2}, \quad (\text{A.5})$$

or, equivalently (see Eq. (A.2)),

$$\left. \frac{\partial^2 e_0(\nu)}{\partial \nu^2} \right|_{\nu=0} = \frac{2e}{2 + u^2 - ue}, \quad (\text{A.6})$$

and

$$\left. \frac{\partial^2 e_1(\nu)}{\partial \nu^2} \right|_{\nu=0} = -2u. \quad (\text{A.7})$$

Combining equations (31), (33), (A.6), and (A.7) leads to

$$\left. \frac{d^2 f^w(\delta)}{d\delta^2} \right|_{\delta=0} = \frac{1}{2} \frac{2 + u^2 - ue}{w [e + u(2 + u^2 - ue)] - e}. \quad (\text{A.8})$$

Finally, by using the simplified expression,

$$2 + u^2 - ue = 1 + \left(\frac{u}{2} + \sqrt{1 + \left(\frac{u}{2} \right)^2} \right)^2, \quad (\text{A.9})$$

we obtain (see Eq. (37))

$$\frac{2 + u^2 - ue}{e} = -g(u), \quad (\text{A.10})$$

thus leading to the final expression in equation (36).

Appendix B: Simplified expressions for

$$\left. \frac{df^w(\delta, u)}{du} \right|_{u=0} \quad \text{and} \quad \left. \frac{d^2 f^w(\delta, u)}{du^2} \right|_{u=0}$$

According to equation (28), the individual energies read as follows in the non-interacting case ($u = 0$),

$$\begin{aligned} e_0(\nu, 0) &= -\sqrt{1 + \nu^2}, \\ e_1(\nu, 0) &= 0, \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

so that

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial e_0(\nu, u)}{\partial \nu} \right|_{u=0} &= -\frac{\nu}{\sqrt{1+\nu^2}}, \\ \left. \frac{\partial e_1(\nu, u)}{\partial \nu} \right|_{u=0} &= 0, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

and

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 e_0(\nu, u)}{\partial \nu^2} \right|_{u=0} &= -\frac{1}{(1+\nu^2)^{3/2}}, \\ \left. \frac{\partial^2 e_1(\nu, u)}{\partial \nu^2} \right|_{u=0} &= 0. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Moreover, we obtain the following expressions from the differentiation of equation (28) with respect to u and/or ν :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial e_0(\nu, u)}{\partial u} \right|_{u=0} &= \frac{1 - 2e_0^2(\nu, 0)}{1 + \nu^2 - 3e_0^2(\nu, 0)} \\ &= \frac{\nu^2 + \frac{1}{2}}{\nu^2 + 1}, \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

$$\left. \frac{\partial e_1(\nu, u)}{\partial u} \right|_{u=0} = \frac{1}{\nu^2 + 1}, \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 e_0(\nu, u)}{\partial u^2} \right|_{u=0} &= \frac{2e_0(\nu, 0)}{1 + \nu^2 - 3e_0^2(\nu, 0)} \\ &\times \left[1 + \left. \frac{\partial e_0(\nu, u)}{\partial u} \right|_{u=0} \left(3 \left. \frac{\partial e_0(\nu, u)}{\partial u} \right|_{u=0} - 4 \right) \right] \\ &= -\frac{\nu^2 + \frac{1}{4}}{(1 + \nu^2)^{5/2}}, \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

$$\left. \frac{\partial^2 e_1(\nu, u)}{\partial u^2} \right|_{u=0} = 0, \quad (\text{B.7})$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 e_0(\nu, u)}{\partial \nu \partial u} \right|_{u=0} &= \frac{2}{1 + \nu^2 - 3e_0^2(\nu, 0)} \\ &\times \left[e_0(\nu, 0) \left. \frac{\partial e_0(\nu, u)}{\partial \nu} \right|_{u=0} \left(3 \left. \frac{\partial e_0(\nu, u)}{\partial u} \right|_{u=0} - 2 \right) \right. \\ &\left. - \nu \left. \frac{\partial e_0(\nu, u)}{\partial u} \right|_{u=0} \right] = \frac{\nu}{(1 + \nu^2)^2}, \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 e_1(\nu, u)}{\partial \nu \partial u} \right|_{u=0} &= -\frac{2\nu}{1 + \nu^2} \left. \frac{\partial e_1(\nu, u)}{\partial u} \right|_{u=0} \\ &= -\frac{2\nu}{(1 + \nu^2)^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Combining equations (51), (B.4) and (B.5) leads to

$$\left. \frac{df^w(\delta, u)}{du} \right|_{u=0} = \frac{1 + w + 2\nu^2(1 - w)}{2(1 + \nu^2)} \Big|_{\nu=\nu^w(\delta, 0)}. \quad (\text{B.10})$$

By inserting equation (49) into the latter equation we finally recover, as expected, the expression for the exact ensemble Hx energy (see Eq. (39)) per unit of u :

$$\left. \frac{df^w(\delta, u)}{du} \right|_{u=0} = e_{\text{Hx}}^w(\delta)/u. \quad (\text{B.11})$$

Turning to the ensemble correlation energy, it comes from equations (53), (B.3), (B.8), and (B.9) that

$$\left. \frac{\partial \nu^w(\delta, u)}{\partial u} \right|_{u=0} = \frac{\nu(1 - 3w)}{(1 - w)\sqrt{1 + \nu^2}} \Big|_{\nu=\nu^w(\delta, 0)}, \quad (\text{B.12})$$

which, according to equations (52), (B.6), and (B.7) leads to

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2 f^w(\delta, u)}{du^2} \right|_{u=0} &= -\left(\frac{(1 - w)}{4(1 + \nu^2)^{5/2}} \times [1 + 4\nu^2 \right. \\ &\left. - \frac{4\nu^2(1 - 3w)^2}{(1 - w)^2}] \right) \Big|_{\nu=\nu^w(\delta, 0)}. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Finally, by using the following relations (see Eq. (49)),

$$\begin{aligned} \frac{1}{1 + [\nu^w(\delta, 0)]^2} &= \frac{(1 - w)^2 - \delta^2}{(1 - w)^2}, \\ \frac{1 + 4[\nu^w(\delta, 0)]^2}{1 + [\nu^w(\delta, 0)]^2} &= 1 + \frac{3\delta^2}{(1 - w)^2}, \\ \frac{[\nu^w(\delta, 0)]^2}{1 + [\nu^w(\delta, 0)]^2} &= \frac{\delta^2}{(1 - w)^2}, \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

we recover the expression in equation (54).

Appendix C: Correlation energy at the border of the v -representability domain

As readily seen from equation (23), at the border of the non-interacting v -representability domain, the density is such that $|n - 1| = 1 - w$ or, equivalently,

$$n = 1 \pm (1 - w). \quad (\text{C.1})$$

When $|\Delta v|/t \rightarrow +\infty$ and $|\Delta v| > U$, the ground- and first-excited state energies read as follows, according to equation (17),

$$\begin{aligned} E_0(\Delta v) &= U - |\Delta v|, \\ E_1(\Delta v) &= 0, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

and, consequently (see Eq. (34)),

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_0(\Delta v)}{\partial \Delta v} &= -\frac{\Delta v}{|\Delta v|}, \\ \frac{\partial E_1(\Delta v)}{\partial \Delta v} &= 0.\end{aligned}\quad (\text{C.3})$$

Thus we conclude that the stationarity condition in equation (32) is fulfilled for $\delta = n - 1 = \pm(1 - w)$ when $|\Delta v|/t \rightarrow +\infty$ and $\Delta v/(n - 1)$ is *positive*. The resulting ensemble Legendre–Fenchel transform (see Eq. 25) reads

$$\begin{aligned}(1 - w)(U - |\Delta v|) \pm \Delta v(1 - w) \\ \xrightarrow{\Delta v \rightarrow \pm\infty} F^w(1 \pm (1 - w)) = U(1 - w).\end{aligned}\quad (\text{C.4})$$

Since, according to equation (20),

$$T_s^w(1 \pm (1 - w)) = 0, \quad (\text{C.5})$$

it comes from equations (22) and (C.4),

$$\begin{aligned}\left[F^w(n) - T_s^w(n)\right] \Big|_{n=1 \pm (1-w)} \\ = \left[E_H(n) + E_x^w(n)\right] \Big|_{n=1 \pm (1-w)},\end{aligned}\quad (\text{C.6})$$

or, equivalently,

$$E_c^w(1 \pm (1 - w)) = 0. \quad (\text{C.7})$$

Appendix D: EEXX ensemble energy minimization in the symmetric case

For $\Delta v_{\text{ext}} = 0$, the minimization of the (approximate) EEXX ensemble energy leads to the following equation:

$$(n - 1) \left[\frac{U(1 - 3w)}{(1 - w)^2} + \frac{2t}{\sqrt{(1 - w)^2 - (1 - n)^2}} \right] = 0. \quad (\text{D.1})$$

After factoring out the obvious solution $n = 1$, we are left with a quadratic equation. The discriminant reads

$$\Delta = 4U^2(1 - 3w)^2(w - 1)^2 [U^2(1 - 3w)^2 - 4t^2(w - 1)^2] \quad (\text{D.2})$$

and is zero for $U = 0$ and the critical value

$$U_{\text{crit}} = \frac{2t(1 - w)}{3w - 1}. \quad (\text{D.3})$$

The second derivative of the ensemble energy functional with respect to n contains all the information about the

convexity:

$$\begin{aligned}\frac{d^2 E_{\text{EEXX}}^w(n)}{dn^2} &= \frac{U(1 - 3w)}{(1 - w)^2} \\ &+ \frac{2t(1 - w)^2}{[(1 - w)^2 - (1 - n)^2]^{3/2}}.\end{aligned}\quad (\text{D.4})$$

For $U \leq U_{\text{crit}}$, the EEXX ensemble energy is strictly convex and has exactly one unique global minimum ($n = 1$) whereas for $U > U_{\text{crit}}$ the quadratic equation possesses two solutions,

$$n = 1 \pm \frac{\sqrt{\Delta}}{2U^2(3w - 1)^2}, \quad (\text{D.5})$$

which leads to two degenerate minima. The other solution $n = 1$ is a maximum in this case (see Eq. (D.4) and the top panel of Fig. 6). We notice that for any $w \leq 1/3$, the ensemble energy within the EEXX approximation has always one global minimum, independently of U . In the case of equi-ensembles ($w = 1/2$), there is one unique solution as long as $U \leq 2t$.

References

1. A.K. Theophilou, J. Phys. C **12**, 5419 (1979)
2. E.K.U. Gross, L.N. Oliveira, W. Kohn, Phys. Rev. A **37**, 2805 (1988)
3. E.K.U. Gross, L.N. Oliveira, W. Kohn, Phys. Rev. A **37**, 2809 (1988)
4. E.K.U. Gross, L.N. Oliveira, W. Kohn, Phys. Rev. A **37**, 2821 (1988)
5. O. Franck, E. Fromager, Mol. Phys. **112**, 1684 (2014)
6. A. Pribram-Jones, Z.H. Yang, J.R. Trail, K. Burke, R.J. Needs, C.A. Ullrich, J. Chem. Phys. **140**, 18A541 (2014)
7. Z.H. Yang, J.R. Trail, A. Pribram-Jones, K. Burke, R.J. Needs, C.A. Ullrich, Phys. Rev. A **90**, 042501 (2014)
8. K. Pernal, N.I. Gidopoulos, E. Pastorzak, Adv. Quantum Chem. **73**, 199 (2016)
9. Z.H. Yang, A. Pribram-Jones, K. Burke, C.A. Ullrich, Phys. Rev. Lett. **119**, 033003 (2017)
10. A. Nikiforov, J.A. Gamez, W. Thiel, M. Huix-Rotllant, M. Filatov, J. Chem. Phys. **141**, 124122 (2014)
11. M. Filatov, WIREs Comput. Mol. Sci. **5**, 146 (2015)
12. M. Filatov, M. Huix-Rotllant, I. Burghardt, J. Chem. Phys. **142**, 184104 (2015)
13. M. Filatov, F. Liu, K.S. Kim, T.J. Martínez, J. Chem. Phys. **145**, 244104 (2016)
14. M. Filatov, T.J. Martínez, K.S. Kim, J. Chem. Phys. **147**, 064104 (2017)
15. T. Gould, S. Pittalis, Phys. Rev. Lett. **119**, 243001 (2017)
16. T. Gould, L. Kronik, S. Pittalis, [arXiv:1801.06314](https://arxiv.org/abs/1801.06314) (2018)
17. J.P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. B **31**, 6264 (1985)
18. M. Levy, A. Nagy, Phys. Rev. Lett. **83**, 4361 (1999)
19. M. Levy, A. Nagy, Phys. Rev. A **59**, 1687 (1999)
20. A. Nagy, M. Levy, Phys. Rev. A **63**, 052502 (2001)
21. P.W. Ayers, M. Levy, Phys. Rev. A **80**, 012508 (2009)
22. P.W. Ayers, M. Levy, A. Nagy, Phys. Rev. A **85**, 042518 (2012)

23. E. Pastorczak, N.I. Gidopoulos, K. Pernal, Phys. Rev. A **87**, 062501 (2013)
24. B. Senjean, S. Knecht, H.J.Aa. Jensen, E. Fromager, Phys. Rev. A **92**, 012518 (2015)
25. B. Senjean, E.D. Hedegård, M.M. Alam, S. Knecht, E. Fromager, Mol. Phys. **114**, 968 (2016)
26. N. Gidopoulos, P. Papaconstantinou, E. Gross, Phys. Rev. Lett. **88**, 033003 (2002)
27. E. Pastorczak, K. Pernal, J. Chem. Phys. **140**, 18A514 (2014)
28. M.M. Alam, S. Knecht, E. Fromager, Phys. Rev. A **94**, 012511 (2016)
29. M.M. Alam, K. Deur, S. Knecht, E. Fromager, J. Chem. Phys. **147**, 204105 (2017)
30. K. Deur, L. Mazouin, E. Fromager, Phys. Rev. B **95**, 035120 (2017)
31. D.J. Carrascal, J. Ferrer, J.C. Smith, K. Burke, J. Phys.: Condens. Matter **27**, 393001 (2015)
32. J.C. Smith, A. Pribram-Jones, K. Burke, Phys. Rev. B **93**, 245131 (2016)
33. E. Fromager, Mol. Phys. **113**, 419 (2015)
34. B. Senjean, M. Tsuchiizu, V. Robert, E. Fromager, Mol. Phys. **115**, 48 (2017)
35. B. Senjean, N. Nakatani, M. Tsuchiizu, E. Fromager, [arXiv:1710.03125](https://arxiv.org/abs/1710.03125) (2017)
36. E.H. Lieb, Int. J. Quantum Chem. **24**, 243 (1983)
37. M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. **76**, 6062 (1979)
38. M. Levy, Phys. Rev. A **52**, R4313 (1995)
39. J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. USA A **276**, 238 (1963)
40. D. Carrascal, J. Ferrer, J. Smith, K. Burke, J. Phys.: Condens. Matter **29**, 019501 (2016)
41. P.F. Loos, P.M. Gill, Phys. Rev. Lett. **103**, 123008 (2009)

5.5 Conclusions et perspectives

L'application de la **eDFT** au dimère de Hubbard est très riche en informations. Une condition de représentabilité du système non-intéragissant pour les deux états singulets est connue exactement, si l'énergie d'ensemble s'écrit $E^w = (1 - w)E_0 + wE_1$ où $0 \leq w \leq \frac{1}{2}$, il est nécessaire que la densité électronique n vérifie la condition :

$$w \leq n \leq 2 - w. \quad (5.8)$$

Si n est en dehors de ce domaine, la différence de potentiel local Δv doit être infinie. Une des conséquences de ce problème de représentabilité est que l'énergie d'excitation **KS** peut se mettre à diverger lorsque $n = w$, de ce fait la **DD**, $\Delta_{xc}^w[n]$ est d'une importance cruciale car elle évite la divergence ce qui permet à l'énergie d'excitation physique d'avoir une valeur finie. Il a aussi été montré dans un second papier que des **DFA** peuvent être construites, notamment si $\frac{U}{t} \rightarrow \infty$. Les diverses **DFA**, **GSxc**, **GSc** et **GSx** ont aussi été testées. On peut s'attendre à ce que **GSc** soit meilleure que **GSxc** dans tous les cas, or il n'en est rien, il existe en effet une importante compensation d'erreur. De plus, l'énergie d'ensemble donnée par **GSc** peut devenir concave lorsque le poids est proche de $w = 0.5$ (c'est à dire lorsqu'on considère un équiensemble, ce qui est fait dans les calculs sur des molécules) ainsi l'énergie d'excitation peut devenir négative si elle est obtenue par dérivation par rapport au poids selon l'Eq. (2.78).

De ce fait nous nous sommes tournés vers d'autres **DFA** telles que δ -PT2 ou u -PT2. Cependant il a été prouvé qu'avec des **DFA**, plusieurs minima locaux peuvent exister lors du processus de minimisation en utilisant le principe variationnel, ainsi l'énergie d'ensemble obtenue peut ne pas être correcte car la minimisation n'atteint pas le bon minimum. De plus, un fait remarquable est que l'énergie de corrélation s'annule au bord du domaine de représentabilité $E_c^w(1 \pm (1 - w)) = 0$ ce qui rend la fonctionnelle **EEXX** très efficace car seule l'échange peut être considérée. Une perspective intéressante dont on parlera dans la suite est d'utiliser la méthode d'extraction des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble. Cette méthode a déjà été introduite en section 4 en **DFT** avec séparation de portée et testée en section 4.3 avec des fonctionnelles indépendantes du poids. Par conséquent, la détermination des énergies individuelles sera dépendante de la **DFA** utilisée.

Bibliographie Chapitre 5

- [1] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London A **276**, 238 (1963). [98](#)
- [2] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, Phys. Rev. Lett. **56** (18), 1968 (1986). [99](#)
- [3] K. Schonhammer and O. Gunnarsson, J. Phys. Condens. Matter **20** (24), 3675 (1987). [99](#)
- [4] K. Schonhammer and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **37** (6), 3128 (1988). [99](#)
- [5] Z.h. Yang, J.R. Trail, A. Pribram-Jones, K. Burke, R.J. Needs and C.A. Ullrich, Phys. Rev. A **90**, 042501 (2014). [55](#), [99](#)
- [6] A. Borgoo, A.M. Teale and T. Helgaker, Excitation energies from ensemble DFT. in *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1702, p. 090049. [99](#)
- [7] A. Pribram-Jones, Z. hui Yang, J. R.Trail, K. Burke, R. J.Needs and C. A.Ullrich, J. Chem. Phys. **140**, 18A541 (2014). [99](#)
- [8] K. Deur, L. Mazouin and E. Fromager, Phys. Rev. B **95** (3), 035120 (2017). [100](#), [143](#), [144](#), [153](#), [155](#), [VII](#)
- [9] D.J. Carrascal, J. Ferrer, J.C. Smith and K. Burke, J. Phys. Condens. Matter **27** (39), 393001 (2015). [100](#), [VIII](#)
- [10] D. Carrascal, J. Ferrer, J. Smith and K. Burke, J. Phys. Condens. Matter **29** (1), 019501 (2016). [100](#)

Chapitre 6

Couplages non-adiabatiques en théorie de la fonctionnelle de la densité pour les ensembles

« A person who never made a mistake never tried anything new. »

A. Einstein

Sommaire

| | |
|---|------------|
| 6.1 Extraction des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble pour le dimère de Hubbard | 142 |
| 6.2 Détermination des couplages non-adiabatiques pour le dimère de Hubbard . . . | 149 |
| 6.2.1 Dimère de Hubbard avec dépendance géométrique | 149 |
| 6.2.2 Couplage non adiabatique dérivatif | 152 |

6.1 Extraction des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble pour le dimère de Hubbard

Dans la section 4 nous avons développé une nouvelle méthode d'extraction des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble dans le cadre de la DFT avec séparation de portée. Comme nous l'avons déjà signalé en section 3.1, dans le cas particulier où le paramètre de séparation de portée $\mu = 0$ nous retrouvons la eDFT KS. Dans ce cas l'Eq. (4.11) s'écrit :

$$E_K = \bar{\mathcal{E}}_K^{\text{KS},w} + \sum_{I=1}^{M-1} (\delta_{IK} - w_I) \Delta_{xc,I}^w[n] \Big|_{n=n_{\hat{r}^w}}, \quad (6.1)$$

avec

$$\bar{\mathcal{E}}_K^{\text{KS},w} = \mathcal{E}_K^{\text{KS},w} + C^w[n_{\hat{r}^w}] \int d\mathbf{r} n_{\Psi_K^{\mu,w}}(\mathbf{r}), \quad (6.2)$$

et

$$C^w[n] = \frac{E_{\text{Hxc}}^w[n] - \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{\text{Hxc}}^w[n]}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r})}{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})}, \quad (6.3)$$

et nous retrouvons la DD :

$$\Delta_{xc,I}^w[n] \Big|_{n=n_{\hat{r}^w}} = (E_I - E_0) - (\mathcal{E}_I^{\text{KS},w} - \mathcal{E}_0^{\text{KS},w}). \quad (6.4)$$

Pour plus d'informations le lecteur pourra consulter l'annexe A ainsi que la section 4.1 dans lesquelles les différents calculs effectués sont identiques en prenant $\mu = 0$. Il est important de déterminer des énergies individuelles pour calculer des quantités intéressantes en dynamique moléculaire comme les couplages non-adiabatiques. Nous discuterons ce point plus tard. Avant cela, nous allons utiliser la méthode d'extraction dans le cas du dimère de Hubbard. Un article concernant ce sujet est en cours d'écriture. Comme pour la section 5.3, seuls l'état fondamental et le premier état excité sont considérés pour raison de simplicité. Dans ce cas, l'Eq. (6.1) s'écrit pour les deux états :

$$\begin{aligned} E_0 &= \bar{\mathcal{E}}_0^{\text{KS},w} - w \Delta_{xc}^w(n) \Big|_{n=n^w} \\ E_1 &= \bar{\mathcal{E}}_1^{\text{KS},w} + (1-w) \Delta_{xc}^w(n) \Big|_{n=n^w}, \end{aligned} \quad (6.5)$$

notons que dans le cas du dimère de Hubbard, $\mathcal{E}_0^{\text{KS},w} = 2\mathcal{E}_H^{\text{KS}}$, avec $\mathcal{E}_H^{\text{KS}}$ l'énergie de la HOMO (OM plus haute occupée) et $\mathcal{E}_1^{\text{KS},w} = 0$ [1]. De plus, $\Delta_{xc}^w(n)|_{n=n^w} = \frac{\partial E_{xc}^w(n)}{\partial w}|_{n=n^w}$ est la DD dans le cas du dimère de Hubbard et lorsque l'énergie d'ensemble s'écrit selon l'Eq. (2.89). Le shift s'écrit dans ce cas :

$$C^w(n) = \frac{E_{\text{Hxc}}^w(n) - \left(\frac{\Delta v_{\text{Hxc}}^w(n)}{2} n_1 - \frac{\Delta v_{\text{Hxc}}^w(n)}{2} n_0\right)}{N} = \frac{E_{\text{Hxc}}^w(n) - (1-n)\Delta v_{\text{Hxc}}^w(n)}{N}, \quad (6.6)$$

en considérant $n_0 + n_1 = 2$ et $n_0 \equiv n$, avec N le nombre d'électrons considérés.

Les énergies exactes, les énergies KS et les énergies KS shiftées sont tracées en fonction du potentiel externe en Fig. (6.1). Nous constatons que dans tous les régimes de corrélation considérés, les énergies KS shiftées $\bar{\mathcal{E}}_K^{\text{KS},w}$ surestiment les énergies KS. Ainsi on en déduit que le shift $C^w(n)$ est positif. Dans le cas où la densité $n \approx 1$, nous avons $NC^w(n) \approx E_{\text{Hxc}}^w(n=1)$. Et cette dernière quantité est positive, une preuve est fournie en annexe C.1. Évidemment pour $w = 0$ l'énergie de l'état fondamental $E_0 = \bar{\mathcal{E}}_0^{\text{KS},w}$ d'après l'Eq. (6.5), cependant pour $w > 0$, l'énergie KS shiftée peut être exactement égale à l'énergie exacte pour un certain Δv_{ext} . En effet plaçons nous dans le cas où $\Delta v_{ext} = 0$, on peut montrer que $\Delta_{xc}^w(n)|_{n=1} > 0$, une preuve est également donnée en annexe C.1, donc :

$$\bar{\mathcal{E}}_0^{\text{KS},w} - E_0 = w \Delta_{xc}^w(n)|_{n=1} > 0. \quad (6.7)$$

Pour le premier état excité nous trouvons :

$$\bar{\mathcal{E}}_1^{\text{KS},w} - E_1 = -(1-w) \Delta_{xc}^w(n)|_{n=1} < 0. \quad (6.8)$$

De plus si $|\Delta v_{ext}| \gg U$ une expression analytique pour $\Delta_{xc}^w(n)|_{n=n^w(\Delta v_{ext})}$ peut être trouvée [1] et nous obtenons :

$$\bar{\mathcal{E}}_0^{\text{KS},w} - E_0 \approx -\frac{2Uw^2}{1-w} < 0 \quad (6.9)$$

et pour le premier état excité :

$$\bar{\mathcal{E}}_1^{\text{KS},w} - E_1 \approx 2Uw > 0. \quad (6.10)$$

Donc il existe bien un certain Δv_{ext} pour lequel un point d'intersection entre l'énergie KS shiftée

et l'énergie exacte existe. Toujours avec la Fig. (6.1) nous constatons que ce point d'intersection se trouve lorsque $\Delta v_{ext} \approx \pm U$ pour les deux états électroniques, par conséquent sa position est contrôlée par le régime de corrélation. Enfin, remarquons que les énergies KS shiftées de l'état fondamental sont très proche de l'énergie exacte du même état si U est suffisamment faible. En effet si nous reprenons l'Eq. (6.7) et avec un développement limité lorsque $\frac{U}{t} \sim 0$, nous obtenons pour une densité $n = 1$:

$$\bar{\epsilon}_0^{KS,w} - E_0 = w \left(\frac{1}{2}U + \frac{U^2}{16t} \right) + \mathcal{O} \left(\frac{U}{t} \right). \quad (6.11)$$

Et pour $|\Delta v_{ext}| \gg U$ nous utilisons toujours l'Eq. (6.9). Dans tous les cas si le régime de corrélation est faible $\bar{\epsilon}_0^{KS,w}$ est d'autant plus proche de l'énergie exacte de l'état fondamental. Si nous nous tournons vers le premier état excité, nous remarquons que pour $n = 1$ les énergies KS shiftées donnent un écart plus important avec l'énergie exacte du premier état excité. Cela se comprend en utilisant l'Eq. (6.8) dans laquelle un facteur $-(1-w)$ existe et non pas un simple facteur w comme c'est le cas pour l'état fondamental. Pour le cas faiblement corrélié, l'Eq. (6.10) nous indique que l'approximation est meilleure si U est faible, ce qui est la même conclusion que pour l'état fondamental.

Avec la Fig. (6.2) nous retrouvons que $E_0 = \bar{\epsilon}_0^{KS,w}$ si $w = 0$. Lorsque le régime de corrélation devient important nous pouvons constater qu'une divergence existe lorsque $w \rightarrow \frac{1}{2}$. En effet une expression analytique pour la dérivée par rapport au poids de l'énergie cinétique non-intéragissante a déjà été mise en exergue [1] et a pour expression :

$$\frac{\partial \Gamma_s^w(n)}{\partial w} = \frac{2t(1-w)}{\sqrt{(1-w)^2 - (1-n)^2}}. \quad (6.12)$$

Si $U \gg \Delta |v_{ext}|$ alors $n \rightarrow 1 + w$ [2] et dans le cas où $w = \frac{1}{2}$ une divergence se manifeste. Comme cette remarque se fait sur l'énergie cinétique non-intéragissante d'ensemble, les deux états sont impactés. Toutefois, la conséquence de cette divergence est une intersection entre énergies KS shiftées et énergies exactes comme nous pouvons l'observer toujours avec la Fig. (6.2) pour les deux états.

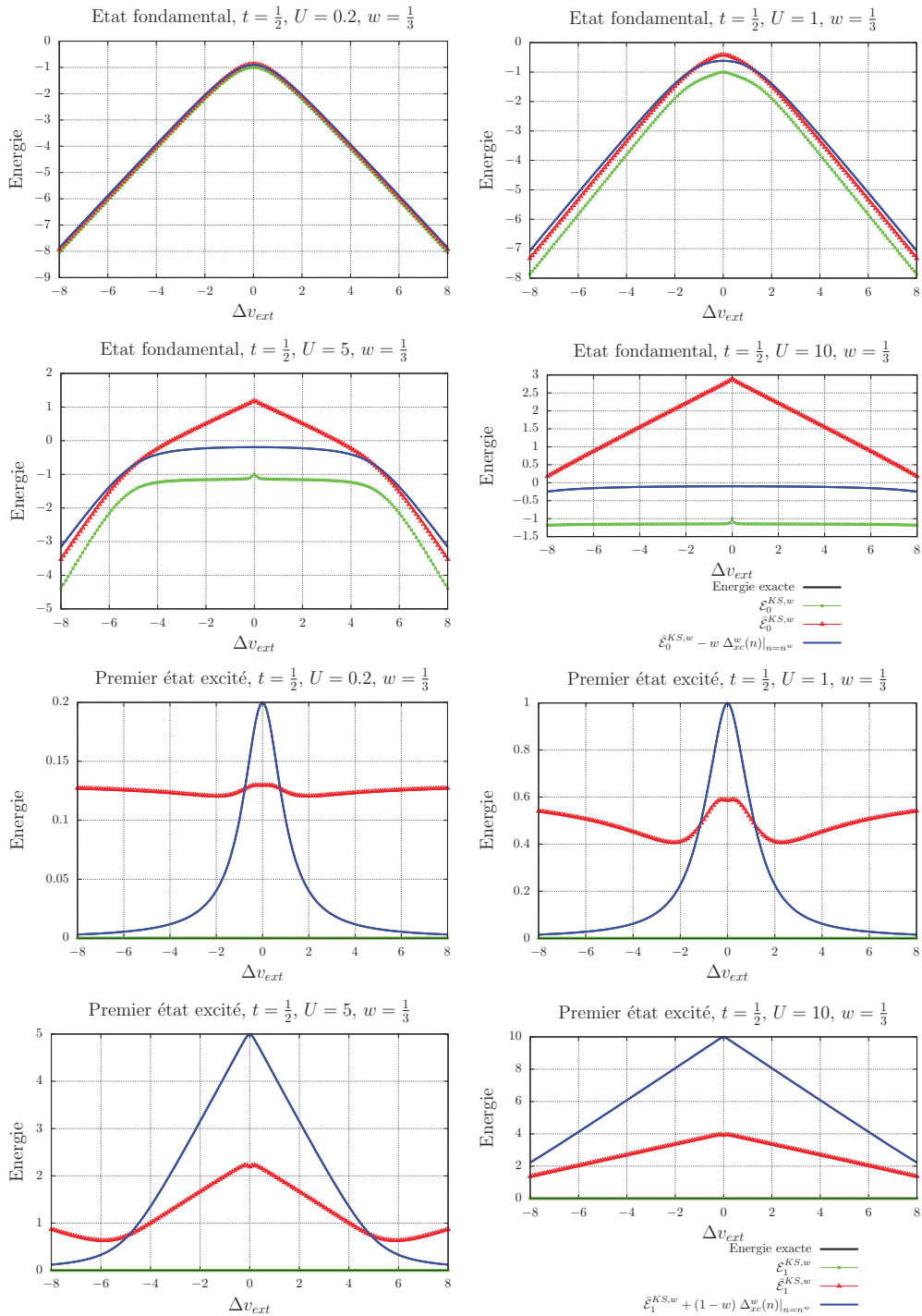


FIGURE 6.1 – Les différentes contributions à l'énergie des Eqs (6.5) sont tracées en fonction de Δv_{ext} . Notons que d'après ces équations, on montre que les courbes noire et bleue se superposent.

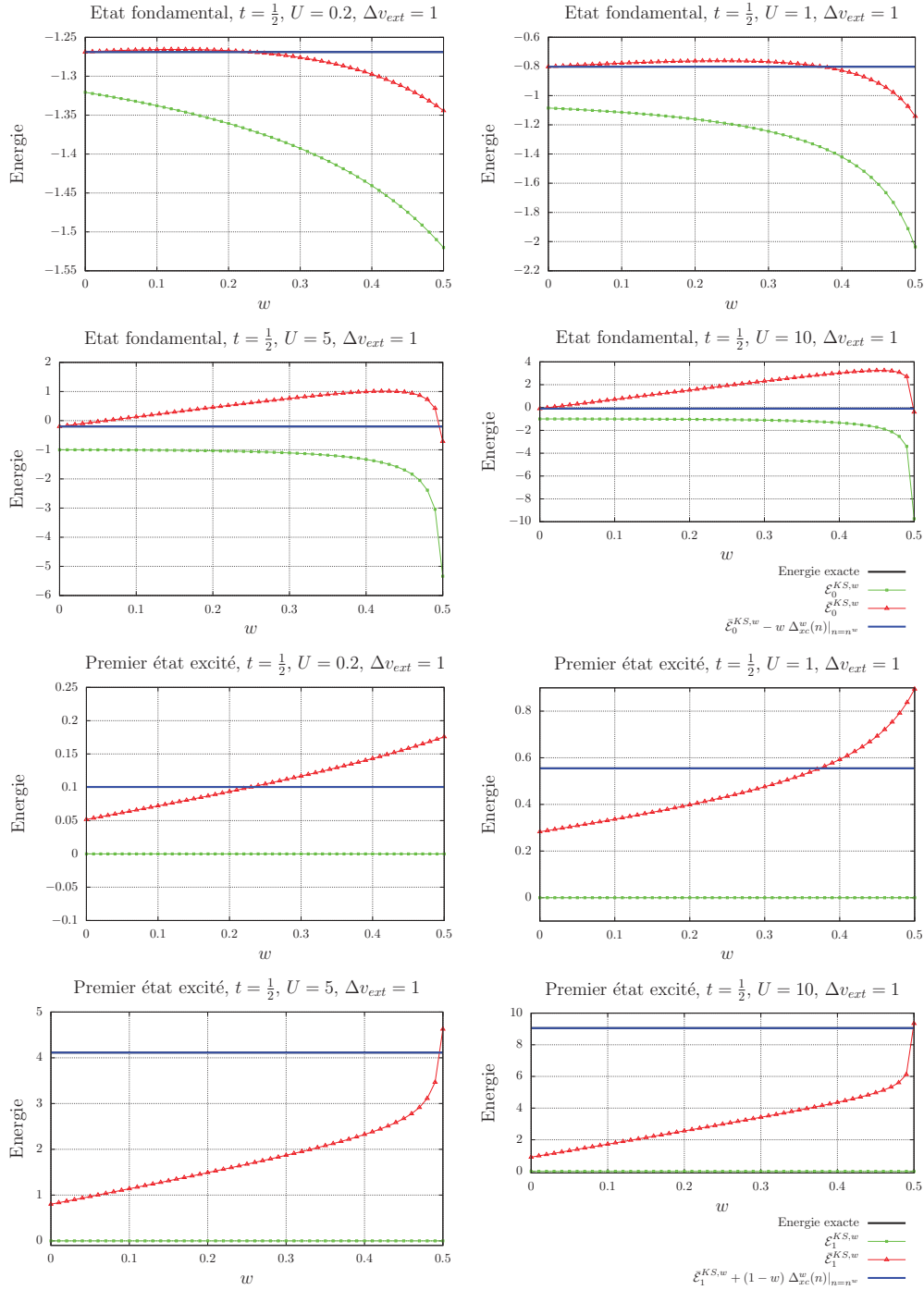


FIGURE 6.2 – Les différentes contributions à l'énergie des Eqs (6.5) sont tracées en fonction de w . Notons que d'après ces équations, on montre que les courbes noire et bleue se superposent.

Si nous nous tournons vers la Fig. (6.3) nous observons que lorsque $w = \frac{1}{2}$ les énergies KS shiftées et les énergies exactes se rapprochent pour l'état fondamental mais aussi pour le premier état excité. Il s'agit en fait de la divergence dont nous avons déjà parlé, ces énergies se rapprochent car la divergence se réalise vers la courbe représentant l'énergie exacte. Remarquons aussi que pour $U = 0$ toutes les énergies se confondent ce qui se comprend car il s'agit dans ce cas d'un système non-intéragissant. Dans le cas où $U \gg |\Delta v_{ext}|$ les énergies $\bar{\mathcal{E}}_0^{KS,w}$ et $\bar{\mathcal{E}}_1^{KS,w}$ deviennent linéaires par rapport à U car $\frac{F^w(n)}{U} \xrightarrow{U/t \rightarrow +\infty} \sup\{|n-1|, w\}$ et comme il a déjà été indiqué, dans ce cas $n \rightarrow 1 + w$. Ainsi, la fonctionnelle universelle devient linéaire en U et $F^w(n) \rightarrow wU$ [2], ce qui explique aussi pourquoi $\bar{\mathcal{E}}_0^{KS,w}$ et $\bar{\mathcal{E}}_1^{KS,w}$ deviennent des courbes horizontales lorsque $w = 0$ comme nous le constatons avec la Fig. (6.3).

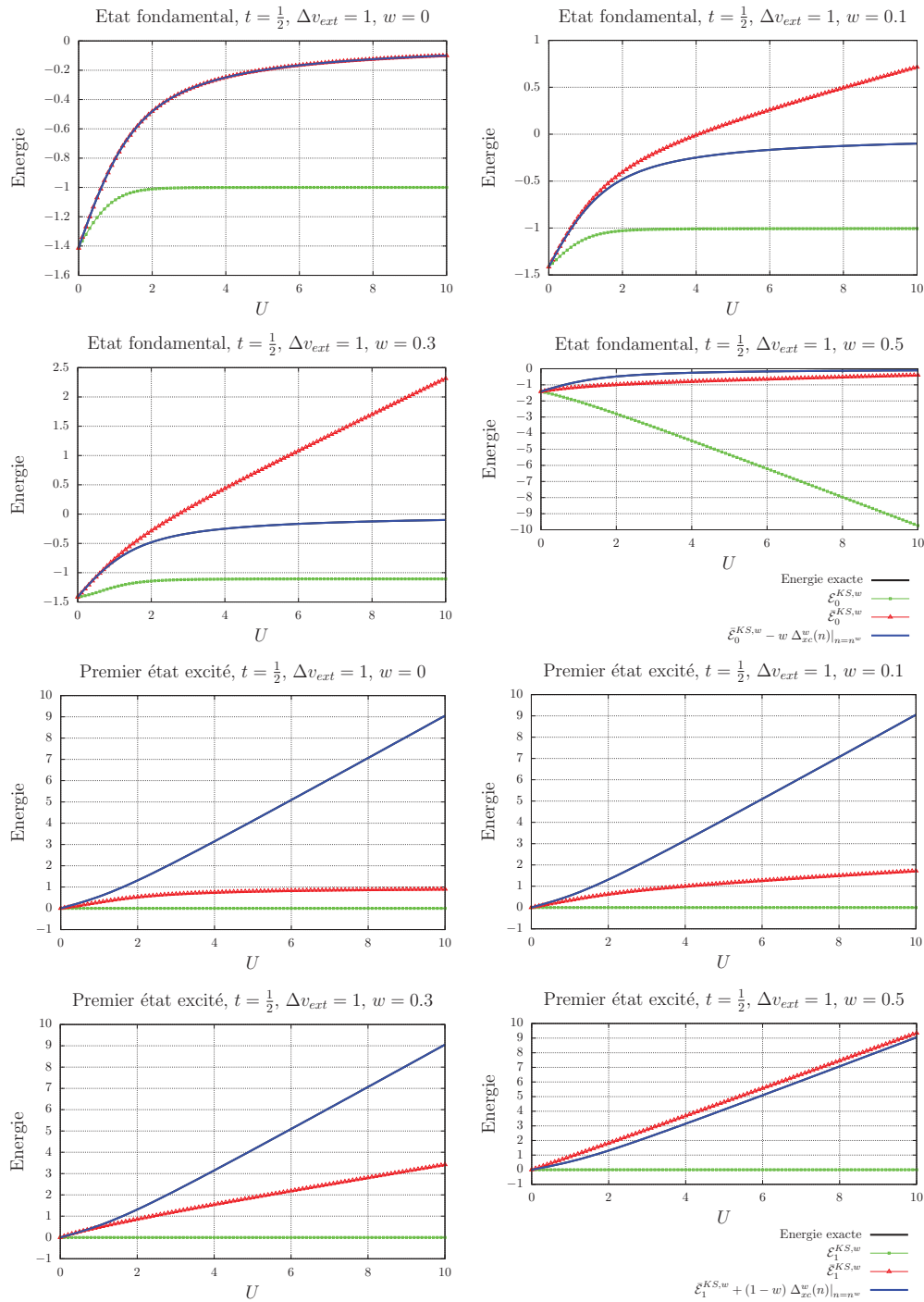


FIGURE 6.3 – Les différentes contributions à l'énergie des Eqs (6.5) sont tracées en fonction de U . Notons que d'après ces équations, on montre que les courbes noire et bleue se superposent.

6.2 Détermination des couplages non-adiabatiques pour le dimère de Hubbard

6.2.1 Dimère de Hubbard avec dépendance géométrique

Dans cette section, nous allons présenter un projet en cours de développement dont l'objectif serait, à terme, de déterminer des NAC en utilisant une méthode eDFT. Ce travail a été réalisé en collaboration avec T. Zhanabekova. La structure électronique de la molécule LiF sera modélisée par le dimère de Hubbard en incluant un paramètre géométrique, à savoir la longueur de la liaison R . Seuls l'électron de l'orbitale $2s$ de l'atome de lithium ainsi que l'électron non apparié de l'orbitale $2p$ de l'atome de fluor sont considérés. En suivant C. Li *et al.* [3], nous allons donc considérer l'hamiltonien du dimère de Hubbard pour la molécule LiF comme suit :

$$\hat{H}(R) = -t(R) \sum_{\sigma} (\hat{a}_{1\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{2\sigma} + \hat{a}_{2\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{1\sigma}) + \sum_{i=1}^2 v_i(R) \hat{n}_i + \sum_{i=1}^2 U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}. \quad (6.13)$$

La différence de potentiel locaux peut aussi être introduite :

$$\sum_{i=1}^2 v_i(R) \hat{n}_i = \Delta v(R) (\hat{n}_1 - 1) + v_0(R). \quad (6.14)$$

Avec $\Delta v(R) = v_1(R) - v_2(R)$ et $v_0(R) = v_1(R) + v_2(R)$. Signalons que la définition de $\Delta v(R)$ est opposée à celle de Δv introduite en section 5. La signification physique des paramètres $t(R)$, $\Delta v(R)$ et U_i a déjà été donnée dans la section 5.1. La différence réside dans le fait que les deux premiers paramètres évoqués dépendent à présent de la distance R entre le noyau du lithium et le noyau du fluor. Cependant $v_0(R)$ ne peut pas être pris égal à 0 dans ce cas car il dépend de la distance R . La somme des densités sur sites $n_1(R) + n_2(R) = 2$, et nous adoptons la notation simplifiée $n_1(R) = n(R)$ qui représente la densité électronique du site modélisant l'atome de lithium. De la même manière, on pose $\hat{n} \equiv \hat{n}_1$. Plusieurs détails sur la paramétrisation de cet hamiltonien sont donnés en annexe C.2. Seuls l'état fondamental et le premier état excité singulet nous intéresseront. Un croisement évité se manifeste pour $R = 12.5$ bohr comme nous le constatons avec la Fig. (6.4). Il s'agit de la valeur de R pour laquelle il existe une excitation par transfert de charge. De plus, la densité électronique de l'état fondamental $n_{\Psi_0}(R)$ et celle du premier état excité $n_{\Psi_1}(R)$ se croisent pour la valeur de R pour laquelle ce transfert de charge se produit comme nous pouvons le constater avec la Fig. (6.5). Ce croisement entre densités est attendu car les distributions électroniques des configurations $L_i^+ \dots F^-$ et $L_i^0 \dots F^0$ (espèces neutres) se croisent comme nous pouvons le constater avec la Fig. (C.1) de l'annexe C.2. Notons que la configuration $L_i^- \dots F^+$, très improbable, ne sera pas considérée dans la fonction d'onde dans la suite [3].

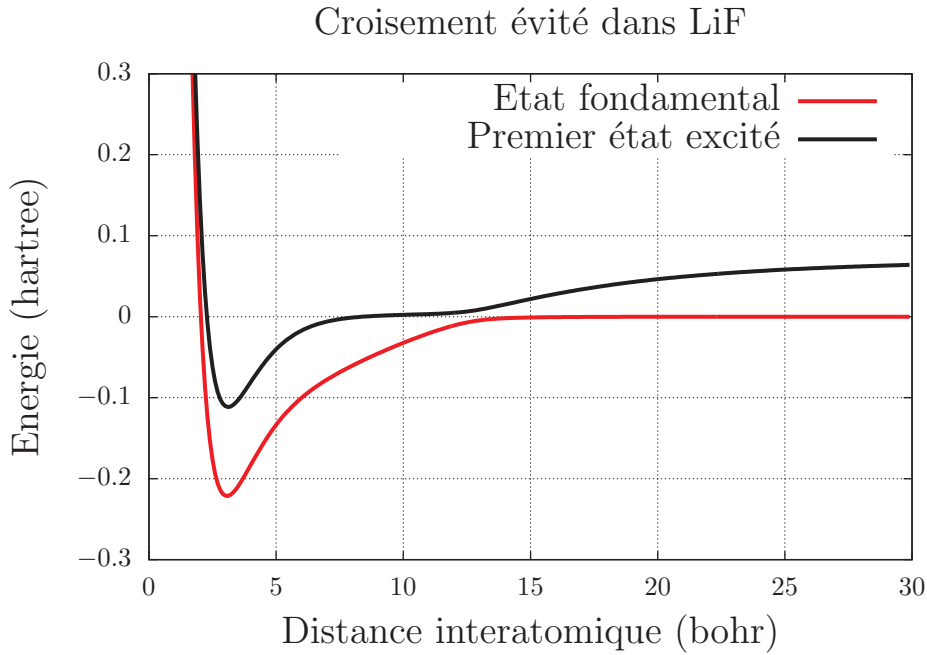


FIGURE 6.4 – Un croisement évité obtenu avec la paramétrisation existe pour une distance interatomique $R = 12.5$ bohr.

La dissociation de LiF se fait bien de manière homolytique car la densité sur site à l'état fondamental tend vers 1 pour les grandes valeurs de la distance R .

Il est important de noter que les paramètres utilisés pour reproduire l'état fondamental sont ceux aussi utilisés pour reproduire le premier état excité [3], il faudrait en fait déterminer de nouveaux paramètres pour cet état. Cependant le croisement évité [4] existant dans la molécule LiF est bien reproduit. Nous allons considérer une énergie d'ensemble construite avec l'énergie de l'état fondamental et l'énergie du premier état excité données par la Fig. (6.4). Un fait remarquable est que les valeurs de la densité d'ensemble sont les mêmes lorsque la distance $R = 12.5$ bohr quel que soit le poids w , comme nous pouvons l'observer avec la Fig. (6.6). En effet dans ce cas $n_{\Psi_0}(R) = n_{\Psi_1}(R)$ ce qui a pour conséquence que la densité d'ensemble $n^w(R) = n_{\Psi_0}(R)$, ainsi la dépendance en poids est effectivement perdue pour cette valeur particulière de R . Dans le cas général, la densité d'ensemble peut s'écrire :

$$n^w(R) = n_{\Psi_0}(R) + w(n_{\Psi_1}(R) - n_{\Psi_0}(R)). \quad (6.15)$$

Avec la Fig. (6.5) nous constatons que $n_{\Psi_0}(R) + n_{\Psi_1}(R) \approx 1$. Il s'agit en effet d'une égalité approximative et non parfaite car rappelons que la configuration $L_i^- \dots F^+$ est ignorée. Dans ce cas on peut écrire :

$$n^w(R) = n_{\Psi_0}(R)(1 - 2n_{\Psi_0}(R)) + n_{\Psi_0}(R). \quad (6.16)$$

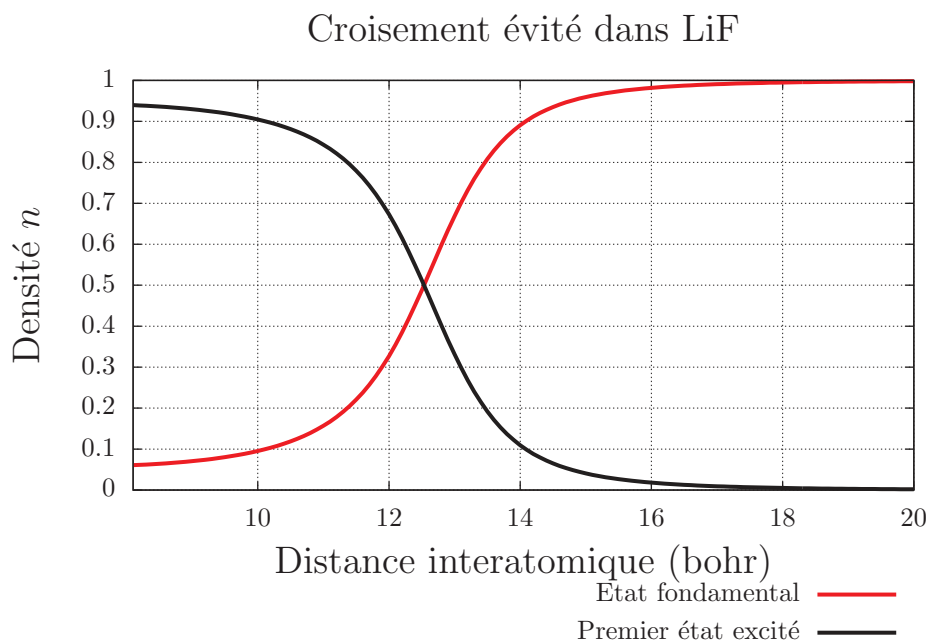


FIGURE 6.5 – Le croisement entre les deux densités marquent une excitation par transfert de charge.

Si $w = \frac{1}{2}$, $n^w(\mathbf{R}) = \frac{1}{2}$ comme nous pouvons l'observer avec la Fig. 6.6.

A présent que ce croisement évité est reproduit avec le dimère de Hubbard, nous allons déterminer les NAC en utilisant l'extraction des énergies individuelles de l'énergie d'ensemble discutée en section (6.1).

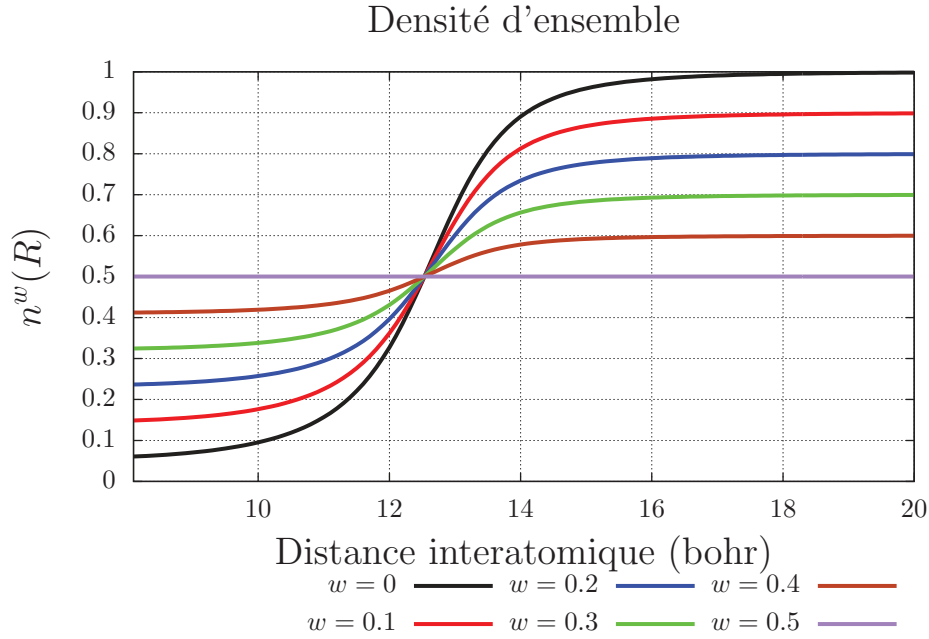


FIGURE 6.6 – Les densités d'ensemble pour des poids différents se croisent à la position du croisement évité.

6.2.2 Couplage non adiabatique dérivatif

Dans la section 1.1 nous avons introduit les **NAC** dérivatifs avec l'Eq. (1.15). Nous rappelons que les **NAC** scalaires seront négligés. Nous pouvons montrer, en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman, que le couplage non adiabatique dérivatif peut s'écrire :

$$\tau_{ij}^{(1)}(\mathbf{R}) = \frac{\langle \Psi_i(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \hat{H}_e | \Psi_j(\mathbf{R}) \rangle}{E_j(\mathbf{R}) - E_i(\mathbf{R})}, \quad (6.17)$$

où \hat{H}_e est l'hamiltonien électronique introduit avec l'Eq. (1.7) et où la dépendance en \mathbf{R} a été mise en exergue pour signaler que le gradient s'applique bien à l'hamiltonien électronique. Signalons que les énergies électroniques sont notées $E_i(\mathbf{R})$. Le **NAC** est donc un outil précieux permettant d'explorer les **PES**. En effet lors d'un croisement évité $E_j(\mathbf{R}) \approx E_i(\mathbf{R})$, et dans ce cas $\tau_{ij}^{(1)}(\mathbf{R})$ augmente, un pic est donc observé lorsque $\tau_{ij}^{(1)}(\mathbf{R})$ est tracé en fonction de \mathbf{R} . Dans le cas limite, c'est à dire dans le cas d'une intersection conique, $E_j(\mathbf{R}) = E_i(\mathbf{R})$ et le **NAC** diverge. Nous tirons profit du croisement évité reproduit par le dimère de Hubbard modélisant LiF pour calculer le **NAC** entre l'état fondamental et le premier état excité. Des calculs de **NAC** ont déjà été réalisés dans le cadre de la **TD-DFT** [5, 6, 7, 8]. Comme il a été détaillé en section 6.1, une extraction des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble a été réalisée dans le cadre du dimère de Hubbard. Il devient donc possible de calculer ces termes de couplage dans le contexte de la **eDFT**. Signalons qu'un article est en cours d'écriture sur ce sujet et que pour le moment, la méthode n'est pas complète car nous n'utilisons pas exclusivement que des déterminants **KS**, chose que nous désirerions. Nous reprenons l'Eq. (1.15) introduite en section 6.2.2 pour calculer le couplage **NAC** dérivatif que nous nommerons simplement **NAC** dans la suite. En utilisant

l'hamiltonien donné par l'Eq. (6.13), nous déterminons le NAC entre l'état fondamental et le premier état excité :

$$\tau_{10}(\mathbf{R}) = \frac{\left\langle \Psi_1(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}} \right| \Psi_0(\mathbf{R}) \right\rangle}{E_0(\mathbf{R}) - E_1(\mathbf{R})}. \quad (6.18)$$

La eDFT pour les états excités est un excellent candidat non-dépendant du temps, car par l'intermédiaire de l'extraction directe des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble, il est possible de construire un NAC car les énergies individuelles sont primordiales. Or, pour le moment, nous ne savons pas comment remplacer les fonctions d'onde physique par les déterminants KS sans faire d'approximation. Une première approche consiste à rester dans le système KS, dans ce cas l'hamiltonien KS est utilisé et on a, à partir de l'Eq. (6.13) :

$$H^{\text{KS}}(\mathbf{R}) = -t(\mathbf{R}) \sum_{\sigma} (\hat{a}_{1\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{2\sigma} + \hat{a}_{2\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{1\sigma}) + \Delta v^{\text{KS}}(\mathbf{R})(\hat{n} - 1) + \nu_0(\mathbf{R}), \quad (6.19)$$

et nous définissons le NAC KS :

$$\tau_{10}^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) = \frac{\left\langle \Phi_1^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial \hat{H}^{\text{KS}}}{\partial \mathbf{R}} \right| \Phi_0^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) \right\rangle}{\mathcal{E}_0^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_1^{\text{KS},w}(\mathbf{R})}. \quad (6.20)$$

Soulignons que $\tau_{10}^{\text{KS},w}(\mathbf{R})$ dépend effectivement du poids w contrairement au NAC physique $\tau_{10}(\mathbf{R})$. Ainsi, la Fig. (6.7) présente plusieurs NAC KS pour différents poids. Nous pouvons constater que les maxima sont situés à la même position, à savoir au voisinage du croisement évité. Cependant, comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, pour $w = 0.5$, la densité d'ensemble est constante et reste à une valeur très proche de $n^w = 0.5$. Ainsi le NAC KS pour ce poids reste constant rendant impossible la lecture de la position du croisement évité. De plus, par diminution du poids w , le maximum est de plus en plus accentué jusqu'au poids $w = 0$.

Les NAC KS $\tau_{10}^{\text{KS},w}(\mathbf{R})$ sont aussi tracés en fonction de la densité électronique $\tau_{10}^{\text{KS},w}(n)$ en Fig. (6.8). En effet, une expression analytique donnant $\Delta v(\mathbf{R})$ en fonction de \mathbf{R} donnée par l'Eq. (C.8) en annexe C.2 [3] est utilisée. Les transformations de Legendre-Fenchel, écrites dans le cas du dimère de Hubbard [1] permettent ensuite de générer la densité d'ensemble associée. Les maxima se situent pour une densité $n \approx 0.5$, ce qui correspond en effet aux densités de l'état fondamental et du premier état excité lorsqu'ils se croisent comme nous pouvons le constater avec la Fig. (6.5). De plus, comme il était attendu, pour un poids $w = 0.5$, $\tau_{10}^{\text{KS},w}(n)$ n'est défini que par un point car dans ce cas la densité d'ensemble reste constante. Signalons que la légère asymétrie observée à gauche de la Fig. (6.8) est une limite de la modélisation de LiF dans le cas du dimère de Hubbard.

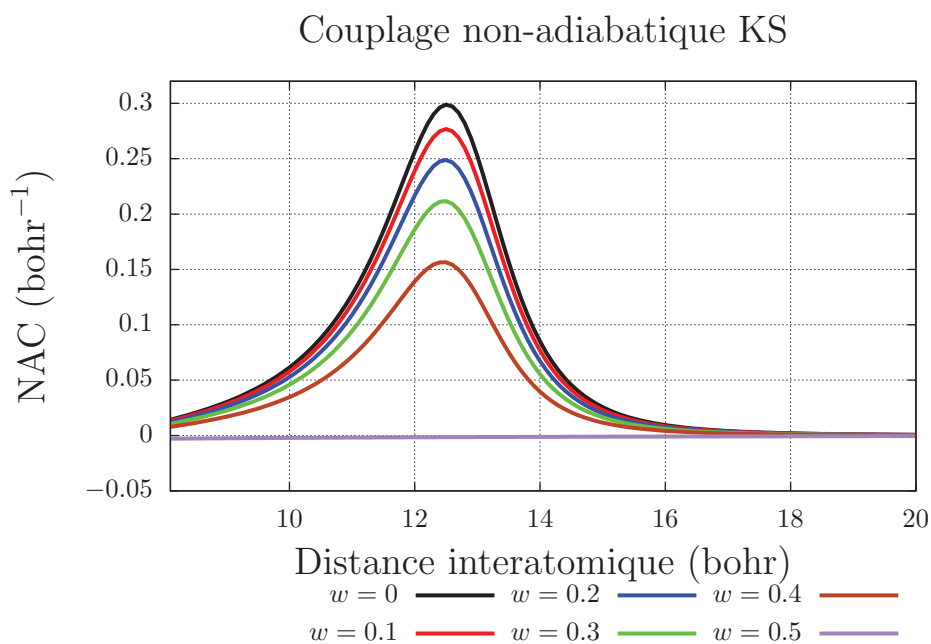


FIGURE 6.7 – Une approximation possible consiste à déterminer les NAC KS.

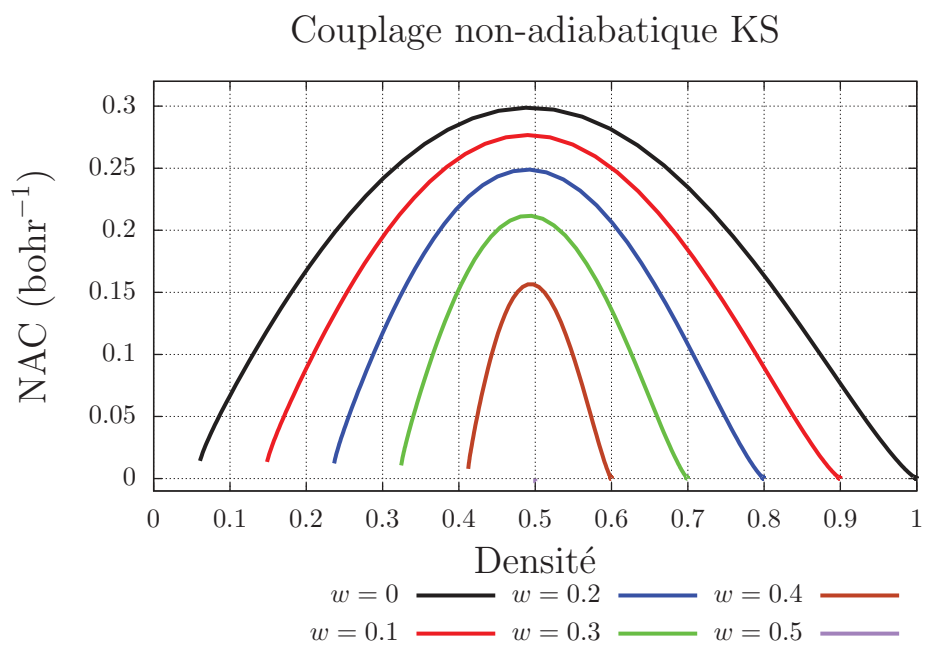


FIGURE 6.8 – Les NAC KS sont tracés en fonction de la densité électronique, ainsi une fonctionnelle du NAC peut être considérée.

Dans la perspective d'améliorer les **NAC** calculés dans le contexte de la **eDFT**, nous considérons l'hamiltonien de Hubbard exact mais des fonctions d'onde **KS**, nous parlons d'approximation d'ordre un et nous calculons :

$$\tau_{10}^{(1)}(\mathbf{R}) = \frac{\langle \Phi_1^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}} \right| \Phi_0^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) \rangle}{\mathcal{E}_0^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_1^{\text{KS},w}(\mathbf{R})}. \quad (6.21)$$

Une autre approximation d'ordre un consiste à prendre en compte la **DD**, $\left. \frac{\partial E_{\text{Hxc}}^w[n]}{\partial w} \right|_{n=n^w(\mathbf{R})}$ mais les fonctions d'onde **KS** sont toujours utilisées :

$$\tau_{10}^{(1),\text{DD}}(\mathbf{R}) = \frac{\langle \Phi_1^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}} \right| \Phi_0^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) \rangle}{\mathcal{E}_0^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_1^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) - \left. \frac{\partial E_{\text{Hxc}}^w[n]}{\partial w} \right|_{n=n^w(\mathbf{R})}}. \quad (6.22)$$

Ces différentes approximations pour le **NAC** sont tracées en Fig. (6.9). Nous constatons que le **NAC** d'ordre un avec **DD** possède un maximum au voisinage du croisement évité bien qu'il ne s'agisse pas exactement de la position déterminée avec le **NAC** exact. Si la **DD** est ignorée le maximum ne peut pas être lu car il n'existe pas. Nous pouvons expliquer cela par le fait que la différence entre les énergies **KS** est nulle lorsque $R \rightarrow +\infty$. En effet la différence de potentiel **KS** dépendante du poids est analytique est on a [1] :

$$\Delta v^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) = \frac{-2t(\mathbf{R})(1 - n^w(\mathbf{R}))}{\sqrt{(1-w)^2 - (1 - n^w(\mathbf{R}))^2}}, \quad (6.23)$$

de plus, dans cette limite on observe avec la Fig. (6.6) que $n^w \rightarrow 1 - w$. On a donc :

$$\Delta v^{\text{KS},w}(\mathbf{R} \rightarrow +\infty) = \frac{2t(\mathbf{R})w}{\sqrt{1-2w}} \rightarrow 0. \quad (6.24)$$

Ainsi, la différence entre les énergies **KS** entre l'état fondamental et le premier état excité s'écrit [1] :

$$\mathcal{E}_0^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_1^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) = -2\sqrt{t(\mathbf{R})^2 + \frac{\Delta v^{\text{KS},w}(\mathbf{R})^2}{4}} = -2t(\mathbf{R}) \rightarrow 0 \quad (6.25)$$

lorsque $R \rightarrow +\infty$. Donc sans la **DD** une divergence se manifeste dans l'expression de $\tau_{10}^{(1)}(\mathbf{R})$. Si au contraire la **DD** est ajoutée, l'écart entre les énergies exactes est retrouvé car il y a restitution des énergies exactes $E_0(\mathbf{R}) - E_1(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_0^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_1^{\text{KS},w}(\mathbf{R}) - \left. \frac{\partial E_{\text{Hxc}}^w[n]}{\partial w} \right|_{n=n^w(\mathbf{R})}$. La **DD** est donc d'une grande importance car elle permet d'éviter la divergence observée avec $\tau_{10}^{(1)}(\mathbf{R})$ en générant l'écart

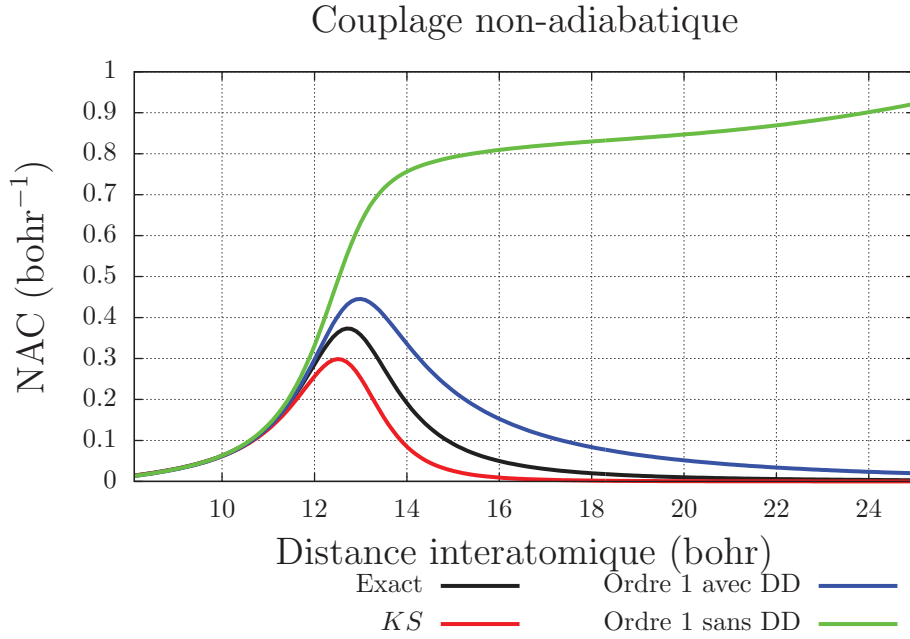


FIGURE 6.9 – La DD est d'une importance cruciale pour restituer un NAC correct.

entre les énergies exactes. En effet en prenant l'hamiltonien donné par l'Eq. (C.10) dans l'annexe C.2 et en considérant $R \rightarrow +\infty$, la matrice hamiltonienne s'écrit simplement :

$$\hat{H}(R \rightarrow +\infty) = \begin{pmatrix} \Delta I + U_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta I + U_2 \end{pmatrix}. \quad (6.26)$$

Avec ΔI la différence de potentiel d'ionisation entre les atomes, introduite dans l'annexe C.2. Il est simple de montrer que l'écart entre les énergies exactes n'est pas nul lorsque cette limite est considérée :

$$E_1 - E_0 = \Delta I - U_2. \quad (6.27)$$

Ainsi $\tau_{10}^{(1),DD}(R)$ possède bien un maximum permettant de localiser le croisement évité.

Finalement, en termes de perspectives il reste à déterminer une méthode permettant de calculer le NAC $\tau_{ij}^{(1)}(\mathbf{R})$ donné par l'Eq. (6.17) dans un contexte DFT.

Bibliographie Chapitre 6

- [1] K. Deur, L. Mazouin and E. Fromager, Phys. Rev. B **95** (3), 035120 (2017). [100](#), [143](#), [144](#), [153](#), [155](#), [VII](#)
- [2] K. Deur, L. Mazouin, B. Senjean and E. Fromager, Eur. Phys. J.B **91** (162) (2018). [83](#), [144](#), [147](#)
- [3] C. Li, R. Requist and E.K.U. Gross, J. Chem. Phys. **148** (8), 084110 (2018). [149](#), [150](#), [153](#), [VIII](#)
- [4] H.J. Werner and W. Meyer, J. Chem. Phys. **74** (10), 5802 (1981). [150](#)
- [5] R. Baer, Chem. Phys. Lett. **364** (1-2), 75 (2002). [152](#)
- [6] S.R. Billeter and A. Curioni, J. Chem. Phys. **122** (3), 034105 (2005). [152](#)
- [7] I. Tavernelli, E. Tapavicza and U. Rothlisberger, J. Chem. Phys. **130** (12), 124107 (2009). [152](#)
- [8] I. Tavernelli, B.F. Curchod, A. Laktionov and U. Rothlisberger, J. Chem. Phys. **133** (19), 194104 (2010). [152](#)

Conclusion

L'approche conventionnelle visant à déterminer les énergies des états excités dans le cadre de la DFT se fait par l'utilisation de la TD-DFT. Cependant un certain nombre de problèmes se posent comme l'absence d'excitations multiples dans le spectre ou encore la mauvaise description des excitations par transfert de charge. Afin de pallier à cela, une approche "state-averaged" de la DFT, la DFT pour les ensembles appliquée aux états excités est utilisée et combinée avec une séparation de portée permettant l'introduction d'une méthode fonction d'onde multiconfigurationnelle. Ainsi, de nombreux problèmes de la chimie quantique peuvent être traités en diminuant le temps de calcul. Dans ce manuscrit, cette approche multiconfigurationnelle de la DFT a été utilisée afin de déterminer des intersections coniques dans le cas du système quasi-moléculaire H_3^+ ou encore dans le cas de la pyramidalisation de l'éthylène twisté. Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe aucune fonctionnelle d'échange-corrélation dépendante du poids, de ce fait, la fonctionnelle d'échange-corrélation pour l'état fondamental est utilisée. Dans ce cas, un terme non physique dans la densité d'ensemble fait son apparition, il s'agit de l'interaction fantôme. Une des façons de se débarrasser de ladite interaction serait de pouvoir déterminer les énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble. Ce développement a donné lieu à un article. Or, il n'existe pas de méthode usuelle permettant l'extraction directe des énergies individuelles à partir de l'énergie d'ensemble, de ce fait une nouvelle méthode d'extraction a été mise en place et testée sur les systèmes précédemment évoqués. Il s'avère que cette méthode est prometteuse car elle permet effectivement de retrouver des intersections coniques, ou, de manière plus générale, elle permet de traiter des cas où des dégénérescences entre états excités existent. Fort de cette nouvelle méthode d'extraction, nous nous sommes intéressé à la détermination des couplages non-adiabatiques dans le cadre d'une DFT non-dépendante du temps ce qui constitue une approche inédite. Ainsi le couplage non-adiabatique deviendrait une fonctionnelle de la densité et ouvrirait des perspectives intéressantes car jusqu'à présent, ces couplages ne s'étudient qu'en théorie de la fonction d'onde. Il est à noter que ces différents projets sont en cours d'écriture pour publication. Afin de tester la DFT pour les ensembles, le dimère de Hubbard asymétrique a été largement utilisé. A cette fin, de nouvelles fonctionnelles d'échange-corrélation ont vu le jour, en particulier une fonctionnelle d'échange exacte dépendante du poids a été construite. Cette nouvelle fonctionnelle analytique a permis de construire d'autres fonctionnelles pour lesquelles

la fonctionnelle d'échange exacte peut être utilisée ou non. Une autre approche consiste à écrire des développements limités lorsque la répulsion coulombienne ou lorsque la différence de potentiel entre les deux sites est suffisamment faible. Avec ces nouvelles fonctionnelles, des tests sur l'auto-cohérence des équations Kohn-Sham ont pu être mis en exergue. Ces derniers projets ont donné lieu à deux articles. Nous pouvons assurément constater, qu'en dépit de la simplicité du dimère de Hubbard, il se trouve qu'il s'agit d'un excellent laboratoire afin de tester de nouvelles fonctionnelles d'échange-corrélation. On peut alors examiner avec plus de précision le comportement d'une telle fonctionnelle lors de leur utilisation sur des molécules réelles. Ces nouvelles méthodes sont encore en développement et doivent davantage être examinées et faire leur preuve, en particulier pour des systèmes comportant un plus grand nombre d'électrons. Ce manuscrit de thèse montre que ces méthodes sont prometteuses et ne demandent qu'à être testées plus abondamment.

Annexe A

Établissement de l'énergie d'ensemble à partir des énergies auxiliaires shiftées individuelles

Établissons l'Eq. (4.4). Nous rappelons que l'énergie d'ensemble est donnée par la relation suivante dans le cadre de la séparation de portée :

$$E^{\mathbf{w}} = \text{Tr} \left[\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}} \left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr, \mu} + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) \right) \right] + E_{Hxc}^{sr, \mu, \mathbf{w}}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}] . \quad (\text{A.1})$$

En utilisant l'expression du shift donnée par l'Eq. (4.2) nous pouvons écrire :

$$E^{\mathbf{w}} = \text{Tr} \left[\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}} \left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr, \mu} + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) \right) \right] + C^{\mu, \mathbf{w}}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}] \int d\mathbf{r} n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{Hxc}^{sr, \mu, \mathbf{w}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}(\mathbf{r}) . (\text{A.2})$$

Cette dernière expression peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E^{\mathbf{w}} = \text{Tr} \left[\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}} \left(\hat{T}_e + \hat{W}_{ee}^{lr, \mu} + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{Hxc}^{sr, \mu, \mathbf{w}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \hat{n}(\mathbf{r}) + C^{\mu, \mathbf{w}}[n_{\hat{\Gamma}^{\mu, \mathbf{w}}}] \int d\mathbf{r} \hat{n}(\mathbf{r}) \right) \right] . (\text{A.3})$$

Enfin, en utilisant l'Eq. (4.1), nous retrouvons :

$$E^{\mathbf{w}} = \sum_{K=0}^{M-1} w_K \bar{\epsilon}_K^{\mu, \mathbf{w}} . \quad (\text{A.4})$$

Annexe B

Introduction de la relaxation orbitalaire dans les méthodes hybrides par séparation de portée

Afin de traiter des molécules possédant un nombre plus important d'électrons il est nécessaire d'introduire un nouveau type de fonction d'onde dans le formalisme de la séparation de portée. Nous utilisons un calcul de type [DMRG](#) qui a été déjà introduit en section [1.6](#) et nous allons introduire une rotation orbitalaire dans le cadre de la séparation de portée. Pour ce faire, considérons une famille orthonormée de [OM](#) $\{\Phi_l\}$ à partir de laquelle une nouvelle famille orthonormée de [OM](#) $\{\tilde{\Phi}_l\}$ est construite par transformation unitaire :

$$\tilde{\Phi}_i(\mathbf{r}) = \sum_r U_{ri} \Phi_r(\mathbf{r}). \quad (\text{B.1})$$

En suivant Werner et Meyer [\[1\]](#) un opérateur auxiliaire \hat{T} est introduit telle que $\hat{T} = \hat{U} - \hat{I}$. Ainsi d'après l'Eq. [\(B.1\)](#), on peut écrire :

$$\tilde{\Phi}_i(\mathbf{r}) = \sum_r T_{ri} \Phi_r(\mathbf{r}) + \Phi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{B.2})$$

Nous introduisons les produits $\Omega_{ij}(\mathbf{r}) = \Phi_i(\mathbf{r})\Phi_j(\mathbf{r})$ et $\tilde{\Omega}_{ij}(\mathbf{r}) = \tilde{\Phi}_i(\mathbf{r})\tilde{\Phi}_j(\mathbf{r})$. On évalue ensuite $\delta\tilde{\Omega}_{ij}(\mathbf{r}) = \tilde{\Omega}_{ij}(\mathbf{r}) - \Omega_{ij}(\mathbf{r})$ qui donne l'écart généré par le changement de base :

$$\delta\tilde{\Omega}_{ij}(\mathbf{r}) = \sum_r \sum_k T_{ri} T_{kj} \Phi_r(\mathbf{r})\Phi_k(\mathbf{r}) + \sum_r T_{ri} \Phi_r(\mathbf{r})\Phi_j(\mathbf{r}) + \sum_k T_{kj} \Phi_k(\mathbf{r})\Phi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{B.3})$$

La fonctionnelle (Hxc) de courte portée est développée au premier ordre dans le cadre de [WIDFA](#) :

$$E_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[\tilde{n}^{\mathbf{w}}] = E_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n^{\mathbf{w}}] + \int d\mathbf{r} v_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n^{\mathbf{w}}](\mathbf{r}) \delta \tilde{n}^{\mathbf{w}}(\mathbf{r}) + \dots \quad (\text{B.4})$$

avec $v_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n^{\mathbf{w}}](\mathbf{r})$ qui a été introduit dans l'Eq. 2.50 en utilisant la densité d'ensemble $n^{\mathbf{w}}$ comme variable. Notons de plus que le kernel a été délibérément ignoré pour plus de simplicité. La densité d'ensemble en seconde quantification est donnée par l'expression suivante :

$$n^{\mathbf{w}}(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} \Omega_{ij}(\mathbf{r}) D_{ij}^{\mathbf{w}}, \quad (\text{B.5})$$

où $D_{ij}^{\mathbf{w}} = \sum_K w_K D_{ij}^K$, avec $D_{ij}^K = \langle \Psi_K | \hat{E}_{ij} | \Psi_K \rangle$, la RDM à un électron pour le $K^{\text{ème}}$ état électronique et \hat{E}_{ij} qui a été introduit dans l'Eq. (1.27).

En appliquant un changement de base :

$$\int d\mathbf{r} v_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n^{\mathbf{w}}](\mathbf{r}) \sum_{i,j} \delta \tilde{\Omega}_{ij}(\mathbf{r}) D_{ij}^{\mathbf{w}} = 2 \sum_{r,i} T_{ri} \left[\sum_j \langle r | v_{\text{Hxc}}^{sr,\mu} | j \rangle D_{ij}^{\mathbf{w}} \right] + \sum_{r,i} \sum_{k,j} T_{ri} T_{kj} \langle r | v_{\text{Hxc}}^{sr,\mu} | k \rangle D_{ij}^{\mathbf{w}}, \quad (\text{B.6})$$

avec $\langle r | v_{\text{Hxc}}^{sr,\mu} | j \rangle = \int d\mathbf{r} \Omega_{rj} v_{\text{Hxc}}[n^{\mathbf{w}}](\mathbf{r})$.

Ainsi, à l'ordre deux, nous obtenons :

$$E_{\text{Hxc}}^{sr,\mu,[2]}[\tilde{n}^{\mathbf{w}}] = E_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n^{\mathbf{w}}] + 2 \sum_{r,i} T_{ri} \left[\sum_j \langle r | v_{\text{Hxc}}^{sr,\mu} | j \rangle D_{ij}^{\mathbf{w}} \right] + \sum_{r,i} \sum_{k,j} T_{ri} T_{kj} \langle r | v_{\text{Hxc}}^{sr,\mu} | k \rangle D_{ij}^{\mathbf{w}}, \quad (\text{B.7})$$

où $E_{\text{Hxc}}^{sr,\mu}[n^{\mathbf{w}}]$ est la fonctionnelle (Hxc) de courte portée avant la rotation orbitaire.

Le potentiel (Hxc) de courte portée est divisé en deux parties : $v_{\text{Hxc}}^{sr,\mu,\mathbf{w}} = v_{\text{H}}^{sr,\mu,\mathbf{w}} + v_{\text{xc}}^{sr,\mu,\mathbf{w}}$. Où la dépendance en \mathbf{w} est uniquement due à la densité d'ensemble (WIDFA est toujours appliquée).

On peut montrer l'égalité suivante :

$$\langle r | v_{\text{H}}^{sr,\mu,\mathbf{w}} | j \rangle = \sum_{k,l} \langle r k | j l \rangle^{sr,\mu} D_{kl}^{\mathbf{w}}, \quad (\text{B.8})$$

où $\langle r k | j l \rangle^{sr,\mu} = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_r(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) w_{ee}^{sr,\mu}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2)$ est l'intégrale coulombienne de courte portée et $w_{ee}^{sr,\mu}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ a été introduit avec l'Eq. (2.41).

Finalemment l'énergie d'ensemble après rotation orbitalaire est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 E^{\mu,[2],\mathbf{w}} = & E^{\mu,\mathbf{w}} + 2 \sum_{r,i} T_{ri} \left\{ \sum_j \langle r | \hat{h} + v_{xc}^{sr,\mu} | j \rangle D_{ij}^{\mathbf{w}} + \sum_{j,k,l} \langle rk | jl \rangle^{sr,\mu} D_{ij}^{\mathbf{w}} D_{kl}^{\mathbf{w}} \right. \\
 & + \sum_{j,k,l} \langle rk | jl \rangle^{lr,\mu} D_{ijkl}^{\mathbf{w}} \left. \right\} + \sum_{r,i} \sum_{s,j} T_{ri} T_{sj} \left\{ \langle r | \hat{h} + v_{xc}^{sr,\mu} | s \rangle D_{ij}^{\mathbf{w}} + \sum_{k,l} \langle rk | sl \rangle^{sr,\mu} D_{ij}^{\mathbf{w}} D_{kl}^{\mathbf{w}} \right. \\
 & \left. + \sum_{k,l} (\langle rk | sl \rangle^{lr,\mu} D_{ijkl}^{\mathbf{w}} + 2 \langle rl | ks \rangle^{lr,\mu} D_{ikjl}^{\mathbf{w}}) \right\}.
 \end{aligned} \tag{B.9}$$

Avec $\langle rk | jl \rangle^{lr,\mu} = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_r(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) w_{ee}^{lr,\mu}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2)$ l'intégrale coulombienne de longue portée, $w_{ee}^{lr,\mu}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ a été introduit par l'Eq. (2.40) et $D_{ijkl}^{\mathbf{w}} = \sum_K w_K D_{ijkl}^K$ avec $D_{ijkl}^K = \langle \Psi | \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} | \Psi \rangle$. De plus \hat{h} représente l'opérateur monoélectronique donné par l'Eq. (1.23).

Afin d'utiliser des notations plus compactes, on introduit :

$$A_{ri}^{\mathbf{w}} = \sum_j \langle r | \hat{h} + v_{xc}^{sr,\mu} | j \rangle D_{ij}^{\mathbf{w}} + \sum_{j,k,l} \langle rk | jl \rangle^{sr,\mu} D_{ij}^{\mathbf{w}} D_{kl}^{\mathbf{w}} + \sum_{j,k,l} \langle rk | jl \rangle^{lr,\mu} D_{ijkl}^{\mathbf{w}}, \tag{B.10}$$

et

$$\begin{aligned}
 B_{ri}^{\mathbf{w}} = & A_{ri}^{\mathbf{w}} + \sum_{s,j} \langle r | \hat{h} + v_{xc}^{sr,\mu} | s \rangle D_{ij}^{\mathbf{w}} T_{sj} + \sum_{s,j} \sum_{k,l} \langle rk | sl \rangle^{sr,\mu} D_{ij}^{\mathbf{w}} D_{kl}^{\mathbf{w}} T_{sj} \\
 & + \sum_{k,l} \sum_{s,j} \{ \langle rk | sl \rangle^{lr,\mu} D_{ijkl}^{\mathbf{w}} + 2 \langle rk | ls \rangle^{lr,\mu} D_{ikjl}^{\mathbf{w}} \} T_{sj}.
 \end{aligned} \tag{B.11}$$

Finalemment l'énergie d'ensemble d'ordre deux après rotation orbitalaire s'écrit :

$$E^{\mu,[2],\mathbf{w}} = E^{\mu,\mathbf{w}} + \sum_{r,i} T_{ri} (A_{ri}^{\mathbf{w}} + B_{ri}^{\mathbf{w}}). \tag{B.12}$$

Enfin soulignons que les RDM à un et deux électrons sont invariantes par rotation, seules les intégrales de courte et de longue portée sont affectées par la rotation orbitalaire.

Annexe C

Dimère de Hubbard

C.1 Signe de $E_{Hxc}^w(n=1)$ et de $\Delta_{Hxc}^w(n)|_{n=1}$ dans le cas du dimère de Hubbard

Développons :

$$\begin{aligned}
 E_{Hxc}^w(n=1) &= F^w(n=1) - T_s^w(n=1) \quad (C.1) \\
 &= \sup_{\Delta v} \{(1-w)E_0(\Delta v) + wE_1(\Delta v)\} - \sup_{\Delta v} \{(1-w)\mathcal{E}_0^{KS}(\Delta v) + w\mathcal{E}_1^{KS}(\Delta v)\} \\
 &= (1-w)E_0(\Delta v_{ext}) + wE_1(\Delta v_{ext}) - (1-w)\mathcal{E}_0^{KS}(\Delta v^{KS,w}) - w\mathcal{E}_1^{KS}(\Delta v^{KS,w}) \\
 &= w(E_1(\Delta v_{ext}) - E_0(\Delta v_{ext}) - (\mathcal{E}_1^{KS}(\Delta v^{KS,w}) - \mathcal{E}_0^{KS}(\Delta v^{KS,w}))) + E_0(\Delta v_{ext}) - \mathcal{E}_0^{KS}(\Delta v^{KS,w}).
 \end{aligned}$$

Nous reconnaissons la DD donnée par l'Eq. (2.96) et nous écrivons donc :

$$E_{Hxc}^w(n=1) = w \Delta_{Hxc}^w(n)|_{n=1} + E_{Hxc}^{w=0}(n=1). \quad (C.2)$$

Il est simple de montrer que $\Delta_{Hxc}^w(n)|_{n=1} > 0$, en effet pour $n=1$ des valeurs analytiques pour les énergies sont connues [2] et on a :

$$\begin{aligned}
 \Delta_{Hxc}^w(n)|_{n=1} &= E_1(\Delta v_{ext}=0) - E_0(\Delta v_{ext}=0) - (\mathcal{E}_1^{KS}(\Delta v^{KS,w}=0) - \mathcal{E}_0^{KS}(\Delta v^{KS,w}=0)) \quad (C.3) \\
 &= \frac{1}{2}(U + \sqrt{U^2 + 16t^2}) - 2t \geq 0.
 \end{aligned}$$

De la même manière en profitant des valeurs analytiques pour les énergies dans le cas où $\Delta v_{ext} = 0$, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}
 E_{Hxc}^{w=0}(n=1) &= \sup_{\Delta\nu} \{E_0(\Delta\nu)\} - \sup_{\Delta\nu} \{\mathcal{E}_0^{KS}(\Delta\nu)\} = E_0(\Delta\nu_{ext}=0) - \mathcal{E}_0^{KS}(\Delta\nu^{KS,w}=0) \\
 &= \frac{1}{2}(U - \sqrt{U^2 + 16t^2}) + 2t \geq 0.
 \end{aligned} \tag{C.4}$$

Ainsi $E_{Hxc}^w(n=1) \geq 0$.

C.2 Paramètres et dérivations du dimère de Hubbard dépendant de la géométrie

En suivant Carrascal *et al* [3], les énergies de l'état fondamental et du premier état excité peuvent être exprimées de la manière suivante :

$$E(U_{eff}, \Delta\nu_{eff}(R)) = \frac{4t}{3} \left(u - w \sin\left(\theta + \frac{\pi}{6}\right) \right) + \nu_0(R), \tag{C.5}$$

avec les énergies effectives $U_{eff} = \frac{U_1+U_2}{2}$, $\Delta\nu_{eff}(R) = -\Delta\nu(R) + \frac{U_2-U_1}{2}$ et les quantités réduites $u = \frac{U_{eff}}{2t(R)}$, $\nu = \frac{\Delta\nu_{eff}}{2t(R)}$.

Nous avons de plus les expressions suivantes : $w = \sqrt{3(1+\nu^2) + u^2}$ et $\cos(3\theta) = (9(\nu^2 - \frac{1}{2}) - u^2) \frac{u}{w^3}$.

L'expression du premier état excité est déterminé en résolvant l'équation donnée par le polynôme caractéristique :

$$\begin{aligned}
 &E^3(R) - (U_1 + U_2 + 3\nu_0(R))E^2(R) + \\
 &\{-\Delta\nu^2(R) + \Delta\nu(R)(U_2 - U_1) + 3\nu_0^2(R) + 2\nu_0(R)(U_1 + U_2) + U_1U_2 - 4t^2(R)\}E(R) \\
 &+ \Delta\nu^2(R)\nu_0(R) + \Delta\nu(R)\nu_0(R)(U_1 - U_2) - \nu_0^3(R) - \nu_0^2(R)(U_1 + U_2) + \nu_0(R)(4t^2(R) - U_1U_2) + 2t^2(R)(U_1 + U_2) = 0.
 \end{aligned} \tag{C.6}$$

Les différents paramètres dépendants de la longueur de liaison R ont pour expression [4] :

$$t(R) = t_0 e^{-\beta R}, \tag{C.7}$$

avec $t_0 = 0,0367$ hartree et $\beta = 0,163$ bohr⁻¹.

$$\Delta\nu(R) = \Delta I + \frac{\gamma}{R^3 + R_0^3}, \tag{C.8}$$

où $\Delta I = 0,441$ hartree est la différence de potentiel d'ionisation entre Li et F, $\gamma = 255$

hartree×bohr³ est un paramètre lié au moment quadrupolaire, $R_0 = 11,5$ bohr permet d'éviter

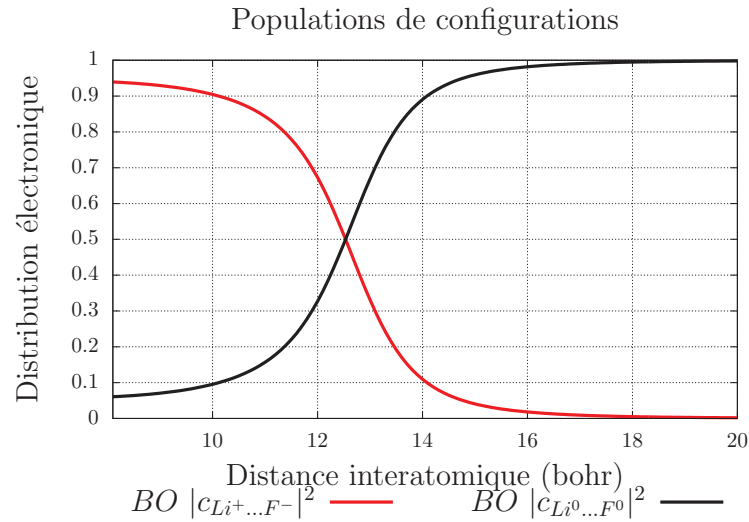


FIGURE C.1 – Le croisement entre les distributions de ces deux configurations signe l'existence d'un transfert de charge.

une divergence lorsque $R = 0$ bohr.

$$v_0(R) = D_e \{ e^{-2\alpha(R-R_e)} - 2e^{-\alpha(R-R_e)} \}, \quad (C.9)$$

où $D_e = 0,12$ hartree est la profondeur du puit de potentiel et $\alpha = 0,8152$ bohr $^{-1}$ contrôle son épaisseur. Enfin $R_e = 3,1$ bohr est la distance d'équilibre dans cette molécule. Notons de plus que $U_1 = 0,147$ hartree et $U_2 = 0,514$ hartree afin de respecter la différence d'électronégativité à l'oeuvre dans LiF. Une fois les énergies obtenues, les vecteurs d'états électroniques peuvent être déterminés par diagonalisation de la matrice hamiltonienne :

$$\hat{H}(R) = \begin{pmatrix} \Delta v(R) + v_0(R) + U_1 & -\sqrt{2}t(R) & 0 \\ -\sqrt{2}t(R) & v_0(R) & -\sqrt{2}t(R) \\ 0 & -\sqrt{2}t(R) & -\Delta v(R) + v_0(R) + U_2 \end{pmatrix}. \quad (C.10)$$

Ainsi les distributions électroniques pour les configurations $L_i^+...F^-$ et $L_i^0...F^0$ peuvent être déterminées et sont tracées en Fig. (C.1).

Bibliographie Annexes

- [1] H.J. Werner and W. Meyer, J. Chem. Phys. **73** (5), 2342 (1980). [III](#)
- [2] K. Deur, L. Mazouin and E. Fromager, Phys. Rev. B **95** (3), 035120 (2017). [100](#), [143](#), [144](#), [153](#), [155](#), [VII](#)
- [3] D.J. Carrascal, J. Ferrer, J.C. Smith and K. Burke, J. Phys. Condens. Matter **27** (39), 393001 (2015). [100](#), [VIII](#)
- [4] C. Li, R. Requist and E. Gross, J. Chem. Phys. **148** (8), 084110 (2018). [149](#), [150](#), [153](#), [VIII](#)