



Etude quantique des liaisons fortes et faibles : développement de fonctionnelles "doubles-hybrides" et de surfaces de potentiel analytiques

Yann Cornaton

► To cite this version:

Yann Cornaton. Etude quantique des liaisons fortes et faibles : développement de fonctionnelles "doubles-hybrides" et de surfaces de potentiel analytiques. Autre. Université de Strasbourg, 2013. Français. NNT : 2013STRAF027 . tel-00997412

HAL Id: tel-00997412

<https://theses.hal.science/tel-00997412>

Submitted on 28 May 2014

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

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



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

EDSC
École Doctorale des
Sciences Chimiques

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie UMR 7177

THÈSE présentée par :

Yann CORNATON

soutenue le : **03 septembre 2013**

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

Discipline / Spécialité : Chimie / Chimie Théorique

**Étude quantique des liaisons fortes et
faibles :**

**Développement de fonctionnelles
"doubles hybrides" et de surfaces de
potentiel analytiques**

THÈSE dirigée par :

M. MARQUARDT Roberto
M. FROMAGER Emmanuel

Professeur, Université de Strasbourg
Maître de Conférence, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. LIÉVIN Jacques
M. TOULOUSE Julien

Professeur, Université Libre de Bruxelles
Maître de Conférence, Université Pierre et Marie Curie Paris VI

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. QUACK Martin
M. ALOUANI Mébarek

Professeur, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Professeur, Université de Strasbourg

“The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.”

– Paul Adrien Maurice DIRAC

Proc. R. Soc. London A **123**, 714 (1929).

Remerciements

Ce manuscrit est le résultat des travaux que j'ai effectués au Laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg entre octobre 2010 et juin 2013. Ce furent trois années très enrichissantes tant sur le plan scientifique que sur le plan personnel. Pendant cette période, j'ai été amené à rencontrer bon nombre de personnes avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger. Des remerciements s'imposent donc.

Je tiens en premier lieu à remercier chaleureusement Roberto Marquardt et Emmanuel Fromager pour l'encadrement de m'avoir encadrer durant ces trois années. Je leur suis grandement reconnaissant pour l'ouverture scientifique qu'il m'ont apporté et pour m'avoir amené à travailler sur tous les projets auxquels j'ai touché durant ma thèse. Je les remercie également pour les méthodes de travail qu'ils ont su m'enseigner et la rigueur scientifique qu'ils ont su m'inculquer. Même si cela a parfois été difficile, même si nos travaux ne nous ont pas toujours mené là où nous le souhaitions, j'ai pris grand plaisir à travailler avec eux dans leurs domaines respectifs de recherche. En dehors du côté scientifique, je les remercie également sur le côté humain pour tous moments de détente et les échanges non-scientifiques que j'ai pu avoir avec eux.

Je souhaite remercier également, en particulier, Vincent Robert. Même si nous n'avons pas travaillé ensemble au cours de mes années Strasbourgeoises, sans lui je ne serais certainement pas arrivé là où j'en suis aujourd'hui. Il me suit depuis ma L3 à Lyon et c'est à travers ses cours que j'ai découvert la chimie théorique. Je le remercie de m'avoir transmis le goût pour la recherche en chimie théorique. Le retrouver au Laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg en quittant Lyon a été un vrai plaisir pour moi.

Une thèse ne se fait pas en ermite mais au sein d'un laboratoire. Avoir fait ma thèse au Laboratoire de Chimie Quantique a été un réel bonheur pour moi. J'ai pu m'y épanouir scientifiquement grâce à de nombreux échanges constructifs mais je retiendrai principalement l'ambiance qui règne au sein de ce laboratoire. Entre les pauses café, les repas de labo, les soirées films, les bières à la K'fèt de Chimie, et j'en passe... J'ai passé d'excellents moments de détente avec les toutes les personnes que j'y ai côtoyé. Je remercie donc, pour ces trois années formidables, tous les membres permanents du laboratoire que je n'ai pas encore remercié : Chantal Daniel, Sylvie Fersing, Étienne Gindensperger et Christophe Gourlaouen. Je remercie également les secrétaires du laboratoire : Sandrine Garcin et Paola Sager. Je remercie également tous les post-docs, thésards et stagiaires qui sont passés par le laboratoire au cours de ma thèse, dans le désordre : Murali Krishna, Thiago Firmino, David Sulzer, Sidonie Finck, Tim Krah, Alex Domingo, Alexandrina Stoyanova, Gabriel Marchand, Manuel Kraft, Julien Eng, Corentin Poidevin, Benjamin Meyer, Odile Franck, Julia Lefèvre, Sergi Vela, Étienne Gaines, Marc-Antoine Stoeckel,

Yann Schaerer, Louise Fouquat, et j'en oublie sûrement, désolé... Merci à vous tous pour m'avoir supporté (dans les deux sens, s'entend) tout au long de ma thèse.

Du point de vue scientifique, je souhaite remercier tous les chercheurs extérieurs au Laboratoire de Chimie Quantique avec qui j'ai été amené à collaborer : Andrew Teale, Hans Jørgen Jensen, Natalia Zvereva-Loëte, Marius Lewerenz, entre autres.

J'ai également une pensée pour tous les étudiants auxquels j'ai eu le plaisir d'enseigner à la Faculté de Chimie de l'Université de Strasbourg. J'ai vraiment beaucoup apprécié faire de l'enseignement au cours de mes années de thèse. Je pense que le contact que j'ai eu avec les étudiants n'y est pas étranger.

En dehors du laboratoire, j'ai grandement apprécié ces trois années passées à Strasbourg. Pour cela, je remercie toutes les personnes qui ont rendu mon séjour Strasbourgeois très agréable et vivant. Je pense par exemple à toute l'équipe de football australien des Kangourous de Strasbourg et les gens qui gravitent autour du club. Je pense également aux membres d'Alcanes, l'amicale de chimie, et toutes les personnes avec qui j'ai passé d'excellents soirées à la K'fèt.

Mes plus sincères remerciements vont à mes parents et à ma famille qui m'ont toujours soutenus inconditionnellement dans les bons comme dans les mauvais moments. Je les remercie vraiment du fond du cœur pour leurs encouragements et tout ce qu'ils m'apportent. C'était la première fois que je partais vivre si loin et dans un environnement inconnu, je pense m'en être pas si mal sorti puisque maintenant je pars encore plus loin.

Sans financement, rien de tout cela n'aurait été possible. C'est pourquoi je remercie l'École Doctorale de Sciences Chimiques de Strasbourg pour m'avoir donné la possibilité de réaliser cette thèse au Laboratoire de Chimie Quantique.

Finalement, je remercie Jacques Liévin et Julien Toulouse d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'être rapporteur de mon manuscrit de thèse. Je remercie également Martin Quack et Mébarek Alouani d'avoir également accepté de faire partie de mon jury et de lire mon manuscrit.

Je vous souhaite une bonne lecture.

Résumé

Les travaux réalisés au cours de cette thèse se décomposent en deux thèmes principaux eux-mêmes subdivisés en plusieurs projets :

- Le développement et l'étude de nouvelles formules analytiques pour la description de surfaces d'énergie potentielle (SEP).
- L'étude et le développement de méthodes hybrides combinant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie des perturbations Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2).

A Méthodes hybrides MP2-DFT

Les méthodes DFT standard sont réputées pour leur faible coût de calcul et leur relativement bonne précision pour la description des liaisons covalentes. Elles faillissent à décrire les interactions faibles, qui peuvent être décrites par les méthodes basées sur la fonction d'onde telles que MP2. Ces dernières méthodes souffrent cependant d'un très grand coût de calcul, principalement dû à une convergence lente par rapport à la taille de la base d'orbitales atomiques utilisée. De plus, MP2 souffre de problèmes d'erreur de superposition de base.

Partant de ce constat, des méthodes hybrides MP2-DFT sont apparues dans la littérature [1–9], cherchant à combiner au mieux les avantages de ces deux familles de méthodes tant au niveau du coût de calcul que de la précision. Les fonctionnelles combinant DFT et MP2 sont appelées fonctionnelles "doubles hybrides". Pour coupler rigoureusement ces deux méthodes, une partie de l'interaction biélectronique est traitée en MP2 et la partie complémentaire en DFT. La partition de l'interaction biélectronique la plus simple est linéaire [8], c'est ainsi que peuvent être construites les fonctionnelles dites "doubles hybrides". Pour la description des forces de dispersion, une séparation de l'interaction biélectronique en termes de longue et courte portée en fonction de la distance entre les électrons [1, 10] est plus pertinente. À courte portée, l'interaction est traitée en DFT

et, à longue portée, en MP2 [1, 11]. Ces méthodes seront appelées "doubles hybrides" à séparation de portée.

A.1 Analyse des fonctionnelles de la densité "doubles hybrides" le long de la connexion adiabatique

Les fonctionnelles "doubles hybrides" standard combinent la DFT et la théorie des perturbations MP2. Une fraction a_x de l'énergie d'échange est traitée en Hartree-Fock (HF) et la fraction complémentaire $(1 - a_x)$ en DFT. De plus, une fraction a_c de l'énergie de corrélation est traitée en MP2 et la fraction complémentaire $(1 - a_c)$ en DFT. La connexion adiabatique permet de rationaliser la combinaison de ces deux approches. Elle permet, à l'aide d'un outil mathématique appelé intégrant, de connecter les deux descriptions l'une à l'autre.

Une analyse graphique de cette connexion adiabatique, sur laquelle reposent les fonctionnelles "doubles hybrides" [8, 9], a été menée au cours de cette thèse [12]. Les formules approchées de la connexion adiabatique pertinentes pour la construction de ces fonctionnelles ont été dérivées et comparées à celles calculées en utilisant des méthodes *ab initio* [13–15]. Cette analyse a été appliquée à la fonctionnelle semi-empirique B2-PLYP [2] ainsi qu'à sa variante λ_1 obtenue par théorie des perturbations du deuxième ordre [9].

La nature discontinue des intégrants approchés a été mise en évidence. Ces discontinuités surviennent à des forces d'interaction λ_1 et λ_2 marquant les transitions entre les régions où la répulsion biélectronique est décrite différemment : (i) pour $0 \leq \lambda < \lambda_1$, principalement par une théorie des perturbations du deuxième ordre, (ii) pour $\lambda_1 \leq \lambda < \lambda_2$, par un mélange de théorie de la fonctionnelle de la densité et de théorie des perturbations du deuxième ordre et (iii) pour $\lambda_2 \leq \lambda \leq 1$, entièrement par de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les paramètres λ_1 et λ_2 sont connectés aux fractions a_x et a_c d'énergies d'échange HF et de corrélation MP2 [9].

Une analyse numérique a été réalisée pour une sélection de petites molécules et de dimères de van der Waals. L'impact des approximations usuelles, telles que l'absence de transformation uniforme des coordonnées dans la densité pour le calcul de l'énergie de corrélation complémentaire, a été mis en évidence sur les trois sections de la connexion adiabatique et discuté en vue de possibles améliorations.

A.2 Nouvelle fonctionnelle "double hybride" à séparation de portée

Une combinaison rigoureuse des méthodes MP2 et DFT peut être également obtenue en séparant la répulsion à deux électrons en termes de longue et courte portée en fonction de

la distance inter-électronique [1]. Des fonctionnelles "doubles hybrides" à séparation de portée (RSDH), nommées RSH+MP2 [1], sr-DFT/lr-MP2 [16] ou MP2-srDFT [11] dans la littérature, ont récemment été développées dans ce contexte. Comme la corrélation électronique à longue portée est traitée au niveau MP2 et celle à courte portée en DFT, ces modèles RSDH sont capables de décrire les forces de dispersion tout en conservant les avantages de la DFT standard (faible erreur de superposition de base et meilleure convergence par rapport la base d'orbitales atomiques employée).

Dans les fonctionnelles RSDH standard, la séparation des énergies d'échange et de corrélation de courte portée est basée sur le déterminant Kohn-Sham, comme en DFT standard. Au cours de cette thèse, une séparation différente, basée sur la fonction d'onde en interaction de longue portée [17–19], a été considérée pour le développement d'une nouvelle fonctionnelle "double hybride". Il résulte de cette décomposition, contrairement aux fonctionnelles RSDH standard, que le terme d'échange de courte portée est traité de manière exacte et le terme de couplage entre corrélations de longue et courte portée est traité au niveau MP2. Comme la répulsion biélectronique totale apparaît explicitement dans l'expression de l'énergie développée en théorie des perturbations, cette nouvelle fonctionnelle est appelée RSDHf, où le "f" fait référence à *full-range integrals* (intégrales de portée complète) [20].

Cette méthode a été testée sur les dimères de gaz nobles He₂, Ne₂, Ar₂ et Kr₂ qui sont liés par des forces dispersives. Des différences significatives entre RSDHf et RSDH sont observées au niveau de l'énergie de liaison, de la distance d'équilibre, du champ de force quadratique et du coefficient C_6 , lorsque des fonctionnelles de type approximation locale de la densité (LDA) sont utilisées pour l'énergie de corrélation de courte portée. Concernant l'erreur de superposition de base et la convergence en fonction de la base, RSDHf se comporte de façon comparable aux méthodes RSDH standard.

B Description de surfaces d'énergie potentielle

Les SEP sont des outils très utiles dans l'étude des systèmes chimiques. Elles permettent entre autre de calculer des spectres vibrationnels ou peuvent être utilisées pour des études de la dynamique dépendante du temps des noyaux. Ce sont les hypersurfaces à N dimensions, où N est le nombre de degrés de liberté du système chimique étudié, décrivant l'énergie du système en fonction de sa conformation géométrique.

Les formules analytiques décrivant les SEP présentes dans la littérature se présentent généralement sous forme d'expansions polynômiales à très hauts ordres. Bien qu'elles puissent atteindre une très grande précision autour d'une géométrie d'équilibre, elles

ont du mal à accéder à un caractère global et font appel à de très grands nombres de paramètres, jusqu'à plusieurs centaines, même pour des molécules tétra-atomiques ou penta-atomiques. Pour les études réalisées au cours de cette thèse, des formules analytiques plus compactes ont été développées. Celles-ci présentent, entre autres avantages, un caractère plus facilement global pour de très faibles nombres de paramètres.

B.1 Développement d'un nouveau potentiel global pour la description de systèmes triatomiques

Les systèmes pour lesquels ce potentiel a été développé sont des systèmes triatomiques ABC, où A est considéré comme l'atome central. Ce potentiel [21] est composé comme la somme de différentes contributions :

$$V^{ABC} = v_{2b}^{(AB)} + v_{2b}^{(AC)} + v_{3b}^{(BAC)} \quad (1)$$

où les contributions ont la signification suivante :

- $v_{2b}^{(AB)}$ est un potentiel d'interaction à deux corps entre les atomes A et B,
- $v_{2b}^{(AC)}$ est un potentiel d'interaction à deux corps entre les atomes A et C,
- $v_{3b}^{(BAC)}$ est un potentiel d'interaction à trois corps entre les atomes B, A et C.

Les potentiels à deux corps utilisés pour le développement de ce potentiel ont été développés à partir de potentiels de Morse [22]. La version étendue du potentiel de Morse développée dans cette thèse offre une plus grande flexibilité ainsi qu'une meilleure description, au sens de la physique, aux asymptotes de réaction pour un nombre restreint de paramètres.

Le potentiel à trois corps développé dans cette étude est une extension de celui à deux corps décrit précédemment. Il s'agit d'un potentiel à deux corps entre les deux atomes extrêmes (ici, les atomes B et C) dans lequel une dépendance en fonction de l'angle opposé (ici, l'angle BAC) est introduite en remplaçant un des paramètres du potentiel à deux corps par une fonction de l'angle.

Afin d'apporter un caractère global à ce potentiel, des fonctions de commutation progressive, basées sur de précédents travaux [23] ont été appliquées à la plupart des paramètres. Ces fonctions ont pour but de modifier progressivement les paramètres pour obtenir une meilleure description des systèmes après dissociation. Lorsque l'un des trois atomes est dissocié, la dépendance angulaire est éteinte et l'interaction entre les deux autres atomes est modifiée afin de mieux décrire la diatomique isolée.

Les deux avantages principaux présentés par ce nouveau potentiel sont d'un côté son caractère global, permettant de décrire la SEP dans son ensemble suivant, théoriquement,

toutes les asymptotes et de l'autre côté le nombre restreint de paramètres ajustables nécessaires pour la description de la SEP. Il s'agit d'un potentiel mathématiquement robuste spécialement développé pour éviter l'apparition de "trous" dans la surface (fortes chutes de l'énergie dans des régions faiblement renseignées).

B.2 Application du nouveau potentiel triatomique à la molécule d'H₂O

Le nouveau potentiel pour un système triatomique développé précédemment a été testé en premier lieu sur la molécule H₂O et comparé à d'autres potentiels déjà publiés pour cette molécule. Cette molécule ayant déjà été étudiée extensivement dans la littérature [24–30], elle est un système de référence sur lequel baser la validation de ce potentiel.

Pour ce système, l'atome d'oxygène est considéré comme l'atome central. Pour des raisons de symétrie, une contrainte supplémentaire a été imposée aux paramètres ajustables. Ceux correspondant aux interactions à deux corps OH ont été imposés égaux pour les deux liaisons.

Des énergies électroniques ont été calculées au niveau de théorie cluster couplé simples et doubles avec triples perturbatives (CCSD(T)) et interaction de configurations multi-référence (MRCI) à l'aide du logiciel MOLPRO [31] pour de nombreuses géométries du système, afin de décrire la surface d'énergie potentielle. Les paramètres du potentiel ont ensuite été ajustés à ces énergies électroniques à l'aide d'un algorithme de Levenberg-Marquardt étendu [32] et en imposant certaines contraintes thermodynamiques.

Le spectre vibrationnel de ce système a été calculé à partir du potentiel ajusté par une méthode variationnelle. Ce spectre a été comparé au spectre expérimental et aux spectres théoriques présents dans la littérature. Les centres de bandes vibrationnelles expérimentaux des niveaux inférieurs à 5000 cm⁻¹ sont reproduits avec une précision de 3cm⁻¹.

La prédictibilité de ce potentiel a également été testée sur certains chemins réactionnels tels que $(^2S)H + (^2\Pi)OH = (^1A_1)H_2O$ ou $(^2S)H + (^2\Pi)OH = (^1\Sigma_g^+)H_2 + (^3P)O$. Le potentiel reproduit semi-quantitativement bien ces voies de réaction lorsque comparé aux énergies électroniques calculées *ab initio*.

Dans l'ensemble, ce potentiel ajusté reproduit de manière qualitative très correcte les données spectroscopiques et thermodynamiques ainsi que les barrières réactionnelles.

B.3 Développement d’une surface d’énergie potentielle pour le complexe $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$

Le complexe entre une molécule d’ H_2O et une molécule de HF est un système prototype pour l’étude de la liaison hydrogène [33–35]. Avec seulement neuf degrés de liberté, il s’agit d’un système assez simple pour en envisager une étude complète dans la limite actuelles des capacités de calcul, notamment de dynamique quantique nucléaire.

Le potentiel développé pour la description de la SEP du complexe $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ se divise en deux contributions majeures, auxquelles on ajoute une constante additive pour faire le zéro de potentiel : (i) une contribution de type interactions covalentes pour les systèmes à trois corps et (ii) une contribution de type interactions électrostatiques.

La contribution covalente est constituée des potentiels propres à chacun des deux monomères : deux potentiels d’interaction à deux corps OH et un potentiel d’interaction à trois corps HOH (le potentiel développé pour H_2O précédemment) ainsi qu’un potentiel d’interaction à deux corps HF. À ces contributions s’ajoutent un potentiel d’interaction à deux corps entre l’oxygène de H_2O et l’hydrogène de HF ainsi qu’un potentiel d’interaction à trois corps entre l’oxygène de H_2O , l’hydrogène et le fluor de HF où H joue le rôle de l’atome central. À la différence du potentiel développé pour H_2O , dans un premier temps, l’aspect global du potentiel n’a pas été recherché et les fonctions de commutation ont été supprimées.

La contribution électrostatique est constituée d’un terme décrivant l’interaction entre dipôles permanents, d’un terme décrivant l’induction et d’un terme décrivant la dispersion. Les expressions analytiques utilisées pour ce potentiel étant celles tirées de la littérature [36] basées sur la physique des interactions électrostatiques, il est possible de relier les paramètres effectifs ajustables de ces contributions à des grandeurs physiques telles que les moments dipolaires et les polarisabilités.

Des énergies électroniques ont été calculées au niveau de théorie CCSD(T) à l’aide du logiciel MOLPRO pour de nombreuses géométries du complexe principalement autour de sa géométrie d’équilibre et pour de faibles variations de la géométrie des monomères en addition de calculs précédemment effectués par Dr. Natalia Zvereva-Loete, de l’Université de Bourgogne. Les paramètres du potentiel sont ajustés à ces énergies *ab initio* à l’aide de l’algorithme de Levenberg-Marquardt étendu mentionné précédemment [32].

Ce potentiel permet de décrire semi-quantitativement les faibles variations de l’énergie électronique autour de la géométrie d’équilibre global du système ainsi que d’autres géométries d’équilibre local. Le potentiel permet également de décrire de manière qualitative des mouvements concertés des trois hydrogènes du système.

Un modèle a également été développé pour le calcul de certains modes de vibration entre les deux monomères. Ce modèle permettra de comparer une partie du spectre tiré de ce potentiel aux spectres expérimentaux disponibles dans la littérature [33, 37–39].

Un avantage de cette SEP est le faible nombre de paramètres ajustables qu’elle nécessite pour la description de l’interaction entre les monomères. Un autre avantage est la justification très physique donnée individuellement aux différents termes du potentiel, ce qui permet de conclure sur le degré d’importance des interactions faibles dans la formation de la liaison hydrogène dans ce complexe.

B.4 Développement d’une surface d’énergie potentielle pour l’anion HF_2^-

Avec seulement trois degrés de liberté, le complexe HF_2^- est le plus petit système dans lequel une liaison hydrogène est observable.

Le potentiel développé pour ce système se compose, comme pour $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$, d’une contribution covalente basée sur le potentiel développé précédemment pour une triatomique et d’une contribution électrostatique basée sur les expressions physiques des interactions électrostatiques auxquelles s’ajoute une constante additive pour faire le zéro de potentiel.

Pour ce système, l’atome considéré comme atome central dans la contribution covalente est l’atome d’hydrogène et, comme dans le cas de H_2O , les paramètres des potentiels d’interaction à deux corps HF sont imposés être égaux pour les deux potentiels. Pour une description se voulant presque globale du système, des fonctions de commutation progressive sont appliquées à chacun des paramètres ajustables.

Concernant les contributions électrostatiques, une première approximation pour ce système consiste à considérer l’interaction entre une molécule de HF, constitué de l’hydrogène et du fluor le plus proche, et un anion F^- , le fluor le plus éloigné de l’hydrogène. Les contributions prises en compte sont donc l’interaction entre la charge de F^- et le dipôle permanent de HF, l’induction et la dispersion.

Pour cette étude également, des énergies électroniques ont été calculées au niveau de théorie CCSD(T) avec le logiciel MOLPRO [31] pour de nombreuses géométries du système. Les paramètres du potentiel sont ajustés à ces énergies *ab initio* à l’aide de l’algorithme de Levenberg-Marquardt étendu utilisé précédemment [32].

Dans sa version actuelle, le modèle ne permet de décrire que qualitativement la surface décrite par les énergies *ab initio*. Plusieurs pistes d’amélioration sont actuellement en cours d’étude.

B.5 Développement d’une surface d’énergie potentielle pour le complexe $\text{Ne} \cdots \text{ClF}$

La dispersion permet de former des complexes très faiblement liés. Les complexes formés par les atomes de gaz nobles avec de petites molécules telles que les dihalogènes font partie de ceux-ci. Dans cette thèse, l’exemple de $\text{Ne} \cdots \text{ClF}$ a été choisi.

Le potentiel développé ici se compose d’un potentiel covalent pour la liaison FCl et d’un potentiel électrostatique pour la description de l’interaction faible avec Ne . Ce potentiel électrostatique est composé d’un potentiel d’induction et d’un potentiel de dispersion.

Pour cette étude, des énergies électroniques ont été calculées au niveau de théorie CCSD(T) avec le logiciel MOLPRO [31] pour de nombreuses géométries du système.

Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	v
Table des matières	xiii
Liste des figures	xvi
Liste des tableaux	xvii
1 Introduction	1
I Théorie de la structure électronique	3
2 Concepts théoriques	4
2.1 L'équation de Schrödinger	4
2.2 Problème à plusieurs corps du système moléculaire	5
2.3 Approximation de Born-Oppenheimer	7
2.4 Surfaces d'énergie potentielle analytiques	8
3 Théorie de la fonction d'onde (WFT)	10
3.1 Fonction d'onde poly-électronique	10
3.1.1 Le déterminant de Slater	10
3.1.2 Approximation Hartree-Fock	11
3.1.3 La fonction d'onde multi-déterminantale	13
3.2 Traitement perturbatif de la corrélation électronique	14
3.2.1 La théorie des perturbations Rayleigh-Schrödinger	14
3.2.2 La théorie des perturbations Møller-Plesset	16
3.3 Traitement non-perturbatif de la corrélation	17
3.3.1 Méthode des clusters couplés (<i>coupled cluster</i> , CC)	17
4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	20
4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	20
4.1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn	20
4.1.2 Second théorème de Hohenberg et Kohn	21
4.2 Théorie de Kohn et Sham	22

5	Méthodes hybrides DFT-WFT	25
5.1	Méthodes hybrides à séparation linéaire	29
5.1.1	Introduction d'une fraction d'énergie d'échange exact en DFT . . .	29
5.1.2	Introduction d'une fraction d'énergie de corrélation MP2 en DFT .	31
5.2	Méthodes hybrides à séparation de portée	36
6	Formalisme de la connexion adiabatique en DFT	40
6.1	Formalisme général	41
6.2	Connexion adiabatique linéaire	43
6.3	Connexion adiabatique basée sur la séparation de portée	46
II	Analyse et développement de fonctionnelles "doubles hybrides"	50
7	Analyse des fonctionnelles "doubles hybrides" le long de la connexion adiabatique	51
8	Nouvelle fonctionnelle "double hybride" à séparation de portée : le modèle RSDHf	75
III	Surfaces d'énergie potentielle	92
9	Nouvelle représentation analytique compacte et globale de la surface d'énergie potentielle d'un système triatomique	93
9.1	Forme analytique du potentiel	93
9.1.1	Potentiels à deux corps	94
9.1.2	Potentiel à trois corps	95
9.1.3	Fonctions de commutation	98
9.2	Conclusions et perspectives	99
10	H₂O, un système de référence pour la validation de la représentation analytique de la SEP d'un système triatomique	100
11	H₂O...HF, un système modèle pour l'étude de la liaison hydrogène	124
11.1	Définition du système	125
11.2	Définition du potentiel analytique	127
11.2.1	Partie "covalente"	127
11.2.2	Partie "électrostatique"	129
11.2.2.1	Expression exacte	129
	Moments dipolaires :	130
	Moment quadrupolaire de l'eau :	130
	Tenseurs polarisabilité :	130
11.2.2.2	Expression effective	132
	Interaction dipôle-dipôle :	132
	Interaction entre le quadrupôle de H ₂ O et le dipôle de HF : .	132
	Induction dipolaire :	133
	Dispersion :	133
11.3	Méthodologie	133

11.3.1	Calcul des énergies électroniques <i>ab initio</i>	133
11.3.2	Ajustement des paramètres effectifs du modèle aux énergies élec- troniques <i>ab initio</i>	135
11.3.3	Calcul du spectre vibrationnel	136
11.3.3.1	Calcul harmonique	136
11.3.3.2	Modèle anharmonique à trois dimensions $V_{3D}^{\alpha B_1}$	136
11.4	Résultats	137
11.4.1	Ajustement du potentiel	137
11.4.2	Analyse graphique et numérique du potentiel	138
11.4.3	Spectre vibrationnel	141
11.5	Conclusions et perspectives	145
12	HF_2^-, un exemple limite de la liaison hydrogène	147
12.1	Définition du système	148
12.2	Formule analytique du potentiel	149
12.2.1	Partie "covalente"	149
12.2.2	Partie "électrostatique"	150
12.2.2.1	Expression exacte	150
	Moment dipolaire de HF_2^- :	150
	Matrices polarisabilité :	151
12.2.2.2	Expression effective	151
	Interaction charge-dipôle :	151
	Induction :	152
	Dispersion :	152
12.2.2.3	Symétrisation du potentiel électrostatique	152
12.3	Méthodologie	153
12.3.1	Calcul des énergies électroniques <i>ab initio</i>	153
12.3.2	Ajustement des paramètres effectifs du modèle aux énergies <i>ab</i> <i>initio</i>	153
12.4	Résultats	154
12.4.1	Ajustement du potentiel	154
12.5	Conclusion et perspectives	155
13	$\text{Ne} \cdots \text{ClF}$, un exemple de liaison très faible	157
13.1	Définition du système	157
13.2	Formule analytique du potentiel	158
13.3	Calcul des énergies <i>ab initio</i>	160
13.4	Perspectives	161
IV	Conclusion et perspectives générales	162
14	Conclusion et perspectives générales	163
	Bibliographie	165

Liste des figures

5.1	Courbes d'énergie d'interaction de He_2	27
9.1	Système de trois coordonnées de valence utilisé pour décrire le système triatomique ABC.	94
9.2	Système triatomique ABC centré en A dans un repère cartésien.	96
10.1	Système de trois coordonnées de valence utilisées pour décrire la molécule d'eau.	101
10.2	Vecteurs et coordonnées de Radau utilisés pour décrire la molécule d'eau.	102
11.1	Système de neuf coordonnées internes utilisé pour décrire le complexe $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$	125
11.2	Définition des coordonnées r_{12} , r_3 et δ	128
11.3	Vecteurs et coordonnées de Jacobi utilisées dans le modèle $V_{3D}^{\alpha B_1}$	137
11.4	Coupes unidimensionnelles de la SEP de $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ autour de la géométrie d'équilibre	139
11.5	Coupe bidimensionnelle de la SEP analytique de $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ en fonction de α et β autour de son minimum.	140
11.6	Modes normaux de vibration du système $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$	142
12.1	Système de trois coordonnées de valence utilisé pour décrire le système HF_2^-	148
12.2	Définition des coordonnées R et α	149
12.3	Coupes unidimensionnelles de la SEP de HF_2^- autour de la géométrie d'équilibre	155
13.1	Système de trois coordonnées utilisé pour décrire le système $\text{Ne} \cdots \text{ClF}$	158
13.2	Définition des coordonnées R et α	158

Liste des tableaux

11.1	Géométries d'équilibre de $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ calculées au niveau CCSD(T)	134
11.2	Paramètres de la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental de $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$	138
11.3	Transitions fondamentales de vibration (en cm^{-1}) expérimentales et théo- riques pour $^1\text{H}_2^{16}\text{O} \cdots ^1\text{H}^{19}\text{F}$	143

Chapitre 1

Introduction

Au cours de cette thèse, deux thèmes de recherche ont été explorés. Chacun de ces deux thèmes est lui-même subdivisé en plusieurs projets.

Le premier thème de recherche exploré au cours de cette thèse concerne l'hybridation entre méthodes de calcul de la structure électronique basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et basées sur la théorie de la fonction d'onde (WFT). D'une part, une analyse des fonctionnelles "doubles hybrides" usuelles a été effectuée à l'aide de la connexion adiabatique. D'autre part, une nouvelle fonctionnelle "double hybride" à séparation de portée a été développée.

Le second thème de recherche exploré au cours de cette thèse concerne le développement de formules analytiques pour la représentation de la surface d'énergie potentielle pour de petits systèmes. Une nouvelle formule analytique a été développée pour la description de la surface d'énergie potentielle des systèmes triatomiques. Cette nouvelle formule a été appliquée à la molécule H_2O pour être validée. Ce potentiel analytique a également été utilisé pour le développement d'une nouvelle surface analytique d'énergie potentielle pour le complexe $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ ainsi que pour l'ion HF_2^- . Un potentiel analytique pour la surface d'énergie potentielle du complexe $\text{Ne} \cdots \text{ClF}$ est également proposé.

Certains des projets mentionnés ci-dessus se sont révélés plus complexes que prévus et n'ont pas encore abouti à des résultats concluants. Dans ce manuscrit, l'avancement actuel de ces projets sera présenté.

Le présent manuscrit compile les travaux effectués lors de cette thèse. Il sera divisé en trois parties. Dans la Partie I, quelques notions de théorie de la structure électronique seront rappelées. Ensuite, dans la Partie II, les travaux effectués dans le cadre de cette thèse concernant l'étude et le développement de fonctionnelles "doubles hybrides" seront

exposés. Enfin, dans la Partie [III](#), les travaux réalisés pendant cette thèse concernant le développement de surfaces d'énergie potentielle seront présentés.

Première partie

Théorie de la structure électronique

Chapitre 2

Concepts théoriques

Dans ce chapitre, quelques concepts théoriques sur lesquels repose la théorie de la structure électronique seront rappelés.

2.1 L'équation de Schrödinger

Selon l'interprétation standard de la mécanique quantique (dite *interprétation de Copenhague*), l'outil mathématique fournissant la description la plus complète d'un système physique est la fonction d'onde, introduite dès 1925 par de Broglie [40]. Le carré de la norme de cette fonction d'onde peut être physiquement interprété comme la probabilité de trouver le système étudié dans un état donné.

Dans une série de papiers publiés en 1926, Schrödinger posa les bases de son équation éponyme [41–47]. A l'instar de la deuxième loi de Newton en mécanique classique, cette équation aux dérivées partielles de la fonction d'onde ($\Psi(\mathbf{r}, t)$) permet, en la résolvant, de décrire l'état quantique du système étudié. Cette équation s'exprime comme suit :

$$\hat{H} |\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle, \quad (2.1)$$

où $i = (-1)^{\frac{1}{2}}$ est l'unité imaginaire, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de Planck réduite, $\mathbf{r}$ décrit les coordonnées spatiales du système, t est la variable temps et $\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien. Dans le cas d'un système non-relativiste décrivant une particule, cet hamiltonien peut se décomposer de la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.2)$$

où $\hat{V}$ est l'opérateur énergie potentielle et $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ est l'opérateur énergie cinétique avec m la masse de la particule et $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ l'opérateur laplacien.

Dans les cas où l'opérateur énergie potentielle ne dépend pas du temps, ce qui est généralement le cas pour les particules isolées, il est possible de séparer les variables d'espace et de temps en posant :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, 0)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \quad (2.3)$$

où E représente l'énergie du système dans l'état quantique représenté par la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ (simplifié, pour des raisons de concision d'écriture, Ψ) qui est état stationnaire de l'hamiltonien et solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (2.4)$$

2.2 Problème à plusieurs corps du système moléculaire

Soit un système moléculaire composé de N noyaux de charges $\{Z_I e\}_{I \in \llbracket 1, N \rrbracket}$, de masses $\{M_I\}_{I \in \llbracket 1, N \rrbracket}$ (représentés dans la suite par des indices majuscules) et n électrons de charge e et de masse m_e (représentés dans la suite par des indices minuscules). Pour un tel système, l'opérateur hamiltonien, alors appelé hamiltonien coulombien, se décomposera de la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{Ne}, \quad (2.5)$$

avec

$$\hat{T}_N = - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2, \quad (2.6)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.8)$$

$$\hat{W}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.9)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.10)$$

où $\hat{T}_N$ est l'opérateur énergie cinétique des noyaux, $\hat{T}_e$ celui des électrons, $\hat{V}_{NN}$ l'opérateur énergie potentiel provenant de la répulsion coulombienne entre noyaux, $\hat{W}_{ee}$ celui provenant de la répulsion coulombienne entre électrons et $\hat{V}_{Ne}$ celui provenant de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux. Les $\mathbf{R}_I$ représentent les coordonnées spatiales des noyaux et les $\mathbf{r}_i$ celles des électrons. Par souci de simplification d'écriture, le système d'unités atomiques sera utilisé pour ces expressions dans la suite :

$$\frac{\hat{T}_N}{E_h} = - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I^{(\text{au})}} \nabla_{\mathbf{R}_I^{(\text{au})}}^2, \quad (2.11)$$

$$\frac{\hat{T}_e}{E_h} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i^{(\text{au})}}^2, \quad (2.12)$$

$$\frac{\hat{V}_{NN}}{E_h} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I^{(\text{au})} - \mathbf{R}_J^{(\text{au})}|}, \quad (2.13)$$

$$\frac{\hat{W}_{ee}}{E_h} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i^{(\text{au})} - \mathbf{r}_j^{(\text{au})}|}, \quad (2.14)$$

$$\frac{\hat{V}_{Ne}}{E_h} = \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{-Z_I}{|\mathbf{R}_I^{(\text{au})} - \mathbf{r}_i^{(\text{au})}|}, \quad (2.15)$$

où $E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$ est le hartree, unité atomique d'énergie, $M_I^{(\text{au})} = \frac{M_I}{m_e}$, avec m_e l'unité atomique de masse, $R_I^{(\text{au})} = \frac{R_I}{a_0}$ et $r_i^{(\text{au})} = \frac{r_i}{a_0}$, avec a_0 le rayon de Bohr, unité atomique de longueur. Par souci de concision d'écriture, les exposants (au) seront par la suite sous-entendus.

Une résolution directe de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, en utilisant cet hamiltonien tel quel, est une tâche extrêmement compliquée, qui n'a été effectuée avec une précision extrême que pour quelques petits atomes et petites molécules diatomiques.

Normalement, des approximations supplémentaires sont donc nécessaires pour résoudre ce problème.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Un paramètre important du problème est le rapport entre la masse des noyaux et la masse des électrons, $\frac{M_{\text{H}}}{m_e} \approx 1800$ pour le noyau le plus léger (le proton ^1H). Ce rapport entraîne une différence inverse du même ordre de grandeur entre l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons ($T_N \ll T_e$). Les différences d'énergie entre états différant par les mouvements nucléaires (états rotationnels et vibrationnels) seront donc plus faibles que les différences d'énergie entre états différant par les mouvements électroniques (états électroniques). Partant de ce constat, il est possible de négliger le mouvement des noyaux pour calculer les énergies électroniques, ce qui revient à considérer des noyaux de masse infinie. On se ramène alors au problème suivant :

$$\hat{H}_{\text{el}} |\Psi\rangle = (\hat{H} - \hat{T}_N) |\Psi\rangle = E_{\text{el}} |\Psi\rangle \quad (2.16)$$

où $\hat{H}_{\text{el}}$ et E_{el} sont respectivement l'hamiltonien et l'énergie électronique du système, correspondant au cas où les noyaux seraient fixés dans l'espace. Dans cette approximation des noyaux fixes (*clamped-nuclei approximation*), les positions des noyaux sont considérés comme paramètres du problème et non plus comme variables, ce qui simplifie grandement les calculs. Les mouvements des électrons et des noyaux sont alors approximativement découplés, ce qui permet de rationaliser le concept fondamental de surface d'énergie potentielle (SEP) sur lequel est basé l'interprétation moderne de la dynamique moléculaire.

Dans cette interprétation, on considère que l'ajustement des états des électrons en fonction du mouvement des noyaux est quasi-instantanée. On parle alors d'hypothèse adiabatique. Les noyaux se déplacent donc sur une SEP et l'énergie totale du système est alors obtenue en ajoutant l'énergie cinétique des noyaux.

$$\hat{H} |\Psi\rangle = (\hat{T}_N + E_{\text{el}}) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.17)$$

Une justification théorique de cette approche a été proposée en 1927 par Born et Oppenheimer [48]. On parle alors d'approximation Born-Oppenheimer (BO) lorsque l'étude des énergies électroniques est ainsi découplée de l'étude des mouvements nucléaires.

2.4 Surfaces d'énergie potentielle analytiques

Dans l'approximation susmentionnée, l'étude de la dynamique des noyaux passe par l'étude de la structure électronique. Pour s'intéresser aux mouvements nucléaires, il faut donc, en premier lieu, connaître les énergies électroniques du système étudié dans tout l'espace des géométries considérées.

Lorsqu'une étude porte sur la dynamique nucléaire, *e.g.* pour des calculs de spectroscopie vibrationnelle ou de cinétique moléculaire, plutôt que de calculer explicitement les énergies électroniques à chaque géométrie, il est intéressant d'avoir une vision plus étendue de la SEP. Pour cela, il est intéressant de faire appel à des représentations analytiques de la SEP.

Les SEP analytiques disponibles dans la littérature sont dérivées soit de calculs *ab initio* des énergies électroniques dans l'approximation BO, soit de données spectroscopiques de vibration expérimentales. Des nombreuses représentations analytiques sont disponibles dans la littérature pour la description de différents systèmes (*cf.*, par exemple, [49–53] et les références à l'intérieur). Plusieurs approches ont été employées pour la dérivation de SEP analytiques. Certaines reposent sur des développements polynomiaux à plusieurs variables, d'autres sur des formules analytiques spécialement développées.

Si pour certaines études une représentation locale de la SEP est suffisante, une représentation globale, décrivant tout l'espace des géométries, est nécessaire pour une étude complète de la dynamique nucléaire, principalement dans l'étude des cinétiques de réactions. Idéalement, une telle représentation doit reproduire les données spectroscopiques dans tous les domaines d'énergie, de l'infrarouge lointain à l'ultraviolet. Cependant, peu de représentations analytiques disponibles dans la littérature vérifient ce caractère global [50, 53].

Une approche permettant d'atteindre ce caractère global consiste à l'utilisation combinée de résultats de calculs *ab initio* de grande précision et de donnée de spectroscopie rovibrationnelle à haute résolution pour la dérivation d'une représentation analytique de la SEP. Cette approche a, par exemple, été utilisée dans des travaux de Quack *et al.* [23, 54–57].

Idéalement, une représentation analytique de SEP doit permettre de décrire une grande partie des interactions physiques dans une formule mathématique présentant le moins de paramètres ajustables possible, on parle alors de représentation compacte de la SEP. L'exemple le plus connu de représentation compacte est l'oscillateur de Morse [22], qui permet de décrire la courbe d'énergie potentielle d'un système diatomique avec seulement

trois paramètres ajustables :

$$V^{\text{Morse}}(r) = D_e e^{-a(r-r_e)} \left(e^{-a(r-r_e)} - 2 \right), \quad (2.18)$$

où r est la distance internucléaire, D_e , a et r_e sont des paramètres ajustables. De plus les paramètres ajustables de ce modèle peuvent être reliés à des grandeurs physiques observables : D_e représente l'énergie de dissociation du système diatomique, r_e sa distance d'équilibre et a peut être relié à la fréquence harmonique de vibration ω_0 par $a = 2\pi\omega_0\sqrt{\mu/2D_e}$, où μ est la masse réduite du système.

Au cours de cette thèse, des travaux de développement de surfaces d'énergie potentielle pour plusieurs systèmes ont été effectués. Ces travaux seront présentés dans la Partie [III](#).

Chapitre 3

Théorie de la fonction d'onde (WFT)

3.1 Fonction d'onde poly-électronique

En théorie de la structure électronique non-relativiste, une base des états quantiques de l'électron est définie par ses coordonnées d'espace $\mathbf{r}$ et sa coordonnée de spin m_S . Par souci de simplification d'écriture, l'ensemble des coordonnées de l'électron sera par la suite noté $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, m_S\}$.

Dans une description non-relativiste, une spin-orbitale est définie comme le produit $\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})s(m_S)$ où $s(m_S)$ représente la fonction de spin et où $\psi(\mathbf{r})$ est la partie spatiale, appelée orbitale.

3.1.1 Le déterminant de Slater

Les électrons étant des fermions, ils vérifient le principe de Pauli [58]. La fonction d'onde poly-électronique doit donc être antisymétrique. Afin de respecter ce critère, Slater [59] proposa une expression de la fonction d'onde poly-électronique sous la forme d'un déterminant. Pour un système de N électrons, ce déterminant, appelé déterminant de Slater, est exprimé comme :

$$\Phi^S(\{\mathbf{x}_i\}_{i \in [1, N]}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \equiv |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N| \quad (3.1)$$

où $\chi_i(\mathbf{x})$ désigne une spin-orbitale, définie précédemment.

L'hamiltonien mono-électronique possède une infinité discrète de valeurs propres (énergies) et de vecteurs propres associés (spin-orbitales). Un déterminant de Slater représente alors la distribution de N électrons dans N spin-orbitales dites occupées. Les spin-orbitales n'apparaissant pas dans le déterminant sont dites vacantes ou virtuelles.

3.1.2 Approximation Hartree-Fock

L'hamiltonien d'un système de N électrons peut être exprimé à l'aide des hamiltoniens mono-électroniques $\hat{h}(i)$ de la manière suivante :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \hat{w}_{ee}(i, j), \quad (3.2)$$

où $\hat{w}_{ee}(i, j)$ désigne la répulsion entre les électrons i et j avec :

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}}, \quad (3.3)$$

$$\hat{w}_{ee}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.4)$$

où I est l'indice correspondant à un noyau.

La méthode Hartree-Fock (HF) consiste à résoudre de manière approchée l'équation de Schrödinger à l'aide d'une fonction d'onde mono-déterminantale :

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \rightarrow \min_{\Phi} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E^{\text{HF}} = \min_{\Phi} \tilde{E}[\Phi]. \quad (3.5)$$

De plus, le déterminant minimisant $\tilde{E}$, $|\Phi_0^{\text{HF}}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle$, doit être construit sur des spin-orbitales orthonormées :

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.6)$$

Pour le résoudre, il est fait appel à la méthode des multiplicateurs de Lagrange. En introduisant les N^2 multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} , la fonction $\tilde{\mathcal{L}}$ prend ici la forme :

$$\tilde{\mathcal{L}}[\{\chi_i\}_{i \in [1, N]}] = \tilde{E}[\{\chi_i\}_{i \in [1, N]}] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (3.7)$$

L'énergie $\tilde{E}$ représente l'espérance quantique de l'hamiltonien sur la fonction d'onde $|\Phi\rangle$:

$$\begin{aligned}\tilde{E} &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_j \chi_i \rangle \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle,\end{aligned}\quad (3.8)$$

où $\langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle = \left(\langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_j \chi_i \rangle \right)$ est l'intégrale biélectronique anti-symétrisée.

En traduisant la stationnarité de la fonction $\tilde{\mathcal{L}}$ ($\delta \tilde{\mathcal{L}} = 0$), il est possible de se ramener à l'expression [60] :

$$\left(\hat{h} + \hat{u}_{\text{HF}}[\{\chi_j\}_{j \in [1, N]}] \right) |\chi_i\rangle = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} |\chi_j\rangle, \quad (3.9)$$

où $\hat{u}_{\text{HF}}$ est défini par :

$$\langle \chi_i | \hat{u}_{\text{HF}} | \chi_j \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \chi_i \chi_k | | \chi_j \chi_k \rangle. \quad (3.10)$$

L'opérateur de Fock mono-électronique est alors défini comme :

$$\hat{f} = \hat{h} + \hat{u}_{\text{HF}}. \quad (3.11)$$

Le problème initial est ainsi transformé en la résolution de N équations de type Schrödinger mono-électroniques décrivant un électron dans le champ moyen généré par les $(N - 1)$ autres électrons.

Les multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} étant symétriques, il est possible d'appliquer une transformation unitaire pour diagonaliser la matrice d'éléments λ_{ij} en laissant l'opérateur de Fock invariant. Les équations HF prennent alors la forme suivante :

$$\hat{f} |\chi_i\rangle = \epsilon_i |\chi_i\rangle, \quad (3.12)$$

où ϵ_i est l'énergie de l'électron décrit par la spin-orbitale χ_i au sein du système poly-électronique.

Finalement, on peut montrer qu'il est possible d'écrire l'énergie HF E^{HF} sous la forme :

$$\begin{aligned} E^{\text{HF}} &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle \\ &= \langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{F} - \frac{1}{2} \hat{U}_{\text{HF}} | \Phi_0^{\text{HF}} \rangle, \end{aligned} \quad (3.13)$$

où $\hat{F}$ est l'opérateur de Fock poly-électronique et $\hat{U}_{\text{HF}}$ est le potentiel HF, définis comme :

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i), \quad (3.14)$$

$$\hat{U}_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \hat{u}_{\text{HF}}(i), \quad (3.15)$$

où $\hat{u}_{\text{HF}}(i)$ est défini dans l'équation (3.10).

D'après les équations (3.11) et (3.14), l'expression suivante de l'opérateur de Fock est obtenue :

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{U}_{\text{HF}}, \quad (3.16)$$

et donc, en introduisant cette expression dans l'équation (3.13) :

$$E^{\text{HF}} = \langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \frac{1}{2} \hat{U}_{\text{HF}} | \Phi_0^{\text{HF}} \rangle. \quad (3.17)$$

3.1.3 La fonction d'onde multi-déterminantale

L'approximation mono-déterminantale n'est pas suffisante pour la description précise d'un système moléculaire. La fonction d'onde exacte Ψ résout l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (3.18)$$

Ψ est en fait constituée d'une combinaison linéaire du déterminant HF et de tous les déterminants excités :

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \Phi_a^r + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{a,b}^{r,s} \Phi_{a,b}^{r,s} + \dots \quad (3.19)$$

où a et b désignent des spin-orbitales occupées dans le déterminant HF, r et s représentent des spin-orbitales vacantes, Φ_a^r est le déterminant mono-excité où l'électron initialement présent dans la spin-orbitale χ_a est excité dans la spin-orbitale χ_r , $\Phi_{a,b}^{r,s}$ est

le déterminant di-excité où les électrons initialement présents dans les spin-orbitales χ_a et χ_b sont excités dans les spin-orbitales χ_r et χ_s .

On appelle corrélation électronique les contributions apportées à l'énergie totale par les déterminants autres que le déterminant HF. On parlera alors de méthodes corrélées ou méthodes *post*-HF pour des méthodes incluant des contributions apportées par des déterminants au-delà de HF.

La fonction d'onde exacte est théoriquement composée d'une infinité de déterminants. En pratique, les calculs se font sur une base finie d'orbitales atomiques à partir de laquelle une base finie d'orbitales moléculaires HF est construite. Le nombre de déterminant sera donc fini lui aussi.

3.2 Traitement perturbatif de la corrélation électronique

3.2.1 La théorie des perturbations Rayleigh-Schrödinger

La théorie des perturbations Rayleigh-Schrödinger (RS-PT) [44, 60, 61] permet de résoudre de manière approchée l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour l'hamiltonien exact :

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle, \quad (3.20)$$

à partir de la résolution d'une équation de Schrödinger faisant appel à un hamiltonien approché, appelé hamiltonien d'ordre zéro $\hat{H}_0$:

$$\hat{H}_0|\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle. \quad (3.21)$$

L'hamiltonien approché $\hat{H}_0$ ne dévie de l'hamiltonien exact que par une perturbation additive $\hat{V}$. En RS-PT, il est fait appel à un hamiltonien auxiliaire $\hat{H}(\alpha)$ (où α est un nombre réel) :

$$\hat{H}(\alpha) = \hat{H}_0 + \alpha\hat{V}. \quad (3.22)$$

Il est alors évident que $\hat{H}(1) = \hat{H}$. L'énergie et la fonction d'onde auxiliaires sont définies par :

$$\hat{H}(\alpha)|\Psi_n(\alpha)\rangle = E_n(\alpha)|\Psi_n(\alpha)\rangle. \quad (3.23)$$

La fonction d'onde et l'énergie auxiliaires peuvent être exprimées, en partant de la fonction d'onde et de l'énergie d'ordre zéro, sous forme de séries entières du paramètre de perturbation α :

$$\Psi_n(\alpha) = \Psi_n^{(0)} + \sum_{i=1}^{+\infty} \alpha^i \Psi_n^{(i)}, \quad (3.24)$$

$$E_n(\alpha) = E_n^{(0)} + \sum_{i=1}^{+\infty} \alpha^i E_n^{(i)}. \quad (3.25)$$

où les corrections à l'ordre i de la fonction d'onde $\Psi_n^{(i)}$ et de l'énergie $E_n^{(i)}$ sont définies par :

$$\Psi_n^{(i)} = \frac{1}{i!} \left. \frac{\partial^i \Psi_n(\alpha)}{\partial \alpha^i} \right|_{\alpha=0}, \quad (3.26)$$

$$E_n^{(i)} = \frac{1}{i!} \left. \frac{\partial^i E_n(\alpha)}{\partial \alpha^i} \right|_{\alpha=0}. \quad (3.27)$$

L'équation de Schrödinger exacte (3.20) devient alors, en y introduisant les équations (3.22), (3.24) et (3.25) :

$$\left(\hat{H}_0 + \alpha \hat{V} \right) \left(\sum_{i=0}^{+\infty} \alpha^i |\Psi_n^{(i)}\rangle \right) = \left(\sum_{i=0}^{+\infty} \alpha^i E_n^{(i)} \right) \left(\sum_{i=0}^{+\infty} \alpha^i |\Psi_n^{(i)}\rangle \right). \quad (3.28)$$

En développant cette équation puis en égalant les coefficients des différentes puissances de α , on obtient les corrections de l'énergie aux différents ordres de perturbation. Si on impose la normalisation intermédiaire :

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle = 1, \quad (3.29)$$

$$\text{avec } \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(i)} \rangle = \delta_{0i}, \quad (3.30)$$

on obtient [60] :

$$E_n^{(0)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_n^{(0)} \rangle, \quad (3.31)$$

$$E_n^{(i+1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(i)} \rangle. \quad (3.32)$$

$\hat{H}_0$ étant un opérateur hermitien et $\Psi_n^{(0)}$ un de ses vecteurs propres, toute fonction d'onde orthogonale à $\Psi_n^{(0)}$ peut être exprimée comme combinaison linéaire des autres vecteurs

propres $\{\Psi_l^{(0)}\}_{l \neq n}$ de $\hat{H}_0$:

$$|\Psi_n^{(i)}\rangle = \sum_{l \neq n} c_{n,l}^{(i)} |\Psi_l^{(0)}\rangle, \quad (3.33)$$

$$\text{où } c_{n,l}^{(i)} = \langle \Psi_l^{(0)} | \Psi_n^{(i)} \rangle. \quad (3.34)$$

À partir de l'équation (3.28), il est ensuite possible de calculer les coefficients $c_{n,l}^{(i)}$. La correction de la fonction d'onde au premier ordre, qui est nécessaire pour un développement de l'énergie au deuxième ordre, s'exprime comme :

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{l \neq n} \frac{\langle \Psi_l^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} |\Psi_l^{(0)}\rangle. \quad (3.35)$$

3.2.2 La théorie des perturbations Møller-Plesset

La théorie des perturbations Møller-Plesset (MP) est une application de la RS-PT dans laquelle l'hamiltonien formel d'ordre zéro considéré est l'opérateur de Fock $\hat{F}$ défini par l'équation (3.14). L'opérateur de perturbation $\hat{V}$ sera alors exprimé comme :

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{F} = \hat{W}_{\text{ee}} - \hat{U}_{\text{HF}}. \quad (3.36)$$

La fonction d'onde à l'ordre zéro est donc, en MP, le déterminant HF Φ_0^{HF} . L'énergie HF est retrouvée en développant perturbativement l'énergie au premier ordre :

$$E_{\text{MP}}^{(0)} + E_{\text{MP}}^{(1)} = \langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{F} | \Phi_0^{\text{HF}} \rangle - \langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{H} - \hat{F} | \Phi_0^{\text{HF}} \rangle = E^{\text{HF}}. \quad (3.37)$$

Le traitement de la corrélation électronique n'apparaît qu'à partir du deuxième ordre dans l'énergie, on parlera alors d'approche MP2. Pour le calcul de la correction de l'énergie au deuxième ordre, d'après l'équation (3.32), seule la correction de la fonction d'onde au premier ordre est nécessaire. Par application du théorème de Brillouin, seules les configurations di-excitées auront une contribution non-nulle dans la correction de la fonction d'onde au premier ordre :

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{\langle \Phi_{a,b}^{r,s} | \hat{V} | \Phi_0^{\text{HF}} \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} |\Phi_{a,b}^{r,s}\rangle, \quad (3.38)$$

où ϵ_i est l'énergie de l'électron décrit par la spin-orbitale χ_i au sein du système polyelectronique. La correction de l'énergie au deuxième ordre sera donc finalement exprimée

comme suit [62] :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{MP}}^{(2)} &= \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{W}_{\text{ee}} | \Phi_{a,b}^{r,s} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \\
 &= \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \chi_a \chi_b | | \chi_r \chi_s \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

Finalement, l'énergie MP2 s'exprime comme la somme de l'énergie HF et de la correction MP2 :

$$E^{\text{MP2}} = E^{\text{HF}} + E_{\text{MP}}^{(2)}. \tag{3.40}$$

3.3 Traitement non-perturbatif de la corrélation

3.3.1 Méthode des clusters couplés (*coupled cluster, CC*)

L'approche *coupled cluster* [63–66] repose sur l'écriture suivante de la fonction d'onde exacte à partir de la fonction d'onde HF :

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0^{\text{HF}}\rangle, \tag{3.41}$$

où l'opérateur exponentiel $e^{\hat{T}}$ peut être développé en série de Taylor :

$$e^{\hat{T}} = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k. \tag{3.42}$$

L'opérateur cluster $\hat{T}$ est constitué de N opérateurs d'excitations (où N représente le nombre d'électrons dans le système étudié) :

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i. \tag{3.43}$$

L'opérateur $\hat{T}_i$ correspond à l'excitation simultanée de i électrons :

$$\hat{T}_i = \sum_{\substack{a_1 < \dots < r_i \\ r_1 < \dots < r_i}} t_{a_1, \dots, a_i}^{r_1, \dots, r_i} \left(\prod_{j=1}^i \hat{r}_j^\dagger \right) \left(\prod_{j=1}^i \hat{a}_j \right), \tag{3.44}$$

où $\hat{r}_j^\dagger$ est l'opérateur de création d'un électron dans la spin-orbitale χ_{r_j} , $\hat{a}_j$ est l'opérateur d'annihilation d'un électron dans la spin-orbitale χ_{a_j} et $t_{a_1, \dots, a_i}^{r_1, \dots, r_i}$ est un coefficient réel appelé amplitude.

En combinant les équations (3.42) et (3.43), l'expression développée de $e^{\hat{T}}$ suivante est obtenue :

$$e^{\hat{T}} = \hat{1} + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \dots \quad (3.45)$$

Le premier terme $\hat{1}$ est l'opérateur identité. Tous les états doublement excités sont générées par des excitations "connectées" ($\hat{T}_2$), correspondant à l'excitation simultanée de deux électrons interagissants, et des excitations "déconnectées" ($\hat{T}_1^2$), correspondant à l'excitation de deux électrons non-interagissants. Similairement, tous les états triplement excités sont générées par de "vraies" excitations triples ($\hat{T}_3$) ou des excitations triples "produits" ($\hat{T}_2 \hat{T}_1$, $\hat{T}_1^3$).

En utilisant la fonction d'onde CC, l'équation de Schrödinger devient :

$$\hat{H} e^{\hat{T}} |\Phi_0^{\text{HF}}\rangle = E e^{\hat{T}} |\Phi_0^{\text{HF}}\rangle. \quad (3.46)$$

En considérant la normalisation intermédiaire de la fonction d'onde, telle que présentée dans l'équation (3.29), l'énergie peut alors s'exprimer sous la forme [62] :

$$E^{\text{CC}} = \langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0^{\text{HF}} \rangle. \quad (3.47)$$

En développant l'expression précédente en fonction de l'expression 3.45 et en prenant en compte le fait que l'hamiltonien ne contient que des opérateurs à un ou deux électrons, on obtient alors :

$$\begin{aligned} E^{\text{CC}} &= \langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{H} (\hat{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2) | \Phi_0^{\text{HF}} \rangle \\ &= E^{\text{HF}} + \sum_{a,r} t_a^r \langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{H} | \Phi_a^r \rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} (t_{a,b}^{r,s} + t_a^r t_b^s - t_a^s t_b^r) \langle \Phi_0^{\text{HF}} | \hat{H} | \Phi_a^r \rangle, \end{aligned} \quad (3.48)$$

qui se réduit finalement à [62] :

$$E^{\text{CC}} = E^{\text{HF}} + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} (t_{a,b}^{r,s} + t_a^r t_b^s - t_a^s t_b^r) \langle \chi_a \chi_b | | \chi_r \chi_s \rangle. \quad (3.49)$$

L'expression analytique des amplitudes est obtenue en utilisant la fomulation "connectée" des équations CC :

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\Phi_0^{\text{HF}}\rangle = E |\Phi_0^{\text{HF}}\rangle, \quad (3.50)$$

puis en projetant le déterminant excité :

$$\langle \Phi_{a_1, \dots, a_i}^{r_1, \dots, r_i} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0^{\text{HF}} \rangle = 0. \quad (3.51)$$

$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}$ peut ensuite être développé facilement à l'aide de la formule de Baker-Campbell-Hausdorff [67].

Dans la pratique, une version tronquée de l'opérateur cluster, ne générant que certaines excitations, est utilisée. Par exemple, on parler de méthode CCSD si l'opérateur cluster ne contient que les mono- et les di-excitations :

$$\hat{T} \approx \hat{T}_1 + \hat{T}_2. \quad (3.52)$$

Chapitre 4

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [68] développèrent une nouvelle théorie exacte pour la description d'un système d'électrons en interaction évoluant dans un potentiel externe simplifiant le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps. Le calcul de la fonction d'onde à $3N$ variables (où N est le nombre de particules) est remplacé la détermination de la densité électronique qui est fonction des trois variables d'espace. L'hamiltonien d'un tel système peut être exprimé comme :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}, \quad (4.1)$$

où $\hat{V}$ est un potentiel local défini par :

$$\hat{V} = \int v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (4.2)$$

où $\hat{n}(\mathbf{r})$ est l'opérateur densité électronique.

4.1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn (HK) stipule que deux potentiels externes donnant la même densité de l'état fondamental diffèrent seulement par une constante additive. Ce théorème se démontre aisément par l'absurde. On considère ici le cas où l'état fondamental n'est pas dégénéré.

Soient deux potentiels locaux $v(\mathbf{r})$ et $v'(\mathbf{r})$ associés à la densité de l'état fondamental $n(\mathbf{r})$. Soient les hamiltoniens, énergies et fonctions d'onde associés à chacun de ces potentiels définis comme suit :

$$\begin{aligned}\hat{H}|\Psi\rangle &= (\hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \\ \hat{H}'|\Psi'\rangle &= (\hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}')|\Psi'\rangle = E'|\Psi'\rangle\end{aligned}\quad (4.3)$$

Si $v(\mathbf{r})$ et $v'(\mathbf{r})$ diffèrent de plus d'une constante additive, alors Ψ et Ψ' ne peuvent être égales puisqu'elles satisfont deux équations de Schrödinger différentes.

D'après le principe variationnel, on obtient alors :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | (\hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}') | \Psi' \rangle. \quad (4.4)$$

L'inéquation ci-dessus peut être exprimée comme :

$$E < E' + \int (v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.5)$$

Similairement, on obtient :

$$E' < E + \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.6)$$

En sommant les inéquations (4.5) et (4.6), l'inéquation incohérente suivante est obtenue :

$$E + E' < E + E'. \quad (4.7)$$

Le potentiel est donc une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental. Comme le potentiel définit l'hamiltonien, l'état fondamental du système est lui-même défini par sa densité. Les états excités étant eux aussi définis par l'hamiltonien, ils sont donc également définis par la densité de l'état fondamental.

4.1.2 Second théorème de Hohenberg et Kohn

D'après le premier théorème de HK, une fonctionnelle universelle de la densité $F[n]$, indépendante du potentiel externe $v(\mathbf{r})$, peut être définie comme suit :

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle, \quad (4.8)$$

où $\Psi[n]$ est la fonction d'onde de l'état fondamental d'un système physique dont la densité est égale à n .

A l'aide de cette fonctionnelle universelle, l'énergie dépendant du potentiel peut alors être écrite, sous forme d'une fonctionnelle de la densité, comme suit :

$$E_v[n] = F[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (4.9)$$

Le second théorème de HK dit que la densité exacte de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$ minimise la fonctionnelle énergie $E_v[n]$ et ce minimum est égal à l'énergie de l'état fondamental du système. Il faut maintenant montrer que $E_v[n]$ atteint bien son minimum pour $n_0(\mathbf{r})$, pour un nombre de particules fixé.

$$E = \min_n E_v[n]. \quad (4.10)$$

En combinant les équations (4.8) et (4.9), l'expression suivante l'énergie peut être obtenue :

$$E_v[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V} | \Psi[n] \rangle. \quad (4.11)$$

Soit $n'(\mathbf{r})$ une densité quelconque. D'après le principe variationnel, on a :

$$E_v[n'] = \langle \Psi[n'] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V} | \Psi[n'] \rangle \geq E = \langle \Psi[n_0] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V} | \Psi[n_0] \rangle, \quad (4.12)$$

$$\text{d'où } E_v[n'] > E_v[n_0] = E \quad (4.13)$$

La densité exacte de l'état fondamental minimise donc bien la fonctionnelle énergie.

Si la fonctionnelle est connue, il est alors possible, pour un potentiel local donné, de déterminer l'énergie exacte de l'état fondamental. Cependant, l'expression exacte de la fonctionnelle universelle $F[n]$ reste indéterminée.

4.2 Théorie de Kohn et Sham

Afin de palier le problème de l'expression de la fonctionnelle $F[n]$ du système de plusieurs particules en interaction, Kohn et Sham [69] proposèrent d'obtenir la densité exacte $n_0(\mathbf{r})$ à partir d'un système sans interaction.

L'expression de la fonctionnelle $F[n]$ se réduira alors à :

$$F[n] = T_S[n] + E_{\text{Hxc}}[n], \quad (4.14)$$

où $T_S[n]$ est l'énergie cinétique du système sans interaction dont la densité est égale à $n(\mathbf{r})$ et $E_{\text{Hxc}}[n] = F[n] - T_S[n]$. Kohn et Sham ont proposé de décomposer alternativement cette fonctionnelle comme suit :

$$F[n] - T_S[n] = E_H[n] + E_{\text{xc}}[n], \quad (4.15)$$

où $E_H[n]$ est l'énergie de Hartree, décrivant l'interaction coulombienne classique entre les électrons, exprimée comme :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (4.16)$$

et $E_{\text{xc}}[n]$ est l'énergie d'échange et de corrélation du système de plusieurs particules en interaction.

En combinant les équations (4.9), (4.14) et (4.15), l'expression suivante de la fonctionnelle énergie est finalement obtenue :

$$E_v[n] = T_S[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_H[n] + E_{\text{xc}}[n]. \quad (4.17)$$

Le calcul de l'énergie exacte se ramène alors à la minimisation de l'expression précédente par rapport à $n(\mathbf{r})$. Cette minimisation peut également être ramenée à la minimisation limitée à des fonctions d'onde mono-déterminantales Φ de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E &= \min_n \left\{ T_S[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_H[n] + E_{\text{xc}}[n] \right\} \\ &= \min_{\Phi} \left\{ \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle + \int v(\mathbf{r})n_{\Phi}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_H[n_{\Phi}] + E_{\text{xc}}[n_{\Phi}] \right\}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Une telle minimisation peut être opérée comme en HF.

L'énergie d'échange et de corrélation peut être décomposée comme la somme d'une énergie d'échange $E_x[n]$ et d'une énergie de corrélation $E_c[n]$. L'énergie d'échange peut s'exprimer de manière exacte :

$$E_x[n] = \langle \Phi_O^{\text{KS}}[n] | \hat{W}_{\text{ee}} | \Phi_O^{\text{KS}}[n] \rangle - E_H[n]. \quad (4.19)$$

La fonctionnelle universelle d'échange et de corrélation $E_{\text{xc}}[n]$ est inconnue. Il a cependant été démontré [68] que, lorsque la densité varie suffisamment peu, cette fonctionnelle peut être exprimée sous la forme :

$$E_{\text{xc}}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (4.20)$$

où $\epsilon_{xc}[n]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz uniforme d'électrons de densité n , pour lequel un calcul précis est possible (LDA). En partant de cette approximation, le challenge est de trouver une fonctionnelle approchée la plus précise possible. Pour cela, plusieurs modèles ont été développés. Le modèle le plus simple, basé exclusivement sur le gaz homogène d'électrons, est une approximation locale de la densité (*local density approximation*, LDA). Dans ce modèle, ϵ_{xc} n'est fonction que de la densité électronique. D'autres modèles plus évolués font appel à une correction de ϵ_{xc} introduite par le gradient de la densité ∇n (*generalized gradient approximation*, GGA) voire par son laplacien $\Delta n = \nabla^2 n$ et τ la densité d'énergie cinétique (meta-GGA).

Chapitre 5

Méthodes hybrides DFT-WFT

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [68, 69] sont, de nos jours, les méthodes les plus utilisées pour les calculs de structure électronique tant dans le domaine de la chimie quantique que dans le domaine de la physique de la matière condensée. La raison principale de ce succès repose sur le faible coût de calcul de ces méthodes comparées aux méthodes basées sur le calcul explicite de la fonction d'onde (méthodes WFT), tout en conservant une relativement bonne précision. Ces coûts de calculs réduits permettent d'étudier des systèmes de plus grande taille, typiquement jusqu'à plusieurs centaines d'atomes contre seulement quelques dizaines en WFT.

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été réalisés concernant la réduction du coût des calculs des méthodes WFT, notamment pour atteindre le *linear-scaling* (variation du coût de calcul en $\mathcal{O}(N)$ où N est le nombre de particules) [70–77].

Les méthodes DFT présentent également d'autres avantages par rapport aux méthodes WFT. La base d'orbitales atomiques utilisée dans les calculs, par exemple. L'énergie calculée convergera plus rapidement en fonction de la taille de la base lors de calculs DFT que lors de calculs WFT, l'erreur de superposition de base (BSSE) sera également bien moindre en DFT qu'en WFT.

La DFT Kohn-Sham (KS) standard [68, 69] part d'une approche de particules indépendantes (électrons non-interagissants) soumises à un potentiel local. C'est donc une approche mono-déterminantale. Une telle approche permet d'avoir les avantages de HF tant au niveau du coût de calcul qu'au niveau de la formulation théorique, en ajoutant de la corrélation mais sans avoir les complications liées à l'approche multi-déterminantale des méthodes WFT corrélées (méthodes *post-HF*), notamment au niveau du coût de

calcul. En DFT, l'énergie d'interaction biélectronique est traitée à l'aide d'une fonctionnelle de la densité. Le formalisme de la DFT KS standard est présenté au Chapitre 4 de cette thèse.

Le principal inconvénient des méthodes DFT KS repose sur les approximations faites au niveau de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. La fonctionnelle d'échange et de corrélation universelle n'étant pas connue, des fonctionnelles approchées sont utilisées. Les fonctionnelles usuelles les plus simples sont basées sur le modèle d'un gaz homogène d'électrons et n'utilisent qu'une information locale sur la densité électronique (*Local Density Approximation*, méthode LDA). Cette approche reste cependant assez éloignée d'un modèle physique réaliste puisque, en réalité, la présence des noyaux introduit des gradients de densité. D'autres fonctionnelles apportent une correction à ce modèle en prenant en compte les variations locales de la densité en faisant intervenir son gradient (*Generalized Gradient Approximation*, méthodes GGA) et parfois même son laplacien et la densité d'énergie cinétique (méthodes meta-GGA). Ces fonctionnelles sont développées pour reproduire au mieux l'échange et la corrélation, cependant elle le font de manière plus ou moins contrôlée lorsqu'on s'éloigne du modèle du gaz homogène d'électrons. La compensation d'erreur entre l'énergie de corrélation et l'énergie d'échange joue un rôle important dans la précision des méthodes DFT lorsqu'elles sont appliquées à des systèmes moléculaires. L'énergie d'échange sera toujours surestimée en DFT par rapport à Hartree-Fock (échange exact) alors que, pour compenser, l'énergie de corrélation sera généralement sous-estimée en DFT, comme Baerends et Gritsenko l'ont montré pour les fonctionnelles de type GGA [78]. Il est possible d'illustrer cette sous-estimation en étudiant ces fonctionnelles le long de la connexion adiabatique, comme il a été explicitement montré au cours de cette thèse. Ces résultats sont présentés au Chapitre 6 et dans la Référence [12].

Au début de années 1990, Clementi et Chakravorty ont proposé, en se basant sur une idée évoquée par Kohn et Sham [69], une extension de la DFT KS consistant à remplacer l'énergie d'échange traitée avec une fonctionnelle de la densité par l'énergie d'échange calculée à partir de la fonction d'onde KS (déterminant de Slater reproduisant la densité exacte de l'état fondamental) [79]. Bien que cette approche permette de se soustraire du problème d'auto-interaction (*self-interaction*), les résultats obtenus ne furent pas convaincants. En 1993, Becke fut le premier à proposer l'introduction d'une fraction d'énergie d'échange exact ou échange Hartree-Fock (HF) dépendant de la fonction d'onde en complément d'une fraction d'énergie d'échange calculé en DFT [80, 81] pour améliorer les performances de la DFT par rapport aux méthodes GGA standard. Depuis, de nombreuses fonctionnelles hybrides combinant énergie d'échange exact et énergie d'échange DFT ont été développées [81–86].

Ces approches semi-locales pour la corrélation ne permettent pas de décrire les effets intervenant à longue portée comme la corrélation statique ou la dispersion. Les méthodes DFT faillissent ainsi généralement dans la description des interactions faibles ou des systèmes dans lesquels la dispersion joue un rôle important, comme c'est par exemple le cas dans les dimères de gaz nobles [87]. Une illustration de ce problème est donnée dans la Figure 5.1. Ces méthodes sont également inappropriées pour décrire les surfaces d'énergie potentielle globales, principalement les voies de dissociation pour lesquelles la corrélation statique est généralement très forte puisque les systèmes deviennent fortement multi-configurationnels. Ce dernier problème ne sera pas traité explicitement dans cette thèse. En physique du solide, la DFT échoue également lorsqu'il s'agit de calculer la largeur de la bande interdite dans les semi-conducteurs. Tous ces problèmes sont traités explicitement lorsque des méthodes WFT *post*-HF, ou des fonctions de Green en physique du solide, sont utilisées.

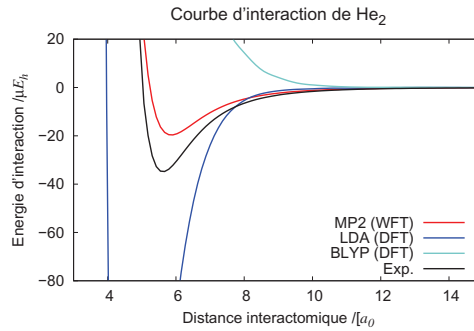


FIGURE 5.1: Courbes d'énergie d'interaction de He_2

Exp. est la courbe d'énergie d'interaction expérimentale tirée de [88].

Les raisons des faiblesses des méthodes DFT ayant été identifiées, des travaux de développement méthodologique ont été menés pour les pallier. Le principal problème étant l'absence de corrélation non-locale, la recherche en ce sens s'est concentrée sur la correction de la corrélation statique, qui intervient principalement dans les système multi-référenciels (non traitée ici), et de la dispersion, qui joue un rôle très important dans les interactions intermoléculaires (sur laquelle les travaux effectués au cours de cette thèse se sont focalisé). Plusieurs axes de développement ont alors été suivis dans la littérature pour chercher à pallier ces lacunes :

- Un premier axe de recherche pour l'amélioration des méthodes DFT consiste à conserver une approche DFT hybride pour l'échange et à développer de nouvelles fonctionnelles approchées en traitant spécifiquement les problèmes de corrélation en se basant

- sur une description explicite basée sur la densité électronique en complément d'un traitement exact de l'échange KS [89–94].
- Un second axe de recherche pour l'amélioration des méthodes DFT consiste à apporter une correction empirique pour combler les lacunes de l'approche semi-locale de la DFT KS et des fonctionnelles hybrides, par exemple une correction empirique de la dispersion [95–97], aux fonctionnelles préexistantes.
 - Un troisième axe de recherche pour l'amélioration des méthodes DFT consiste à chercher à hybrider les méthodes DFT et des méthodes WFT corrélées (méthodes *post*-HF) afin de chercher à combiner les avantages des deux types de méthodes [2–7, 98–100]. Les fonctionnelles ainsi développées sont appelées fonctionnelles "doubles hybrides". Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans ce troisième axe de recherche.

Les méthodes issues de ce troisième axe de recherche étendent l'hybridation des méthodes DFT et WFT, déjà initiée avec l'introduction d'une fraction d'échange HF dans les fonctionnelles hybrides, en introduisant une fraction de corrélation dépendante de la fonction d'onde traitée à l'aide de méthodes *post*-Hartree-Fock. De nombreuses fonctionnelles "doubles hybrides" basées sur une approche perturbative du deuxième ordre (PT2) pour le calcul de la fraction de corrélation dépendant de la fonction d'onde ont été développées ces dernières années [2–9, 98–102]. Ces fonctionnelles "doubles hybrides" suivent des approches très variées allant de l'approche empirique [2, 3] à l'approche très rationnelle basée sur une théorie exacte [8, 9]. Une discussion de ces différentes approches sera apportée dans la section 5.1.

L'un des avantages de ces approches est qu'il n'est pas forcément nécessaire de développer de nouvelles fonctionnelles d'échange et de corrélation. L'utilisation de fonctionnelles standard Kohn-Sham telles quelles dans ces calculs a récemment été rationalisée par Sharkas *et al.* [8], rationalisation étendue par Fromager [9]. Une partie des travaux réalisés au cours de cette thèse a porté sur l'étude et la rationalisation de ces fonctionnelles "doubles hybrides" combinant DFT et MP2. Pour la première fois, des fonctionnelles "doubles hybrides" ont été explicitement étudiées le long de la connexion adiabatique. Ces travaux sont présentés au Chapitre 6 et ont été publiés dans l'article [12] joint à la fin du même Chapitre.

Une autre approche de l'hybridation des méthodes DFT et WFT, reposant sur un traitement plus physique du problème, avait été suggérée par Savin [10], antérieurement au développement des fonctionnelles "doubles hybrides" présentées précédemment. Au regard du bon fonctionnement de la DFT concernant le traitement local des interactions entre électrons, l'idée proposée par Savin est d'utiliser une approche basée sur la fonction d'onde pour traiter les interactions de longue portée associée à une fonctionnelle de

courte portée complémentaire développée spécialement à cet effet. Les méthodes basées sur cette suggestion sont dites "à séparation de portée".

De nombreuses nouvelles méthodes basées sur la séparation de portée ont été développées ces dernières années, combinant la DFT avec la plupart des méthodes *post*-HF usuelles, comme par exemple la théorie de l'interaction de configuration (*configuration interaction*, CI) [103, 104], la théorie des perturbations Møller-Plesset au deuxième ordre (MP2) [1, 11, 20, 105, 106], la théorie *coupled cluster* (CC) [16], la théorie du champ auto-cohérent multi-configurational (*multi-configurational self-consistent field*, MCSCF) [107–109], la théorie des perturbations de l'état de valence à N électrons au deuxième ordre (*second order N -electron valence state perturbation theory*, NEVPT2) [110] ou la théorie de l'approximation de phase aléatoire (*random phase approximation*, RPA) [111–113]. Historiquement, les développements de l'hybridation des méthodes DFT et *post*-HF par séparation linéaire et par séparation de portée se sont déroulés en parallèle. Une partie des travaux réalisés au cours de cette thèse a porté sur le développement d'une nouvelle méthode à séparation de portée combinant DFT et MP2. Ces travaux ont été publiés dans l'article [20] joint à la fin du Chapitre 8.

5.1 Méthodes hybrides à séparation linéaire

5.1.1 Introduction d'une fraction d'énergie d'échange exact en DFT

L'intérêt pour la combinaison des méthodes DFT avec l'approche HF remonte au début des années 1990 [79]. La motivation d'un tel couplage est l'exploitation des avantages de chacune des deux approches. En effet, la théorie HF apporte un traitement exact de l'énergie d'échange pour un coût de calcul raisonnable ; elle n'apporte cependant aucune description de la corrélation électronique, pour laquelle il faudrait utiliser des méthodes faisant appel à des déterminants supplémentaires augmentant ainsi considérablement le coût du calcul en fonction de la taille du système. Les fonctionnelles de corrélation standard, quant à elles, fournissent une description relativement bonne de la corrélation au niveau local (la corrélation dynamique de courte portée décrivant le trou de Coulomb), à l'aide d'une fonctionnelle de corrélation, pour un coût de calcul restreint puisque ne dépendant que de la densité électronique du système.

Becke fut le premier à proposer une fonctionnelle de la densité basée sur l'introduction d'une fraction d'énergie d'échange exacte [80]. En s'appuyant sur le formalisme de la connexion adiabatique [114–117] et une interpolation linéaire de la dépendance en λ de

l'intégrant (*cf.* Chapitre 6 pour plus de détails), il proposa une fonctionnelle *half-and-half* (HH) reposant sur 50 % d'échange exact¹ basé sur les orbitales KS et sur 50 % d'échange décrit par une fonctionnelle locale de type *local spin-density approximation* (LSDA). Becke proposa également une extension semi-empirique de ce modèle en faisant varier les fractions d'échange basées sur les orbitales et sur la densité électronique [80].

$$E_{xc}^{HH} = c_0 E_x^{HF}[\Phi] + c_1 U_{xc}^{LSDA}[n]. \quad (5.1)$$

où $c_0 = c_1 = \frac{1}{2}$ dans le cas de la fonctionnelle HH, Φ est le déterminant de Slater reproduisant la densité exacte n de l'état fondamental du système et $U_{xc}^{LSDA}[n]$ est l'énergie potentielle d'échange et de corrélation.

Une étape supplémentaire dans le développement des fonctionnelles hybrides a été l'introduction de correction de l'approximation locale de la densité à l'aide de fonctionnelles de type GGA tant au niveau de l'échange que de la corrélation, tout en conservant la fraction d'échange exact précédemment introduite. Le premier exemple du genre a été proposé par Becke [81]. La fonctionnelle B3PW91, dans laquelle la correction de l'échange est apportée par la fonctionnelle d'échange *local spin-density approximation* (LSDA) de Becke de 1988 [118] et la correction de la corrélation LSDA est apportée par la fonctionnelle de corrélation de Perdew et Wang de 1991 [119], fait appel à trois coefficients semi-empiriques (a_0 , a_x et a_c) ajustés pour reproduire au mieux un large jeu de données thermodynamiques.

$$\begin{aligned} E_{xc}^{B3PW91} = & E_{xc}^{LSDA}[n] + a_0 \left(E_x^{\text{exact}}[\Phi] - E_x^{LSDA}[n] \right) \\ & + a_x \left(E_x^{B88}[n] - E_x^{LSDA}[n] \right) + a_c \left(E_c^{PW91}[n] - E_c^{LSDA}[n] \right). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Dans des travaux ultérieurs, une simplification à un seul paramètre des fonctionnelles hybrides a été proposée [82, 83].

$$E_{xc}^{1H} = E_{xc}^{DFT}[n] + a_x \left(E_x^{\text{exact}}[\Phi] - E_x^{DFT}[n] \right). \quad (5.3)$$

Depuis, de nombreuses autres fonctionnelles hybrides incluant une fraction d'échange exact ont été développées. Parmi les fonctionnelles hybrides les plus employées en chimie quantique, se trouvent la fonctionnelle B3LYP [84] utilisant la fonctionnelle d'échange de Becke de 1988 [118] et la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Paar de 1988 [120],

1. Il est à noter que la dénomination "échange exact" généralement utilisée ici est sujette à un problème de définition. En effet, en WFT, l'énergie d'échange exact est l'énergie d'échange calculé sur les orbitales HF alors qu'elle est, dans le cas des fonctionnelles hybrides, calculée sur les orbitales KS, reproduisant la densité de l'état fondamental du système. Il serait donc plus judicieux de parler d'échange exact KS pour l'énergie d'échange de type HF calculée sur les orbitales KS. Dans la suite, il sera cependant continué de faire référence à cet échange comme "échange exact" puisqu'il est défini ainsi en DFT.

ou encore PBE0 [121] utilisant les fonctionnelle d'échange de Perdew, Burke et Ernzerhof [85] et la fonctionnelle de corrélation de Perdew et Wang [122].

Habituellement, la fraction d'échange exact introduite dans les fonctionnelles hybrides est de l'ordre de 20 % à 30 % suivant les fonctionnelles. Des travaux quant à la rationalisation de la fraction d'échange exact à inclure ont été menés, notamment par Perdew, Burke et Ernzerhof [85, 86] ; cependant, Cortona a récemment montré [123] que les arguments avancés pouvaient mener à la justification de plusieurs autres valeurs. La plupart des fonctionnelles hybrides reposent donc actuellement sur une paramétrisation semi-empirique de la fraction d'échange exact destinée à reproduire au mieux des bases de données thermodynamiques constituées d'enthalpies de formations, de potentiels d'ionisation, d'affinités électroniques et de potentiels atomiques (*e.g.* jusqu'à plus d'une quinzaine paramètres dans la fonctionnelle d'échange-corrélation et un paramètre définissant la fraction d'énergie d'échange exact ajustés sur plusieurs centaines de données [124, 125]).

Bien que l'idée de traiter entièrement l'échange de manière exacte puisse paraître intéressante, notamment pour se soustraire du problème d'auto-interaction (*self-interaction*), la sous-estimation systématique de l'énergie de corrélation par les fonctionnelles usuelles force à maintenir la description d'une fraction de l'échange en DFT afin de conserver la compensation d'erreur. Les travaux de Clementi et Chakravorty [79] sur l'utilisation de 100 % de l'énergie d'échange de type HF en DFT illustrent parfaitement ce problème. Une façon alternative de pallier ce problème serait de chercher à développer de nouvelles fonctionnelles de corrélation traitant explicitement des problèmes de corrélation en complément d'un traitement exact de l'échange. Cette approche rejoint le premier axe de recherche pour l'amélioration des méthodes DFT mentionné en début de chapitre et ne sera pas explorée ici. Dans la suite de cette thèse, la correction de la corrélation sera traitée par l'intermédiaire d'une fraction d'énergie de corrélation traitée par des méthodes *post*-HF, par exemple MP2.

5.1.2 Introduction d'une fraction d'énergie de corrélation MP2 en DFT

Afin de régler les problèmes liés à la description de la corrélation en DFT, comme par exemple la dispersion, une extension naturelle des fonctionnelles hybrides consiste à introduire une fraction d'énergie de corrélation obtenue au niveau *post*-HF. Ces méthodes font appel à une description multi-déterminantale de la fonction d'onde, ce qui est à la fois leur principal intérêt et leur principal inconvénient. Principal intérêt car l'utilisation de déterminants supplémentaires permet de décrire explicitement la corrélation ; mais

principal inconvénient car le nombre de déterminants à ajouter croît considérablement avec la taille du système, ce qui augmente d'autant plus le coût du calcul. Une combinaison optimale des deux approches (DFT et *post*-HF) à l'aide d'une séparation linéaire ou d'une séparation de portée de l'interaction biélectronique permet cependant de réduire le coût des calculs *post*-HF. Le calcul d'une partie de l'interaction est plus abordable que le calcul de l'interaction totale. D'autre part, ces dernières années, des travaux sur l'optimisation des calculs *post*-HF et la réduction de leur coût ont été menés [70–77].

Parmi les méthodes *post*-HF, la théorie des perturbations Møller-Plesset au deuxième ordre (MP2) [126], qui inclut la corrélation électronique au moyen d'un développement perturbatif au deuxième ordre de type Rayleigh-Schrödinger (RS-PT) [44, 60, 61] à partir de l'opérateur de Fock comme hamiltonien d'ordre zéro, est l'une des moins coûteuses. D'un point de vue pratique, cette méthode fait appel aux orbitales HF virtuelles en prenant en compte la perturbation de l'énergie apportée par les déterminants di-excités, la contribution des mono-excitations étant nulle d'après le théorème de Brillouin. Son coût de calcul raisonnable en a fait une candidate intéressante pour l'hybridation avec les méthodes DFT. De plus, la méthode MP2 est basée sur un seul déterminant à l'ordre zéro. Il est cependant à noter que la densité à l'ordre zéro en MP2 (densité reproduite par la fonction d'onde à l'ordre zéro) n'est pas la densité exacte de l'état fondamental, alors que certaines théories des perturbations basées sur la DFT KS, comme la théorie des perturbations Görling-Levy (GLPT) [127, 128], sont basées sur une densité exacte à l'ordre zéro.

Une première utilisation de la méthode MP2 en DFT a été proposée par Zhao *et al.* [101] en 2004. Ils proposèrent de traiter une fraction de l'énergie à l'aide d'une méthode type MP2 et la fraction complémentaire à l'aide d'une fonctionnelle hybride, dans une méthode appelée MC3. L'expression de l'énergie proposée est la suivante :

$$E^{\text{MC3}} = (1 - c_2) \left(T_S[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_H[n] + xE_x^{\text{HF}}[\Phi^{\text{1H}}] + (1 - x)E_x[n] + E_c[n] \right) + c_2 \left((1 - c_1)E^{\text{HF}}[\Phi^{\text{HF}}] + c_1E^{\text{MP2}} \right), \quad (5.4)$$

où la partie pondérée par c_2 (deuxième ligne du membre de droite de l'équation (5.4)) est décrit entièrement en WFT, les orbitales utilisées pour la construction de Φ^{HF} et dans la correction MP2 sont donc calculées au niveau HF, et la partie complémentaire (première ligne du membre de droite de l'équation (5.4)) est traité par une fonctionnelle hybride. Ils ont également proposé des extensions incluant des corrections d'ordre supérieur faisant appel jusqu'à huit paramètres [102]. Ce genre d'approche présente le désavantage de nécessiter le calcul de deux jeux d'orbitales.

Des analogues Kohn-Sham de la théorie des perturbations ont été développées (KS-PT) [127–130]. Par exemple, la théorie des perturbations proposée par Görling et Levy (GLPT) [127, 128] part du déterminant KS, comme fonction d'onde à l'ordre zéro puis développe perturbativement l'énergie et le potentiel local d'échange et de corrélation. En GLPT, le théorème de Brillouin n'est pas vérifié, il faut donc prendre en compte, les correction au premier ordre du potentiel d'échange et de corrélation. L'inconvénient majeur de cette théorie est la dépendance compliquée des orbitales KS en fonction du traitement perturbatif. Ce problème peut cependant être résolu, au détriment du coût de calcul, en utilisant des méthodes basées sur les potentiels effectifs optimisés (*optimized effective potentials*, OEP) [131, 132].

Une variante empirique simplifiée de cette approche a été proposée dans la fonctionnelle B2-PLYP par Grimme [2] comme extension des fonctionnelles hybrides basées sur l'équation (5.3). De telles fonctionnelles sont appelées fonctionnelles "doubles hybrides".

$$E_{xc}^{\text{B2-PLYP}} = (1 - a_x)E_x^{\text{GGA}}[n] + a_x E_x^{\text{HF}}[\Phi] + (1 - a_c)E_c^{\text{GGA}}[n] + a_c E_c^{\text{PT2}}. \quad (5.5)$$

Dans cette approche, la fonction d'onde mono-déterminantale à l'ordre zéro est obtenue par un calcul DFT hybride pour lequel la fonctionnelle d'échange et de corrélation est celle définie dans l'équation (5.5) de laquelle est ôté la contribution MP2 ($E_{xc}^{2\text{DH}} - a_c E_c^{\text{PT2}}$). Les orbitales ainsi calculées sont ensuite insérées dans la correction au deuxième ordre de l'énergie basé sur l'expression usuelle de l'énergie de corrélation MP2. Il s'agit ici d'une autre ambiguïté par rapport aux approches "exactes" KS-PT2 [129, 130] dans laquelle les orbitales sont obtenues à partir d'un potentiel local d'échange corrélation. Il y a également ambiguïté sur l'expression du potentiel de B2-PLYP, pour lequel l'échange n'est pas local. Ceci peut être éclairci par une nouvelle théorie des perturbations proposée par Sharkas *et al.* [8].

Contrairement à ces approches KS-PT2, la contribution des mono-excitations est négligée, ce qui est discutable d'un point de vue purement théorique puisque le théorème de Brillouin n'est pas vérifié pour les orbitales issues d'un calcul DFT hybride utilisées dans B2-PLYP. Les mono-excitations peuvent d'ailleurs contribuer de manière significative comme l'ont récemment montré Ren *et al.* [133]. Certaines fonctionnelles "doubles hybrides" reposent cependant sur une approche plus théoriquement valable et introduisent la perturbation non-nulle induite par les déterminants mono-excités dans le calcul de la correction de la corrélation basée sur la fonction d'onde [5, 6].

Il est également possible d'augmenter la flexibilité du modèle en suivant une stratégie similaire à celle employée pour la fonctionnelle hybride B3LYP consistant à ajouter de nouvelles corrections à l'énergie d'échange et de corrélation DFT, augmentant ainsi le nombre de paramètres semi-empiriques à ajuster. La fonctionnelle XYG3 de Zhang, Xu

et Goddard [5], par exemple, suit cette approche. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrira alors :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{XYG3} = & E_{xc}^{LDA}[n] + c_1 \left(E_x^{\text{exact}}[\Phi] - E_x^{LDA}[n] \right) + c_2 \left(E_x^{\text{GGA}}[n] - E_x^{LDA}[n] \right) \\ & + c_3 \left(E_c^{\text{PT2}} - E_c^{LDA}[n] \right) + c_4 \left(E_c^{\text{GGA}}[n] - E_c^{LDA}[n] \right). \end{aligned} \quad (5.6)$$

Récemment, une formulation rigoureuse des fonctionnelles "doubles hybrides" à un paramètre (avec $a_c = a_x^2$) a été proposée par Sharkas *et al.* [8] à l'aide de la connexion adiabatique. Cette nouvelle formulation repose sur la combinaison entre une théorie des perturbations au deuxième ordre Møller-Plesset (MP2) appliqué au système en interaction partielle et une fonctionnelle de corrélation *density-scaled*, faisant intervenir un changement uniforme de coordonnées dans la densité (*uniform density scaling*). L'énergie d'échange et de corrélation pour ces fonctionnelles, appelées DS1DH,

$$E_{xc}^{\text{DS1DH}} = \lambda E_x^{\text{HF}}[\Phi] + (1 - \lambda) E_x[n] + E_c[n] - \lambda^2 E_c[n_{1/\lambda}] + \lambda^2 E_c^{\text{MP2}}, \quad (5.7)$$

$$\text{avec } n_{1/\lambda}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\lambda} \right)^3 n \left(\frac{\mathbf{r}}{\lambda} \right). \quad (5.8)$$

Une expression similaire à celle proposée par Grimme pour l'énergie d'échange et de corrélation de la fonctionnelle B2-PLYP [2] est retrouvée en négligeant le *scaling* de la densité :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{1DH}} = & \lambda E_x^{\text{HF}}[\Phi] + (1 - \lambda) E_x[n] + (1 - \lambda^2) E_c[n] \\ & + \lambda^2 E_c^{\text{MP2}}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

Sharkas *et al.* ont également proposé une extension de ces fonctionnelles basée sur une approche multi-configurationnelle de la DFT [134].

Plusieurs fonctionnelles "doubles hybrides" ont été proposées ces dernières années, combinant différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation à des différentes fractions a_x d'énergie d'échange exact et a_c d'énergie de corrélation au deuxième ordre de perturbation ajustées empiriquement pour reproduire au mieux des bases de données thermodynamiques [2–7, 98–100]. Dans ces fonctionnelles, les valeurs de la fraction a_x et de la fraction a_c sont très variables, entre 50 % et 80 % pour l'échange et entre 10 % et 40 % pour la corrélation. Il est cependant observé que la relation d'ordre $a_c \leq a_x^2$ est obtenue pour tous les ajustements empiriques. Une rationalisation de cette relation d'ordre a été récemment apportée par les travaux de Fromager [9].

Fromager [9] a proposé une extension à deux paramètres des travaux de Sharkas *et al.* mentionnés précédemment pour laquelle l'énergie d'échange et de corrélation s'exprime comme suit.

$$\begin{aligned}
E_{xc}^{\text{DS2DH}} = & \lambda_2 E_x^{\text{HF}}[\Phi] + (1 - \lambda_2) E_x^{\text{DFT}}[n] + E_c^{\text{DFT}}[n] - \lambda_1 (2\lambda_2 - \lambda_1) E_c^{\text{DFT}}[n_{1/\lambda_1}] \\
& + \lambda_1^2 (\lambda_1 - \lambda_2) \left. \frac{\partial E_c^{\text{DFT}}[n_{1/\lambda}]}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=\lambda_1} + \lambda_1 (2\lambda_2 - \lambda_1) E_c^{\text{MP2}} \\
& + \int \left(v(\mathbf{r}) - v^{\lambda_1}(\mathbf{r}) + \frac{\delta \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1, \lambda_2}}{\delta n(\mathbf{r})}[n] \right) \delta n^{(2)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \tag{5.10}
\end{aligned}$$

où la partie dépendante de la correction de la densité au deuxième ordre est déterminée dans le formalisme de la connexion adiabatique. L'expression (5.7) est retrouvée lorsque $\lambda_1 = \lambda_2$.

Il est à noter que, dans l'expression (5.10), la contribution dépendant de la correction au deuxième ordre de la densité a été négligée dans les travaux effectués lors de cette thèse utilisant une fonctionnelle de ce type, appelées DS2DH ou variantes λ_1 -DS des fonctionnelles "doubles hybrides" usuelles.

Les fonctionnelles "doubles hybrides" issues de cette nouvelle formulation, appelées 2DH ou variantes λ_1 des fonctionnelles "doubles hybrides" usuelles, peuvent être reliées aux fonctionnelles "doubles hybrides" empiriques conventionnelles en négligeant le *scaling* de la densité et la correction au deuxième ordre de la densité. L'énergie d'échange et de corrélation est alors exprimée par :

$$\begin{aligned}
E_{xc}^{2\text{DH}} = & \lambda_2 E_x^{\text{HF}}[\Phi] + (1 - \lambda_2) E_x^{\text{DFT}}[n] + (1 - \lambda_1 (2\lambda_2 - \lambda_1)) E_c^{\text{DFT}}[n] \\
& + \lambda_1 (2\lambda_2 - \lambda_1) E_c^{\text{MP2}}. \tag{5.11}
\end{aligned}$$

Cette expression de l'énergie se réduit à l'expression de l'énergie (5.9) proposée par Sharkas *et al.* lorsque $\lambda_1 = \lambda_2$.

Le lien entre les fonctionnelles "doubles hybrides" usuelles à deux paramètres (a_x, a_c) et celles proposées ci-dessus est obtenu en prenant :

$$\begin{cases} \lambda_1 &= a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}, \\ \lambda_2 &= a_x. \end{cases} \tag{5.12}$$

Fromager a également proposé une nouvelle procédure pour le calcul des orbitales à partir desquelles l'énergie de corrélation du deuxième ordre est calculée, introduisant ainsi les variantes dites λ_1 des fonctionnelles "doubles hybrides" [9], qui se réduisent aux fonctionnelles 1DH proposées par Sharkas *et al.* lorsque $a_c = a_x^2$ (ou $\lambda_1 = \lambda_2$). Ces

nouvelles approches devraient permettre le développement de nouvelles fonctionnelles "doubles hybrides" plus rigoureuses et l'analyse de l'expression de l'énergie des fonctionnelles "doubles hybrides" déjà existantes d'un point de vue se voulant plus rationnel ainsi qu'une rationalisation des fractions respectives d'énergie d'échange et d'énergie de corrélation basées sur la fonction d'onde à utiliser. Il est possible de citer, comme nouvelles fonctionnelles "doubles hybrides" basées sur cette nouvelle approche, les fonctionnelles PBE0-DH de Brémont et Adamo [4] et LS1DH de Toulouse *et al.* [135].

La rationalisation basée sur la connexion adiabatique des fonctionnelles "double hybrides" proposée par Sharkas *et al.* [8] et étendue par Fromager [9] peut permettre l'étude précise des fonctionnelles "doubles hybrides" le long de la connexion adiabatique pour des systèmes moléculaires. Une étude indirecte de la connexion adiabatique pour des fonctionnelles "doubles hybrides" a été proposée par Toulouse *et al.* appliquée à la fonctionnelle LS1DH [135]. Au cours de cette thèse, une étude explicite de plusieurs fonctionnelles "doubles hybrides" le long de la connexion adiabatique a été effectuée et publiée dans l'article [12]. Les travaux relatifs à cette étude seront présentés au Chapitre 7 suivant, à la fin duquel l'article [12] est joint.

L'hybridation de la DFT avec d'autres méthodes *post*-HF plus précises, et donc plus coûteuses que MP2, a également été explorée. Il est, par exemple, possible de citer les travaux sur la "DFT *ab initio*" de Bartlett *et al.* appliquant une approche de type *coupled-cluster* à la DFT [136] ou les travaux sur les fonctionnelles MC1H de Sharkas *et al.* appliquant une approche multi-configurationnelle à la DFT [134].

5.2 Méthodes hybrides à séparation de portée

En se basant sur les observations de Kohn [137] quand à la décroissance de la portée de l'échange dans les systèmes étendus et de l'utilisation de l'écrantage de l'interaction coulombienne en physique du solide, Heyd *et al.* [138, 139] ont proposé de combiner un échange exact de courte portée avec un échange DFT de longue portée. En suivant une approche semblable à celle proposée par Becke pour les fonctionnelles hybrides, ils proposèrent la fonctionnelle d'échange et de corrélation ω PBEh, à laquelle il est parfois fait référence comme fonctionnelle HSE, suivante :

$$E_{xc}^{\omega\text{PBEh}} = aE_x^{\text{HF},\text{sr}}[\Phi] - aE_x^{\omega\text{PBE},\text{sr}}[n] + E_{xc}^{\text{PBE}}[n], \quad (5.13)$$

où $E_x^{\omega\text{PBE},\text{sr}}[n]$ est une fonctionnelle d'échange de courte portée développée à partir de la fonctionnelle PBE [140]. Cette fonctionnelle est destinée à l'étude des systèmes étendus ou présentant un caractère métallique.

Partant du constat que les méthodes DFT KS et hybrides sont très efficaces dans la description des effets de corrélation à courte portée mais est incapable de décrire les effets à longue portée, Savin proposa en 1996 [10] de coupler la DFT avec des méthodes *post-HF* en séparant l'interaction biélectronique en contributions de longue et courte portée. Par la suite, Yang [141] a justifié cette approche à l'aide de la connexion adiabatique généralisée, qui sera présentée au Chapitre 6 suivant.

Dans le formalisme de la DFT à séparation de portée (srDFT) tel que proposé par Savin [10], l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système électronique peut être exprimée comme :

$$\begin{aligned}
 E &= \min_n \left\{ \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi[n] \rangle + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n_\Psi] \right\} \\
 &= \min_\Psi \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V} | \Psi \rangle + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n_\Psi] \right\} \\
 &= \langle \Psi^\mu | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V} | \Psi^\mu \rangle + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^\mu}]
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

où $\Psi[n]$ est la fonction d'onde vérifiant $\langle \Psi[n] | \hat{n} | \Psi[n] \rangle = n$, Ψ^μ représente la fonction d'onde minimisant l'énergie, $\hat{V} = \int v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ $\hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu}$ est l'opérateur d'interaction biélectronique de longue portée et $E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n]$ est l'énergie complémentaire de Hartree, d'échange et de corrélation de courte portée (srHxc) exprimée sous la forme d'une fonctionnelle de la densité. L'opérateur d'interaction biélectronique de longue portée $W_{ee}^{\text{lr},\mu}$ usuel est défini par :

$$w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}, \tag{5.15}$$

où r_{12} est la distance entre deux électrons et $\text{erf}(x)$ est la fonction d'erreur de Gauss, définie comme :

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \tag{5.16}$$

Le paramètre $\mu \in [0, +\infty)$ apparaissant dans l'équation (5.15) contrôle la séparation de portée de l'interaction biélectronique. Il s'agit d'un paramètre souvent optimisé de manière empirique². Fromager *et al.* [9] ont tenté de rationaliser la valeur de ce paramètre de manière à traiter au maximum les effets de la corrélation de courte portée à l'aide de la DFT. La valeur généralement considérée dans la littérature se trouve entre $0.4 a_0^{-1}$ et $0.5 a_0^{-1}$ [1, 108, 109, 113, 142, 143]. Il est à noter que des travaux sur la connexion adiabatique généralisée ont permis à Strømsheim *et al.* [144] de montrer que cette valeur assure, dans He_2 , que la majeure partie de la dispersion est assignée à la partie d'interaction de longue portée.

2. Ce paramètre est homogène à l'inverse d'une distance, il peut donc être vu comme l'inverse de la distance à partir de laquelle l'interaction biélectronique est considérée comme de longue portée.

Les fonctionnelles d'échange et de corrélation standard ne peuvent pas être utilisées ici pour éviter le double comptage de la corrélation de courte portée. Dans cette approche, il est nécessaire de développer des fonctionnelles de courte portée pour l'échange et la corrélation. Plusieurs fonctionnelles ont été développées au niveau LDA [10, 18, 145], GGA [16, 146, 147] et meta-GGA [148].

Comme pour les fonctionnelles hybrides à séparation linéaire présentée précédemment, il est possible de définir des fonctionnelles hybrides combinant approches DFT et HF. Cette approximation à l'ordre zéro est obtenue en effectuant la minimisation sur les fonctions d'onde mono-déterminantales dans l'équation (5.14). Un tel calcul de l'énergie correspond à la méthode HF-srDFT, parfois également appelée RSH (pour *range-separated hybrid*) [1] ou sr-DFT/lr-HF [16]. Le déterminant HF-srDFT Φ_0^μ vérifie l'équation type HF de longue portée suivante :

$$\hat{H}_0^\mu |\Phi_0^\mu\rangle = \mathcal{E}_0^\mu |\Phi_0^\mu\rangle, \quad (5.17)$$

$$\text{avec } \hat{H}_0^\mu = \hat{T} + \hat{U}_{\text{HF}}^{\text{lr},\mu}[\Phi_0^\mu] + \hat{V} + \int \frac{\delta E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}}{\delta n(\mathbf{r})} [n_{\Phi_0^\mu}] \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.18)$$

où $\hat{U}_{\text{HF}}^{\text{lr},\mu}[\Phi_0^\mu]$ représente l'opérateur HF non-local de longue portée. La fonctionnelle d'échange et de corrélation correspondante est alors exprimée comme suit :

$$E_{\text{xc}}^{\text{RSH}} = E_{\text{x}}^{\text{lr},\mu}[\Phi] + E_{\text{x}}^{\text{sr},\mu}[n] + E_{\text{c}}^{\text{sr},\mu}[n]. \quad (5.19)$$

Il faut bien noter qu'ici la séparation de portée est utilisée pour l'échange *et* pour la corrélation. Contrairement aux fonctionnelles hybrides à séparation linéaire où l'intégralité de l'énergie de corrélation était traitée par une fonctionnelle de la densité, avec cette méthode seule l'énergie de corrélation de courte portée est traitée par une fonctionnelle de la densité. L'énergie de corrélation de longue portée n'est pas traitée au niveau RSH.

Certains, comme Hirao *et al.* [149, 150], ont proposé de ne considérer la séparation de portée que pour l'échange et ont ainsi développé des fonctionnelles hybrides basées sur une correction HF de longue portée de l'énergie d'échange.

Pour traiter les effets de corrélation de longue portée en partant de la méthode RSH, il faut ensuite corriger l'énergie en se basant sur des méthodes *post*-HF adaptées pour la longue portée. Plusieurs méthodes à séparation de portée ont ainsi été développées, combinant DFT et CI [103, 104], MP2 [1, 11, 20, 105, 106], CC [16] et RPA [111–113]. Au cours de cette thèse, une nouvelle approche de l'hybridation entre DFT et MP2 par séparation de portée a été proposée [20]. Cette nouvelle méthode sera présentée au Chapitre 8, à la fin duquel l'article [20] est joint.

Des méthodes combinant DFT et méthodes WFT multi-référentielles par séparation de portée de l'interaction biélectronique ont également été développées, combinant DFT et MCSCF [107–109] ou NEVPT2 [110].

La combinaison usuelle entre DFT et MP2 par séparation de portée, telle que proposée initialement par Ángyán *et al.* [1], consiste en un développement perturbatif de type MP au deuxième ordre de l'énergie. Dans les travaux de Ángyán *et al.* [1], cette méthode est appelée RSH+MP2. Il y est également parfois fait référence comme sr-DFT/lr-MP2 [16], MP2-srDFT [11] ou RSDH (pour *range-separated double hybrid*) [20]. Une correction de type MP au deuxième ordre de longue portée est ainsi apportée par rapport à l'énergie HF-srDFT :

$$E^{\text{RSDH}} = \langle \Phi_0^\mu | \hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr},\mu} + \hat{V} | \Phi_0^\mu \rangle + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Phi_0^\mu}] + E_{\text{MP}}^{(2)\text{lr},\mu}. \quad (5.20)$$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation associée sera alors exprimée comme :

$$E_{\text{xc}}^{\text{RSDH}} = E_{\text{x}}^{\text{lr},\mu}[\Phi] + E_{\text{x}}^{\text{sr},\mu}[n] + E_{\text{c}}^{\text{sr},\mu}[n] + E_{\text{MP}}^{(2)\text{lr},\mu}. \quad (5.21)$$

Chapitre 6

Formalisme de la connexion adiabatique en DFT

La principale difficulté de la DFT KS réside dans la description correcte et contrôlée de l'énergie d'échange et de corrélation à l'aide d'une fonctionnelle de la densité. Cette description est particulièrement difficile lorsqu'il s'agit de traiter de la corrélation statique et/ou de la dispersion. Le développement ces vingt dernières années de l'hybridation de ces fonctionnelles de la densité avec des méthodes basées sur le calcul explicite de la fonction d'onde cherche à palier ce problème (*cf.* Chapitre 5, particulièrement section 5.1).

Les premiers travaux de Becke sur l'hybridation [80, 81] de fonctionnelles de la densité avec des méthodes WFT ont été inspirés par le formalisme de la connexion adiabatique [114–117]. Par la suite, la connexion adiabatique a été utilisée pour chercher à rationaliser la valeur de la fraction a_x d'échange exact à introduire dans les fonctionnelles hybrides [85, 86, 123].

Concernant les fonctionnelles "doubles hybrides", le formalisme KS-PT2 [127, 128, 130], qui a inspiré les premiers travaux de Grimme sur l'introduction d'une fraction d'énergie de corrélation calculée au niveau MP2 [2], peut également être relié à la connexion adiabatique. Si de nombreux travaux de développement sur les fonctionnelles "doubles hybrides" font mention de la connexion adiabatique [4–6, 8, 9, 135], aucun calcul précis de la connexion adiabatique auquel comparer les fonctionnelles "doubles hybrides" n'étaient, jusque récemment, disponibles pour des systèmes moléculaires. De tels calculs étaient cependant disponibles pour des systèmes atomiques [151].

La connexion adiabatique [114–117, 151–153] permet de relier le système KS non-interagissant au système réel en interaction complète de façon exacte. Son formalisme sera présenté dans ce chapitre.

Bien qu'il soit parfois fait référence à la connexion adiabatique pour justifier la construction de fonctionnelles "doubles hybrides", l'intégrant n'a pas été explicitement calculé sur des systèmes moléculaires pour des fonctionnelles "doubles hybrides" à séparation linéaire et comparé à des calculs *ab initio* précis. Des études indirectes de celui-ci sur des systèmes atomiques ont été proposées par Toulouse *et al.* [135] pour les fonctionnelles "doubles hybrides" à séparation linéaire en traçant l'énergie de corrélation *density-scaled* en fonction du paramètre de connexion adiabatique. Des calculs similaires ont également été proposés par Toulouse *et al.* [154] ainsi que par Pollet *et al.* [155] pour les fonctionnelles "doubles hybrides" à séparation de portée. Le calcul *ab initio* et l'étude explicite de l'intégrant exact pour la séparation linéaire et pour la séparation de portée ont été réalisés par Teale *et al.* [13–15, 144] sur des systèmes atomiques, H_2 et He_2 .

Au cours de cette thèse, des travaux sur la dérivation des intégrants sous-tendant l'expression des fonctionnelles "doubles hybrides", leur calcul numérique et leur étude le long de la connexion adiabatique ont été réalisés. Une analyse graphique de l'intégrant le long de la connexion adiabatique a été menée pour la fonctionnelle B2-PLYP de Grimme [2] ainsi que ses variantes λ_1 et λ_1 -DS proposées par Fromager [9] afin d'illustrer l'influence des différentes approximations habituelles en les comparant aux formules calculées à partir de méthodes *ab initio* [13, 14]. Ces travaux sont présentés dans l'article [12] joint en fin de Chapitre 7.

Dans ce chapitre, le formalisme de la connexion adiabatique sera tout d'abord présenté dans un contexte général. Son application à la séparation linéaire de l'interaction biélectronique, qui a été étudiée au cours de cette thèse, sera ensuite développée. On parlera alors de connexion adiabatique linéaire. Une extension à la séparation de portée sera enfin présentée.

6.1 Formalisme général

Le formalisme de la connexion adiabatique [114–117, 151–153] permet de connecter formellement un système fictif au système réel qu'il modélise¹. Pour ce faire, un système auxiliaire intermédiaire sera défini, dans lequel la différence entre le système réel et le

1. Il est en fait possible de connecter théoriquement n'importe quels systèmes entre eux grâce à la connexion adiabatique, il n'est pas nécessaire que l'un d'eux soit le système réel. La connexion adiabatique est cependant généralement utilisée, en chimie quantique, pour relier un système fictif au système réel, il sera donc considéré dans la présentation faite ici que le système dans la limite supérieure du paramètre de connexion adiabatique est le système réel.

système fictif pourra être modulée par un paramètre $\xi \in [\xi_0, \xi_1]$. Ce système auxiliaire est défini par :

$$\hat{H}^\xi |\Psi^\xi\rangle = \mathcal{E}^\xi |\Psi^\xi\rangle, \quad (6.1)$$

où $\hat{H}^\xi$ est l'hamiltonien du système auxiliaire dépendant de ξ . La dépendance en ξ de cet hamiltonien peut, par exemple être une modulation de l'opérateur énergie cinétique ou de l'interaction biélectronique². Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur ce dernier exemple, la modulation de l'interaction biélectronique.

Dans la limite $\xi = \xi_0$, le système auxiliaire doit se réduire au système fictif et, dans la limite $\xi = \xi_1$, il doit décrire le système réel ($E = \mathcal{E}^{\xi_1}$). Il est ainsi possible de connecter le système réel au système fictif en exprimant l'énergie exacte E du système réel en fonction de l'énergie auxiliaire $\mathcal{E}^{\xi_0}$ du système fictif :

$$E = \mathcal{E}^{\xi_1} = \mathcal{E}^{\xi_0} + \int_{\xi_0}^{\xi_1} \mathcal{W}^\nu d\nu, \quad (6.2)$$

$$\text{avec } \mathcal{W}^\nu = \frac{d\mathcal{E}^\nu}{d\nu}. \quad (6.3)$$

La correction à apporter à l'énergie du système fictif pour recouvrer l'énergie exacte du système réel est alors obtenue par intégration de la grandeur $\mathcal{W}^\nu$, appelée intégrant, le long de la connexion adiabatique (ν variant de ξ_0 à ξ_1). Plus généralement, il est en fait possible de relier l'énergie de n'importe quel système auxiliaire à celle du système réel grâce à la connexion adiabatique comme suit :

$$E = \mathcal{E}^\xi + \int_\xi^{\xi_1} \mathcal{W}^\nu d\nu. \quad (6.4)$$

Le théorème de Hellmann-Feynman [156, 157] permet de relier la dérivée de l'énergie d'un système à l'espérance quantique de la dérivée de l'hamiltonien par rapport à un même paramètre. Appliqué ici à l'énergie du système auxiliaire, l'expression suivante est obtenue pour l'intégrant :

$$\mathcal{W}^\nu = \frac{d\mathcal{E}^\nu}{d\nu} = \langle \Psi^\nu | \frac{\partial \hat{H}^\nu}{\partial \nu} | \Psi^\nu \rangle \quad (6.5)$$

Ce formalisme permet par exemple de relier théoriquement le système modèle KS sans interaction (pas de répulsion explicite entre les électrons) au système réel en interaction

2. D'un point de vue purement mathématique, aucune condition de continuité de l'énergie $\mathcal{E}^\xi$ n'est nécessaire. Seule une dérivabilité de cette dernière à gauche ou à droite en tout point de l'intervalle $[\xi_0, \xi_1]$ est nécessaire. Dans la suite, par soucis de simplification d'écriture, la notation de la dérivation sous-entendra une dérivée à gauche ou à droite, suivant laquelle est définie.

totale. Dans ce cas, la connexion adiabatique pourra permettre "d'allumer" progressivement l'interaction biélectronique pour passer d'un système à l'autre. Pour ce faire, plusieurs approches sont possibles. L'approche la plus simple est une variation linéaire de l'intensité de l'interaction biélectronique en fonction du paramètre de connexion, qui jouera alors le rôle de force d'interaction. On parlera dans ce cas de connexion adiabatique linéaire. Cette approche sera développée ci-après, sous-section 6.2. Une autre approche consiste à considérer une variation de l'interaction biélectronique en fonction de la portée [10]. Une présentation rapide de cette approche sera donnée dans la sous-section 6.3.

6.2 Connexion adiabatique linéaire

Grâce au formalisme de la connexion adiabatique présenté précédemment, en partant du système KS sans interaction, défini par :

$$(\hat{T} + \hat{V}^{\text{KS}}) |\Phi^{\text{KS}}\rangle = \mathcal{E}^{\text{KS}} |\Phi^{\text{KS}}\rangle, \quad (6.6)$$

il est possible, en utilisant une variation linéaire de l'interaction biélectronique en fonction du paramètre de connexion, de connecter le système réel défini par :

$$(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}} + \hat{V}) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (6.7)$$

$$(6.8)$$

Cette connexion sera faite par l'intermédiaire d'un système auxiliaire en interaction partielle, défini par la relation (6.9)

$$(\hat{T} + \lambda \hat{W}_{\text{ee}} + \hat{V}^\lambda) |\Psi^\lambda\rangle = \mathcal{E}^\lambda |\Psi^\lambda\rangle, \quad (6.9)$$

où Ψ^λ et $\mathcal{E}^\lambda$ sont respectivement la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental du système auxiliaire en interaction partielle et $\hat{V}^\lambda = \int v^\lambda(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ est le potentiel local construit tel que la densité reste constante quelle que soit la force d'interaction λ , *i.e.* :

$$\forall \lambda \in [0, 1], \quad n_\Psi(\mathbf{r}) = n_{\Psi^\lambda}(\mathbf{r}) = n_{\Phi^{\text{KS}}}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}). \quad (6.10)$$

Afin de définir ce système auxiliaire, une force d'interaction λ , qui joue le rôle de paramètre de connexion ($\lambda \equiv \xi$) variant entre 0 et 1 ($\xi_0 = 0$ et $\xi_1 = 1$), a été introduite pour faire varier la fraction de l'interaction biélectronique considérée. Dans la limite $\lambda = 1$, $v^\lambda(\mathbf{r})$ et Ψ^λ reproduisent donc respectivement le potentiel local $v(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde Ψ du système réel en interaction complète. Dans la limite $\lambda = 0$, $v^\lambda(\mathbf{r})$ et Ψ^λ

reproduisent respectivement le potentiel local $v^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ et le déterminant Φ^{KS} du système KS sans interaction.

Il est alors possible de connecter le système réel en interaction complète au système KS sans interaction en reliant l'énergie exacte du système réel de la limite $\lambda = 1$ ($E = \mathcal{E}^1$) à l'énergie du système KS de la limite $\lambda = 0$ ($\mathcal{E}^{\text{KS}} = \mathcal{E}^0$) et ainsi obtenir l'expression de l'énergie en théorie KS en appliquant l'équation (6.2) :

$$E = \mathcal{E}^{\text{KS}} + \int_0^1 \mathcal{W}^\nu d\nu. \quad (6.11)$$

En appliquant le théorème de Hellmann-Feynman à l'énergie du système auxiliaire, l'expression suivante de l'intégrant est obtenue :

$$\mathcal{W}^\nu = \frac{d\mathcal{E}^\nu}{d\nu} = \langle \Psi^\nu | \hat{W}_{\text{ee}} | \Psi^\nu \rangle + \int \frac{\partial v^\nu}{\partial \nu}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6.12)$$

En combinant les équations (6.11) et (6.12), l'expression KS de l'énergie devient :

$$E = \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{T} + \hat{V} | \Phi^{\text{KS}} \rangle + \int_0^1 \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^\nu[n] d\nu, \quad (6.13)$$

$$\text{avec } \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^\nu[n] = \langle \Psi^\nu | \hat{W}_{\text{ee}} | \Psi^\nu \rangle. \quad (6.14)$$

La fonctionnelle $E_{\text{Hxc}}[n]$ décrivant l'énergie de Hartree, d'échange et de corrélation (Hxc) sera alors obtenue par intégration de $\mathcal{W}_{\text{Hxc}}^\nu$ le long de la connexion adiabatique :

$$E_{\text{Hxc}}[n] = \int_0^1 \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^\nu[n] d\nu. \quad (6.15)$$

La décomposition standard de l'intégrant Hxc est :

$$\mathcal{W}_{\text{Hxc}}^\nu[n] = \mathcal{W}_{\text{H}}^\nu[n] + \mathcal{W}_{\text{x}}^\nu[n] + \mathcal{W}_{\text{c}}^\nu[n]. \quad (6.16)$$

$\mathcal{W}_{\text{H}}^\nu[n]$ est l'intégrant de Hartree, qui est par définition indépendant de ν , défini comme :

$$\mathcal{W}_{\text{H}}^\nu[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = E_{\text{H}}[n] \quad (6.17)$$

Les intégrants d'échange $\mathcal{W}_{\text{x}}^\nu[n]$ et de corrélation $\mathcal{W}_{\text{c}}^\nu[n]$ sont fonctionnelles implicites de la densité $n(\mathbf{r})$ mais seront, dans la suite, exprimées en fonctionnelles explicites de la fonction d'onde du système auxiliaire Ψ^ν et du déterminant KS Φ^{KS} .

L'intégrant d'échange $\mathcal{W}_x^\nu[n]$ est défini comme :

$$\mathcal{W}_x^\nu[n] = \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{W}_{\text{ee}} | \Phi^{\text{KS}} \rangle - E_{\text{H}}[n]. \quad (6.18)$$

Il est à noter que cet intégrant est également indépendant de ν et est donc égal à l'énergie d'échange. Par ailleurs, lorsqu'il est exprimé comme fonctionnelle du déterminant KS, l'expression de l'énergie HF exacte calculée pour le déterminant KS est obtenue :

$$\mathcal{W}_x^\nu[n] = E_x[n] = E_x^{\text{HF}}[\Phi^{\text{KS}}]. \quad (6.19)$$

L'intégrant de corrélation $\mathcal{W}_c^\nu[n]$ est défini comme :

$$\mathcal{W}_c^\nu[n] = \langle \Psi^\nu | \hat{W}_{\text{ee}} | \Psi^\nu \rangle - \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{W}_{\text{ee}} | \Phi^{\text{KS}} \rangle. \quad (6.20)$$

L'intégrant de corrélation peut également être exprimé à l'aide de l'énergie de corrélation du système auxiliaire en interaction partielle :

$$\mathcal{W}_c^\nu[n] = \frac{\partial E_c^\nu[n]}{\partial \nu} \Leftrightarrow E_c^\lambda[n] = \int_0^\lambda \mathcal{W}_c^\nu[n] d\nu. \quad (6.21)$$

Cette énergie peut être exprimée à l'aide de la fonctionnelle de corrélation usuelle (limite $\lambda = 1$) en appliquant un changement uniforme de coordonnées (*uniform coordinate scaling*) à la densité [158–161] :

$$E_c^\lambda[n] = \lambda^2 E_c[n_{1/\lambda}], \quad (6.22)$$

où $n_{1/\lambda}(\mathbf{r})$ est défini dans l'équation (5.8).

En combinant les expressions (6.21) et (6.22), l'expression suivante de l'intégrant de corrélation est obtenu [161] :

$$\mathcal{W}_c^\nu[n] = \frac{\partial E_c^\nu[n]}{\partial \nu} = 2\nu E_c[n_{1/\nu}] + \nu^2 \frac{\partial E_c[n_{1/\nu}]}{\partial \nu}. \quad (6.23)$$

Pour rejoindre le formalisme des fonctionnelles "doubles hybrides", il est possible de relier l'énergie du système auxiliaire en interaction partielle de force λ au système réel sur la base de l'équation (6.4) :

$$\begin{aligned} E &= \mathcal{E}^\lambda + \int_\lambda^1 \mathcal{W}^\nu d\nu \\ &= \langle \Psi^\nu | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{\text{ee}} + \hat{V} | \Psi^\nu \rangle + \bar{E}_{\text{Hxc}}^\lambda[n], \end{aligned} \quad (6.24)$$

où l'énergie Hxc complémentaire $\bar{E}_{\text{Hxc}}^\lambda[n]$ vaut :

$$\begin{aligned}\bar{E}_{\text{Hxc}}^\lambda[n] &= \int_\lambda^1 \langle \Psi^\nu | \hat{W}_{\text{ee}} | \Psi^\nu \rangle d\nu \\ &= E_{\text{Hxc}}[n] - \int_0^\lambda \langle \Psi^\nu | \hat{W}_{\text{ee}} | \Psi^\nu \rangle d\nu \\ &= (1 - \lambda)E_{\text{H}}[n] + (1 - \lambda)E_{\text{x}}[n] + E_{\text{c}}[n] - E_{\text{c}}^\lambda[n].\end{aligned}\quad (6.25)$$

Cette équation est à la base de la rationalisation des fonctionnelles "doubles hybrides" par Sharkas *et al.* [8].

Des travaux sur le calcul *ab initio* de l'intégrant de Hxc et son étude sur des systèmes atomiques, H_2 et He_2 ont été déjà publiés par Savin *et al.* [151] et par Teale *et al.* [13, 14, 144]. Une étude explicite des fonctionnelles "doubles hybrides" à séparation linéaire dans le formalisme de la connexion adiabatique, consistant en la dérivation analytique des intégrants les sous-tendant, leur calcul numérique pour des systèmes moléculaires et leur analyse, a été réalisé dans le cadre de cette thèse et publiée dans l'article [12] (joint à la fin du Chapitre 7). Un résumé de ces travaux est présenté au Chapitre 7.

6.3 Connexion adiabatique basée sur la séparation de portée

Une autre approche possible de la connexion entre le système fictif KS et le système réel consiste à utiliser la séparation de portée de l'interaction biélectronique, présenté en section 5.2, au lieu d'une séparation linéaire. La connexion se fait alors par l'intermédiaire d'un système auxiliaire en interaction de longue portée tel que :

$$\left(\hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr},\mu} + \hat{V}^\mu \right) |\Psi^\mu\rangle = \mathcal{E}^\mu |\Psi^\mu\rangle, \quad (6.26)$$

où l'opérateur d'interaction de longue portée $\hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr},\mu}$ est défini par $w_{\text{ee}}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) = \text{erf}(\mu r_{12})/r_{12}$ avec μ , qui joue le rôle de paramètre de connexion adiabatique, ($\mu \equiv \xi$) variant de $\mu_0 = 0$ (limite correspondant au système KS) à $\mu_1 = +\infty$ (limite correspondant au système réel) et $\hat{V}^\mu = \int v^\mu(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ est le potentiel local construit de sorte que la densité reste constante quelle que soit la valeur de μ , *i.e.* :

$$\forall \mu \in [0, +\infty), \quad n_{\Psi^\mu}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}). \quad (6.27)$$

Par application du théorème de Hellmann-Feynman, l'expression de l'intégrant sera alors :

$$\mathcal{W}^\nu = \frac{d\mathcal{E}^\nu}{d\nu} = \langle \Psi^\nu | \frac{\partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\nu}}{\partial \nu} | \Psi^\nu \rangle + \int \frac{\partial v^\nu}{\partial \nu}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (6.28)$$

où $\frac{\partial}{\partial \nu} \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\nu}$ est défini par :

$$\frac{\partial w_{ee}^{\text{lr},\nu}}{\partial \nu}(r_{12}) = \frac{2e^{-\nu^2 r_{12}^2}}{\sqrt{\pi}}. \quad (6.29)$$

Similairement à la connexion adiabatique linéaire, il est alors possible d'obtenir une expression de l'énergie KS avec un intégrant Hxc à séparation de portée :

$$\begin{aligned} E &= \mathcal{E}^{\text{KS}} + \int_0^{+\infty} \mathcal{W}^\nu d\nu \\ &= \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{T} + \hat{V} | \Phi^{\text{KS}} \rangle + \int_0^{+\infty} \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\nu}[n] d\nu, \end{aligned} \quad (6.30)$$

$$\text{avec } \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\nu}[n] = \langle \Psi^\nu | \frac{\partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\nu}}{\partial \nu} | \Psi^\nu \rangle. \quad (6.31)$$

L'énergie Hxc standard s'écrit donc comme suit :

$$E_{\text{Hxc}}[n] = \int_0^{+\infty} \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\nu}[n] d\nu. \quad (6.32)$$

En reliant l'énergie du système auxiliaire en interaction de longue portée à l'énergie du système réel, on obtient :

$$\begin{aligned} E &= \mathcal{E}^\mu + \int_\mu^{+\infty} \mathcal{W}^\nu d\nu \\ &= \langle \Psi^\mu | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} + \hat{V} | \Psi^\mu \rangle + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n] \end{aligned} \quad (6.33)$$

où l'énergie Hxc complémentaire de courte portée $E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n]$ est définie comme :

$$E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n] = \int_\mu^{+\infty} \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\nu}[n] d\nu. \quad (6.34)$$

De plus, en considérant la connexion adiabatique entre le système KS et le système auxiliaire :

$$\mathcal{E}^\mu = \mathcal{E}^{\text{KS}} + \int_0^\mu \mathcal{W}^\nu d\nu, \quad (6.35)$$

la relation suivante est obtenue :

$$\langle \Psi^\mu | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Psi^\mu \rangle = \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{T} | \Phi^{\text{KS}} \rangle + \int_0^\mu \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\nu}[n] d\nu. \quad (6.36)$$

On peut ainsi définir l'énergie Hxc de longue portée pure comme :

$$E_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\mu}[n] = \int_0^\mu \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\nu}[n] d\nu, \quad (6.37)$$

L'expression de l'énergie complémentaire Hxc de courte portée est donc :

$$\begin{aligned} E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n] &= \int_\mu^{+\infty} \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\nu}[n] d\nu \\ &= \int_0^{+\infty} \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\nu}[n] d\nu - \int_0^\mu \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\nu}[n] d\nu \\ &= E_{\text{Hxc}}[n] - E_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\mu}[n]. \end{aligned} \quad (6.38)$$

L'énergie complémentaire Hxc de courte portée (srHxc) contient, en fait, toutes les composantes de l'énergie Hxc totale n'étant pas purement de longue portée.

L'intégrant de Hartree et d'échange à séparation de portée est, selon la définition mono-déterminantale usuelle :

$$\mathcal{W}_{\text{Hx}}^{\text{lr},\nu}[n] = \langle \Phi^{\text{KS}} | \frac{\partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\nu}}{\partial \nu} | \Phi^{\text{KS}} \rangle. \quad (6.39)$$

En combinant les équations (6.31) et (6.39), l'intégrant de corrélation à séparation de portée est :

$$\mathcal{W}_c^{\text{lr},\nu}[n] = \langle \Psi^\nu | \frac{\partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\nu}}{\partial \nu} | \Psi^\nu \rangle - \langle \Phi^{\text{KS}} | \frac{\partial \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\nu}}{\partial \nu} | \Phi^{\text{KS}} \rangle. \quad (6.40)$$

L'énergie Hxc complémentaire de courte portée est alors usuellement décomposée de la manière suivante :

$$E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n] = E_{\text{Hx}}^{\text{sr},\mu}[n] + E_c^{\text{sr},\mu}[n], \quad (6.41)$$

$$\text{avec } E_{\text{Hx}}^{\text{sr},\mu}[n] = \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{W}_{ee} - \hat{W}_{ee}^{\text{lr},\mu} | \Phi^{\text{KS}} \rangle = \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{W}_{ee}^{\text{sr},\mu} | \Phi^{\text{KS}} \rangle, \quad (6.42)$$

$$\text{et } E_c^{\text{sr},\mu}[n] = \int_\mu^{+\infty} \mathcal{W}_c^{\text{lr},\nu}[n] d\nu. \quad (6.43)$$

En se basant sur les travaux de Toulouse *et al.* [17], l'intégrant Hxc de longue portée peut être décomposé comme suit, en se basant sur une définition multi-déterminantale de l'intégrant d'échange de longue portée, en considérant $\nu \in [\mu, +\infty)$:

$$\mathcal{W}_{\text{Hxc}}^{\text{lr},\nu}[n] = \mathcal{W}_{\text{Hx,md}}^{\text{lr},\nu}[n] + \mathcal{W}_{c,\text{md}}^{\text{lr},\nu}[n], \quad (6.44)$$

où l'intégrant de longue portée de Hartree et d'échange "md" $\mathcal{W}_{\text{Hx,md}}^{\text{lr},\nu}[n]$ est défini comme :

$$\mathcal{W}_{\text{Hx,md}}^{\text{lr},\nu}[n] = \langle \Psi^\mu | \frac{\partial \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr},\nu}}{\partial \nu} | \Psi^\mu \rangle. \quad (6.45)$$

L'intégrant de corrélation de longue portée sera alors exprimé comme :

$$\mathcal{W}_{\text{c,md}}^{\text{lr},\nu}[n] = \langle \Psi^\nu | \frac{\partial \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr},\nu}}{\partial \nu} | \Psi^\nu \rangle - \langle \Psi^\mu | \frac{\partial \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr},\nu}}{\partial \nu} | \Psi^\mu \rangle. \quad (6.46)$$

Il est ainsi possible de définir l'énergie de corrélation de courte portée basée sur cette approche :

$$E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n] = \int_{\mu}^{+\infty} \mathcal{W}_{\text{c,md}}^{\text{lr},\nu}[n] d\nu. \quad (6.47)$$

L'énergie complémentaire srHxc $E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n]$ pourra alors s'exprimer comme suit :

$$\begin{aligned} E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n] &= \langle \Psi^\mu | \hat{W}_{\text{ee}} - \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr},\mu} | \Psi^\mu \rangle + E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n] \\ &= \langle \Psi^\mu | \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} | \Psi^\mu \rangle + E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n]. \end{aligned} \quad (6.48)$$

De nouvelles fonctionnelles "doubles hybrides" à séparation de portée ont été développées au cours de cette thèse en se basant sur cette décomposition. Les résultats sont présentés dans le manuscrit soumis pour publication à *Physical Review A* [20] joint à la fin du Chapitre 8. Un résumé de ces travaux est présenté au Chapitre 8.

Deuxième partie

Analyse et développement de fonctionnelles "doubles hybrides"

Chapitre 7

Analyse des fonctionnelles "doubles hybrides" le long de la connexion adiabatique

Dans ce chapitre, les travaux relatifs à l'analyse des fonctionnelles "doubles hybrides" le long de la connexion adiabatique, effectués durant cette thèse, sont présentés. Ces résultats ont été publiés dans l'article [12] inclus en fin de chapitre.

Des formules approchées de la connexion adiabatique pertinentes pour la construction des fonctionnelles "doubles hybrides" λ_1 -B2-PLYP et λ_1 -DS-B2-PLYP [9] ainsi que de la fonctionnelle "double hybride" semi-empirique B2-PLYP [2] ont été dérivées analytiquement. Les intégrants d'échange et de corrélation ont été calculés pour de petits systèmes moléculaires : H_2 , He_2 , $HeNe$, LiH , HF , N_2 et H_2O dans leur géométrie d'équilibre et H_2 pour une distance de liaison étirée $R = 3.0 a_0$. Ces intégrants ont ensuite été tracés et comparés aux intégrants de la fonctionnelle KS BLYP et aux intégrants calculés de manière *ab initio* [13, 14, 144].

En se basant sur la formulation des fonctionnelles "doubles hybrides" à deux paramètres basée sur la connexion adiabatique proposée par Fromager [9], l'énergie du système peut être exprimée de la manière suivante :

$$E^{\lambda_1, \lambda_2} = E^{0,0} + \int_0^{\lambda_1} \frac{dE^{\nu, \nu}}{d\nu} d\nu + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{dE^{\lambda_1, \nu}}{d\nu} d\nu, \quad (7.1)$$

où $E^{0,0}$ représente l'énergie KS du système. L'énergie d'échange et de corrélation est ensuite extraite de cette expression puis l'intégrant est obtenu par dérivation par rapport au paramètre de connexion adiabatique ν . La séparation entre échange et corrélation est

enfin faite en considérant que toutes les dérivations de la fonction d'onde par rapport au déterminant KS sont des effets de corrélation.

Pour les intégrants des trois fonctionnelles susmentionnées, les paramètres λ_1 et λ_2 sont déterminés, d'après l'équation (5.12), en fonctions des paramètres a_x et a_c aux valeurs proposés par Grimme [2] :

$$\begin{cases} a_x = 0.53 \\ a_c = 0.27 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \lambda_1 \approx 0.426 \\ \lambda_2 = 0.53 \end{cases} . \quad (7.2)$$

Ces intégrants ont également été comparés aux intégrants d'échange et de corrélation de la fonctionnelle KS BLYP calculés selon les équations (6.19) et (6.23). Pour les quatre fonctionnelles considérées, la fonctionnelle d'échange Becke de 1988 [118] et la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Paar de 1988 [120] sont utilisées.

L'intégrant de corrélation approché des fonctionnelles "doubles hybrides" est construit sur trois segments distincts :

1. $\nu \in [0, \lambda_1[$ où l'intégrant est principalement calculé en MP2,
2. $\nu \in [\lambda_1, \lambda_2[$ où l'intégrant est calculé par un mélange MP2/DFT,
3. $\nu \in [\lambda_2, 1]$ où l'intégrant est calculé entièrement en DFT.

Les intégrants approchés mentionnés précédemment seront également comparés aux intégrants calculés de manière *ab initio* en employant la méthodologie des Références [13–15, 162].

Une tendance générale a été observée au niveau de l'énergie d'échange. La fonctionnelle de Becke a tendance à surestimer (en valeur absolue) l'énergie d'échange par rapport à l'échange exact calculé à partir du déterminant KS-BLYP. L'approche hybride tend à réduire cette erreur et fournit une énergie d'échange plus proche de l'énergie d'échange exacte.

Les intégrants de corrélation des fonctionnelles "doubles hybrides" sans *scaling* de la densité présentent un comportement linéaire par partie. Sur chacun des segments de la connexion adiabatique l'impact des approximations utilisées dans la construction de ces fonctionnelles a été analysé.

À cause des approximations, les intégrants approchés de corrélation pour les fonctionnelles "doubles hybrides" sont de nature discontinue. L'intégrant de corrélation de la fonctionnelle B2-PLYP présente deux discontinuités, en λ_1 et en λ_2 . Le calcul des orbitales proposé par Fromager [9] pour les variantes λ_1 des fonctionnelles "doubles hybrides" permet de retrouver la continuité de l'intégrant de corrélation en λ_1 , la dérivée première de l'intégrant de corrélation reste cependant discontinue à cette valeur.

Sur le premier segment, le comportement linéaire des intégrants des fonctionnelles "doubles hybrides" peut être expliqué par l'approche MP2 basée sur des orbitales fixes. Sur le deuxième segment, les variantes λ_1 présentent un comportement radicalement différent des fonctionnelles semi-empiriques, pour lesquelles la pente de l'intégrant de corrélation devient positive. Cette différence vient de la méthode de calcul des orbitales employée. Sur le dernier segment, négliger le *scaling* de la densité apporte un comportement linéaire à l'intégrant. La courbure peut être retrouvée en prenant ce *scaling* en compte. Cependant, comme cela a déjà été observé par Sharkas *et al.* [8], sa prise en compte n'améliore pas l'énergie de corrélation dans tous les cas.

Au cours de cette étude, les faiblesses des fonctionnelles "doubles hybrides" dans la description de la corrélation statique, à travers l'exemple de la molécule H_2 étirée, ont été rationalisées en terme de connexion adiabatique. Il a été montré que la stratégie actuelle de construction de fonctionnelles "doubles hybrides" dont une partie de l'intégrant est décrit en DFT pure n'est pas adaptée pour l'étude des problèmes où la corrélation statique prend de l'importance. De plus, MP2 n'est pas adapté pour le traitement de ce type de problème, qui nécessite une approche multi-déterminantale.

A travers l'exemple des dimères de van der Waals He_2 et $HeNe$, les faiblesses des fonctionnelles pures et "doubles hybrides" dans la description de la dispersion ont été mises en évidence par le calcul de l'intégrant d'interaction. Les fonctionnelles "doubles hybrides" étudiées ici n'apportent pas d'amélioration de l'intégrant de corrélation LYP grâce au MP2 dans la description des interactions de longue portée. Ceci explique pourquoi Grimme [95–97] propose l'ajout de corrections empiriques de la dispersion *a posteriori*. L'étude présentée ici a montré que l'échange permet d'améliorer l'énergie d'interaction au niveau KS-BLYP, mais au niveau "double hybride" cette énergie reste répulsive. Pour le traitement de ce genre de problèmes, la séparation linéaire de l'énergie d'interaction biélectronique n'est pas adaptée. La séparation de portée est plus pertinente pour la description de ces effets.

Au cours de cette étude, les intégrants approchés d'échange et de corrélation ont été calculés pour la fonctionnelle "double hybride" B2-PLYP ainsi que ses variantes λ_1 -B2-PLYP et λ_1 -DS-B2-PLYP. Dans cette dernière, le *scaling* de la densité a été pris en compte. Il a été démontré que les fonctionnelles "doubles hybrides" à deux paramètres pouvaient être obtenues en segmentant la connexion adiabatique en trois parties et en décrivant l'intégrant d'échange et de corrélation essentiellement au niveau MP2 dans le premier et en DFT dans le dernier. Dans le segment intermédiaire, une description hybride MP2/DFT de l'intégrant est réalisée.

Une extension envisageable de l'étude de la connexion adiabatique présentée ici pourrait être l'analyse d'autres fonctionnelles "doubles hybrides" à deux paramètres [3, 4, 98–100], voire une extension aux fonctionnelles "doubles hybrides" présentant plus de deux paramètres [5–7].

La présente étude pourrait ouvrir la voie au développement de nouvelles fonctionnelles "doubles hybrides" basées sur la description de l'intégrant. Des travaux de développement suivant cette stratégie pourraient permettre la construction d'intégrants d'échange et de corrélation sans discontinuités.

Comme montré en sous-section 6.3, la connexion adiabatique peut également être appliquée à la séparation de portée. Une analyse, similaire à celle présentée ici, peut être réalisée pour les fonctionnelles "doubles hybrides" à séparation de portée. Une étude envisageable est l'analyse comparée des intégrants d'échange et de corrélation de la fonctionnelle RSDHf développée au cours de cette thèse [20] (*cf.* Chapitre 8) aux intégrants d'échange et de corrélation des fonctionnelles "doubles hybrides" à séparation de portée standard [1, 11, 16].

RESEARCH ARTICLE

Analysis of double-hybrid density functionals along the adiabatic connection

Yann Cornaton^a, Odile Franck^a, Andrew M. Teale^{b,c} and Emmanuel Fromager^{a,*}

^aLaboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie, CNRS/Université de Strasbourg, Strasbourg, France; ^bSchool of Chemistry, University of Nottingham, University Park, Nottingham, United Kingdom; ^cDepartment of Chemistry, Centre for Theoretical and Computational Chemistry, University of Oslo, Blindern, Oslo, Norway

(Received 12 February 2013; final version received 5 March 2013)

We present a graphical analysis of the adiabatic connections underlying double-hybrid density-functional methods that employ second-order perturbation theory. Approximate adiabatic connection formulae relevant to the construction of these functionals are derived and compared directly with those calculated using accurate *ab initio* methods. The discontinuous nature of the approximate adiabatic integrands is emphasised, the discontinuities occurring at interaction strengths which mark the transitions between regions that are: (i) described predominantly by second-order perturbation theory; (ii) described by a mixture of density-functional and second-order perturbation theory contributions; and (iii) described purely by density-functional theory. Numerical examples are presented for a selection of small molecular systems and van der Waals dimers. The impacts of commonly used approximations in each of the three sections of the adiabatic connection are discussed along with possible routes for the development of improved double-hybrid methodologies.

Keywords: density-functional theory; perturbation theory; hybrid functionals; adiabatic connection; correlation energy

1. Introduction

Hybrid density-functional methodologies are now amongst the most commonly applied methods in quantum chemistry. The idea to hybridise density-functional theory (DFT) with wavefunction-based approaches can be traced back to the work of Becke [1,2]. Motivated by the adiabatic connection (AC) formalism [3–7], Becke suggested that the introduction of a fraction of orbital-dependent exchange could be beneficial and deliver improved performance over standard generalised gradient approximation (GGA) functionals. Becke initially constructed a half-and-half functional containing 50% orbital-dependent exchange and 50% of a density-functional approximation to exchange based on a simple linear model of the AC. Although the performance of this initial model was disappointing, subsequent empirical optimisation of the weight of orbital-dependent exchange based on thermochemical performance showed that a weight in the range 20%–30% delivered improved results over standard methods. Later, a number of theoretical rationales for weights of orbital-dependent exchange in this range have been put forward [8,9]; however, as recently noted by Cortona [10] and utilised by Guido *et al.* [11], similar arguments can be made for a number of different values.

The widespread adoption of exchange-based hybrid functionals for molecular applications can be understood from their improved performance in applications such

as thermochemistry and the determination of equilibrium molecular structures. Perhaps more crucially, the extra computational effort associated with the evaluation of the orbital-dependent exchange is sufficiently modest so as not to hinder the application of hybrid approaches to a wide variety of chemical problems. Nonetheless, the introduction of orbital-dependent exchange is not a panacea for all issues associated with standard GGA functionals. For many properties, or for molecules at geometries away from their equilibrium structure, the inclusion of orbital-dependent exchange may be detrimental. For a simple example of the H₂ molecule, see Ref. [12]. Furthermore, it is well known that error cancellations play a crucial role when combining GGA exchange and correlation components [13] and the combination of 100% orbital-dependent exchange with typical GGA correlation functionals is therefore ineffective. The construction of optimal hybrid exchange-based methods requires a tradeoff between improving the description of the exchange component whilst maintaining a reasonable description of correlation effects.

A natural extension of hybrid approaches is to consider the hybridisation of the correlation energy in addition to the exchange energy component, resulting in so-called double hybrids. In recent years, a number of empirical approaches which consider the post-self-consistent field addition of second-order perturbation theory (PT2) terms have been developed [14–22], perhaps the most

*Corresponding author. Email: fromager@unistra.fr

well known of which is the two-parameter perturbative second-order Becke–Lee–Yang–Parr (B2-PLYP) functional of Grimme [14]. More rigorous routes to combine the DFT and PT2 approaches have followed the suggestion by Savin [23] to employ long-range-only wavefunction approaches in tandem with specially designed short-range density functionals. From a density functional point of view, this approach can be justified by use of a generalised AC as shown by Yang [24]. In this manner, implementations have been constructed which combine most of the models of quantum chemistry with DFT, including configuration-interaction (CI) theory [25,26], Møller–Plesset (MP) perturbation theory [27], coupled-cluster theory [28], multi-configurational self-consistent field theory [29,30] and N-electron valence state perturbation theory [31].

The advantage of range-separated approaches is that the division of labour between the wave function and density-functional methods can to some extent be controlled by the manner in which the two-electron integrals are modified, typically by using an error-function attenuation [32,33]. This has been shown, for example, to be effective in the treatment of dispersion interactions [27,34]. The disadvantage of such an approach is the need to develop specialised complementary density functionals, although this task has been undertaken at the local density approximation (LDA) [23,35], GGA [28,36,37] and meta-GGA [38] levels.

Recently, Sharkas *et al.* [39] have used a similar approach to consider the standard linear AC to hybridise DFT with PT2 for functionals in which the fraction a_c of MP2 correlation energy equals the square of the fraction a_x of Hartree–Fock (HF) exchange. Fromager [40] has recently extended this approach to incorporate more flexible two-parameter double-hybrid energy expressions that satisfy the inequality $a_c \leq a_x^2$. Commonly used empirically optimised double-hybrid methods satisfy this inequality but do not in general have values of a_c exactly equal to a_x^2 . This approach allows the construction and analysis of energy expressions, similar to those used in empirical double-hybrid approaches, on a more sound theoretical footing. In addition, insights into the relative values of the exchange and correlation weights may be obtained and give a rationale for the values typically obtained by empirical optimisation [40]. One key advantage of considering a linear AC, in place of a generalised path, is that the complementary density functionals required may be readily derived by the application of uniform coordinate scaling relations to existing standard functionals [41–45] (see Refs. [39,46] for examples of methodologies utilising this idea).

Whilst the (generalised) AC provides a legitimisation for combining density-functional and wavefunction methodologies the efficacy of such approaches can only be measured by careful benchmarking. Given the plethora of possible combinations of density-functional and wavefunction components, and the associated opportunities for

error cancellations, assessment of double-hybrid forms is certainly non-trivial. Since each double-hybrid functional expression may be thought of as a model for the AC then, in this work, we take an alternative approach and investigate the quality of the underlying AC integrands. Recently, it has become possible to calculate the ACs for atomic and molecular systems using accurate *ab initio* methodologies [47–52]. Here we will employ the method outlined in Refs. [49–52], which utilises Lieb’s definition of the universal density functional [53], to generate benchmark AC integrands for comparison with those generated by two-parameter double-hybrid approaches.

In this work, we analyse the linear AC integrands relevant to double-hybrid methodologies. We commence in Section 2 by introducing the theory of the linear AC. In particular, we consider the novel division of the linear AC into segments and their description using density-functional perturbation theory, which is directly relevant to double-hybrid approaches. In Section 3, we introduce the approximations necessary to practically compute these AC integrands. First, we give a brief overview of the method to determine these quantities using *ab initio* techniques, which serve as a benchmark in this work. This is followed by a description of the route used to calculate the AC integrands relevant to the λ_1 -B2-PLYP type functionals introduced in Ref. [40]. The relationship between these two-parameter double-hybrid ACs and the standard B2-PLYP method is then discussed in this context. In Section 4, we present the calculated ACs for a number of small molecules and van der Waals dimers using these approaches. The results highlight the challenges faced in constructing double-hybrid functionals and the insights provided by our approach are outlined. In Section 5, we make some concluding remarks and discuss prospects for future work in light of our findings.

2. Theory

In this section, we introduce the linear AC and discuss how it may be partitioned into a number of segments. This partitioning of the adiabatic integrand enables the consideration of approaches in which density-functional- and wavefunction-based approaches for describing the integrand can be mixed. The segmented integrand is then expanded through second order in density-functional perturbation theory, providing a rigorous framework for one- and two-parameter double hybrids.

2.1. The linear adiabatic connection

Let us consider a physical density n , which is associated with the ground-state wavefunction, Ψ , for the Schrödinger equation

$$(\hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1)$$

where $\hat{V} = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r})$ is the corresponding local potential operator, $\hat{T}$ is the kinetic energy operator and $\hat{W}_{ee}$ is the two-electron repulsion operator. It is well known that formally exact expressions for the exchange and correlation energies associated with this density can be obtained when considering a fixed-density linear AC [3–7] between the non-interacting Kohn–Sham (KS) system and the fully interacting physical system described by Equation (1).

Introducing a parameter λ to modulate the strength of the electronic interactions, we may write the auxiliary partially interacting Schrödinger equation

$$(\hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} + \hat{V}^\lambda) |\Psi^\lambda\rangle = \mathcal{E}^\lambda |\Psi^\lambda\rangle, \quad (2)$$

where the local potential operator $\hat{V}^\lambda = \int d\mathbf{r} v^\lambda(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r})$ is constructed such that the density constraint

$$n_{\Psi^\lambda}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}), \quad 0 \leq \lambda \leq 1, \quad (3)$$

is fulfilled. In the $\lambda = 1$ limit, $v^\lambda(\mathbf{r})$ and Ψ^λ should therefore reduce to the physical $v(\mathbf{r})$ and Ψ , respectively. On the other hand, for $\lambda = 0$, the KS potential and determinant Φ^{KS} are recovered. Using the Hellmann–Feynman theorem

$$\frac{d\mathcal{E}^\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi^\lambda | \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle + \int d\mathbf{r} \frac{\partial v^\lambda}{\partial \lambda}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \quad (4)$$

the ground-state energy of the physical system, described by Equation (1), may be expressed as an integral over the interaction strength in the interval $[0, 1]$:

$$\begin{aligned} E &= \int_0^1 \frac{d\mathcal{E}^\nu}{d\nu} d\nu + \mathcal{E}^0 \\ &= \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{T} + \hat{V} | \Phi^{\text{KS}} \rangle + E_{\text{H}}[n] + \int_0^1 \mathcal{W}_{\text{xc}}^\nu[n] d\nu, \end{aligned} \quad (5)$$

where $E_{\text{H}}[n] = 1/2 \iint n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) / r_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ is the Hartree energy. The exchange–correlation integrand $\mathcal{W}_{\text{xc}}^\nu[n]$ can be further decomposed into exchange and correlation contributions as follows:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{\text{xc}}^\nu[n] &= \mathcal{W}_{\text{x}}^\nu[n] + \mathcal{W}_{\text{c}}^\nu[n], \\ \mathcal{W}_{\text{x}}^\nu[n] &= \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{W}_{ee} | \Phi^{\text{KS}} \rangle - E_{\text{H}}[n] = E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\Phi^{\text{KS}}], \\ \mathcal{W}_{\text{c}}^\nu[n] &= \langle \Psi^\nu | \hat{W}_{ee} | \Psi^\nu \rangle - \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{W}_{ee} | \Phi^{\text{KS}} \rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

where $E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\Phi^{\text{KS}}]$ denotes the HF exchange energy expression calculated for the KS determinant.

The expressions of Equation (6), whilst implicit functionals of the density, n , are expressed as explicit functionals of the partially interacting and non-interacting wavefunctions, Ψ^ν and Φ^{KS} , respectively. Since in this work we wish to distinguish clearly between density-functional- and

wavefunction-based expressions for the exchange and correlation integrands, we introduce the following notation for the exchange–correlation integrand in terms of explicit density functionals:

$$\mathcal{W}_{\text{xc}}^\nu[n] = E_{\text{x}}[n] + \Delta_{\text{c}}^\nu[n], \quad (7)$$

where $E_{\text{x}}[n]$ is the exact KS exchange density functional with a value equal to $E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\Phi^{\text{KS}}]$ in Equation (6). The correlation contribution to the integrand as an explicit density functional may be determined by considering the correlation energy of the partially interacting system,

$$E_{\text{c}}^\lambda[n] = \int_0^\lambda \mathcal{W}_{\text{c}}^\nu[n] d\nu, \quad (8)$$

which can be expressed in terms of the usual correlation density functional ($\lambda = 1$ limit) by means of a uniform coordinate scaling in the density

$$\begin{aligned} E_{\text{c}}^\lambda[n] &= \lambda^2 E_{\text{c}}[n_{1/\lambda}], \\ n_{1/\lambda}(\mathbf{r}) &= (1/\lambda)^3 n(\mathbf{r}/\lambda). \end{aligned} \quad (9)$$

Differentiating this expression according to Equation (8) gives the well-known result [41–44],

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{c}}^\nu[n] &= \mathcal{W}_{\text{c}}^\nu[n] = \frac{\partial E_{\text{c}}^\nu[n]}{\partial \nu} \\ &= 2\nu E_{\text{c}}[n_{1/\nu}] + \nu^2 \frac{\partial E_{\text{c}}[n_{1/\nu}]}{\partial \nu} \end{aligned} \quad (10)$$

for the correlation integrand as an explicit density functional. Again we note that although $\Delta_{\text{c}}^\nu[n]$ and $\mathcal{W}_{\text{c}}^\nu[n]$ are formally equivalent, we use different notations to emphasise how these quantities are determined. This notational distinction will be helpful in further discussing the segmentation of the adiabatic integrand and the description of these segments by different theories.

2.2. Interaction-strength-dependent energy expressions

The KS energy expression in Equation (5) was obtained when connecting, by integration, the physical system to the non-interacting one. Other decompositions of the energy can be derived when integrating the AC from a given value λ of the interaction strength to 1. This leads to the following ground-state energy expression:

$$\begin{aligned} E &= \int_\lambda^1 \frac{d\mathcal{E}^\nu}{d\nu} d\nu + \mathcal{E}^\lambda \\ &= \langle \Psi^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} + \hat{V} | \Psi^\lambda \rangle + \bar{E}_{\text{Hxc}}^\lambda[n], \end{aligned} \quad (11)$$

where the complementary λ -dependent Hartree exchange–correlation (Hxc) density-functional energy equals, according to Equations (4), (6), (7) and (10),

$$\begin{aligned}\bar{E}_{\text{Hxc}}^\lambda[n] &= \int_\lambda^1 \langle \Psi^\nu | \hat{W}_{\text{ec}} | \Psi^\nu \rangle d\nu \\ &= \int_0^1 \langle \Psi^\nu | \hat{W}_{\text{ec}} | \Psi^\nu \rangle d\nu - \int_0^\lambda \langle \Psi^\nu | \hat{W}_{\text{ec}} | \Psi^\nu \rangle d\nu \\ &= (1 - \lambda)E_{\text{Hx}}[n] + E_{\text{c}}[n] - E_{\text{c}}^\lambda[n],\end{aligned}\quad (12)$$

with $E_{\text{Hx}}[n] = E_{\text{H}}[n] + E_{\text{x}}[n]$. For a given interaction strength λ , the partially interacting wavefunction Ψ^λ can be obtained variationally as follows:

$$\begin{aligned}\Psi^\lambda &\leftarrow \min_{\Psi} \{ \langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{\text{ec}} + \hat{V} | \Psi \rangle + \bar{E}_{\text{Hxc}}^\lambda[n_{\Psi}] \} \\ &= E^\lambda,\end{aligned}\quad (13)$$

where, in the exact theory, the minimum corresponds to the ground-state energy $E^\lambda = E$ for all λ values. As shown by Sharkas *et al.* [39,54], the one-parameter energy expression in Equation (13) can be used for developing rigorous models that combine wavefunction and density-functional descriptions. In order to rationalise two-parameter double-hybrid density functionals, Fromager [40] introduced the following energy expression where two interaction strengths λ_1 and λ_2 with $0 \leq \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq 1$ are considered:

$$\begin{aligned}E^{\lambda_1, \lambda_2} &= E^{\lambda_1} + (\lambda_2 - \lambda_1) \\ &\quad \times \left(\langle \Psi^{\lambda_1} | \hat{W}_{\text{ec}} | \Psi^{\lambda_1} \rangle - E_{\text{Hx}}[n_{\Psi^{\lambda_1}}] - \Delta_{\text{c}}^{\lambda_1}[n_{\Psi^{\lambda_1}}] \right) \\ &= \langle \Psi^{\lambda_1} | \hat{T} + \lambda_2 \hat{W}_{\text{ec}} + \hat{V} | \Psi^{\lambda_1} \rangle + \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1, \lambda_2}[n_{\Psi^{\lambda_1}}],\end{aligned}\quad (14)$$

where the complementary density-functional contribution equals

$$\begin{aligned}\bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1, \lambda_2}[n] &= \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1}[n] + (\lambda_1 - \lambda_2) (E_{\text{Hx}}[n] + \Delta_{\text{c}}^{\lambda_1}[n]) \\ &= (1 - \lambda_2)E_{\text{Hx}}[n] + E_{\text{c}}[n] - E_{\text{c}}^{\lambda_1}[n] \\ &\quad + (\lambda_1 - \lambda_2)\Delta_{\text{c}}^{\lambda_1}[n].\end{aligned}\quad (15)$$

In the exact theory, according to Equations (3), (6) and (7), the ground-state energy $E = E^{\lambda_1, \lambda_2}$ is obtained for all λ_1 and λ_2 values. As readily seen from Equation (14), in the particular case $\lambda_1 = \lambda_2$, the one-parameter energy expression of Sharkas *et al.* [39] is recovered. In the rest of this work, we propose a combined wavefunction/density-functional description of the AC that underlies the two-parameter energy expression in Equation (14).

2.3. Segmentation of the adiabatic integrand

Practical routes to determine the AC integrands usually proceed either by determining wavefunctions that fulfil the density constraint in Equation (3) and then evaluating the expressions in Equation (6) or by evaluating the expressions of Equations (7) and (10) using an approximate exchange–correlation functional. The former route can be used to provide *ab initio* estimates of the AC integrand, whilst the latter is appropriate to provide estimates corresponding to purely-density-functional approaches.

Since the two-parameter double hybrids examined in this work involve both wavefunction and density-functional contributions, we examine a segmentation of the linear AC to combine both approaches. To achieve this we first extract the exact exchange energy from the energy expression in Equation (14) when considering all deviations of the partially interacting wavefunction Ψ^{λ_1} from the KS determinant Φ^{KS} as a correlation effect. We thus obtain, according to Equation (15), an exact exchange integrand expression

$$\lambda_2 E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\Phi^{\text{KS}}] + (1 - \lambda_2)E_{\text{x}}[n] = \int_0^1 \mathcal{W}_{\text{x}}^\nu[n] d\nu, \quad (16)$$

which is segmented in two parts,

$$\mathcal{W}_{\text{x}}^\nu[n] = E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\Phi^{\text{KS}}] \times \mathcal{I}_{[0, \lambda_2]}(\nu) + E_{\text{x}}[n] \times \mathcal{I}_{[\lambda_2, 1]}(\nu), \quad (17)$$

where the indicator function is defined as follows:

$$\mathcal{I}_{\mathcal{A}}(\nu) = \begin{cases} 1 & \nu \in \mathcal{A} \\ 0 & \nu \notin \mathcal{A} \end{cases}. \quad (18)$$

The segmentation of the correlation integrand is then obtained when connecting the exact two-parameter ground-state energy decomposition in Equation (14) to the KS energy expression ($\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ limit) as follows:

$$\begin{aligned}E &= E^{\lambda_1, \lambda_2} \\ &= E^{0,0} + \int_0^{\lambda_1} \frac{dE^{\nu, \nu}}{d\nu} d\nu + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{dE^{\lambda_1, \nu}}{d\nu} d\nu \\ &= E^0 + \int_0^{\lambda_1} \frac{dE^\nu}{d\nu} d\nu + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{dE^{\lambda_1, \nu}}{d\nu} d\nu,\end{aligned}\quad (19)$$

where, according to Equations (5), (7) and (13),

$$\begin{aligned}E^0 &= \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{T} + \hat{V} | \Phi^{\text{KS}} \rangle + E_{\text{H}}[n] \\ &\quad + \int_0^1 (E_{\text{x}}[n] + \Delta_{\text{c}}^\nu[n]) d\nu.\end{aligned}\quad (20)$$

Using Equations (10), (12) and (13), the second term on the right-hand side of Equation (19) can be expressed,

according to the Hellmann–Feynman theorem, as

$$\begin{aligned}\frac{dE^\lambda}{d\lambda} &= \langle \Psi^\lambda | \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle + \frac{\partial \bar{E}_{\text{Hxc}}^\lambda}{\partial \lambda} [n_{\Psi^\lambda}] \\ &= \langle \Psi^\lambda | \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle - E_{\text{Hx}}[n_{\Psi^\lambda}] - \Delta_c^\lambda [n_{\Psi^\lambda}], \quad (21)\end{aligned}$$

and, according to Equation (14), the third term equals

$$\frac{dE^{\lambda_1, \nu}}{d\nu} = \langle \Psi^{\lambda_1} | \hat{W}_{ee} | \Psi^{\lambda_1} \rangle - E_{\text{Hx}}[n_{\Psi^{\lambda_1}}] - \Delta_c^{\lambda_1} [n_{\Psi^{\lambda_1}}]. \quad (22)$$

When combining Equations (19), (20), (21) and (22), we finally deduce from Equation (17) an expression for the exact correlation integrand which is segmented into three parts,

$$\begin{aligned}\mathcal{W}_c^\nu[n] &= (E_x[n] - E_x^{\text{HF}}[\Phi^{\text{KS}}] + \Delta_c^\nu[n] - \Delta_c^\nu[n_{\Psi^\nu}] \\ &\quad + \langle \Psi^\nu | \hat{W}_{ee} | \Psi^\nu \rangle - E_{\text{Hx}}[n_{\Psi^\nu}]) \times \mathcal{I}_{[0, \lambda_1[}(\nu) \\ &\quad + (E_x[n] - E_x^{\text{HF}}[\Phi^{\text{KS}}] + \Delta_c^\nu[n] - \Delta_c^{\lambda_1}[n_{\Psi^{\lambda_1}}] \\ &\quad + \langle \Psi^{\lambda_1} | \hat{W}_{ee} | \Psi^{\lambda_1} \rangle - E_{\text{Hx}}[n_{\Psi^{\lambda_1}}]) \times \mathcal{I}_{[\lambda_1, \lambda_2[}(\nu) \\ &\quad + \Delta_c^\nu[n] \times \mathcal{I}_{[\lambda_2, 1]}(\nu).\end{aligned} \quad (23)$$

As long as the AC is exact, meaning that the density constraint is fulfilled, the expressions for the correlation integrand in Equations (6), (10) and (23) are equivalent. The advantage of not simplifying Equation (23) further in the first and second segments, $[0, \lambda_1[$ and $[\lambda_1, \lambda_2[$, respectively, lies in the fact that approximate descriptions of the AC involving both wavefunctions and density functionals can then be formulated and calculated easily by relaxing the density constraint. Note that the first segment of the correlation AC in the interval $[0, \lambda_1[$ has been constructed from the pure density-functional exchange–correlation expression in Equation (7), where (i) the HF exchange based on the KS determinant has been substituted for the exchange density-functional energy according to Equation (17) and (ii) the correlation density-functional integrand $\Delta_c^\nu[n]$ is removed by subtracting $\Delta_c^\nu[n_{\Psi^\nu}]$ based on the wavefunction density and then replacing by $\langle \Psi^\nu | \hat{W}_{ee} | \Psi^\nu \rangle - E_{\text{Hxc}}[n_{\Psi^\nu}]$. Even when the density constraint is relaxed, the latter term is the dominant contribution to the correlation integrand in this segment and is purely wavefunction-dependent. In this respect, the first segment is predominantly a wavefunction one. In the second segment for the interval $[\lambda_1, \lambda_2[$, the correlation integrand varies as $\Delta_c^\nu[n]$. The additional wavefunction terms simply ensure a continuous transition from the first to the second segment, which can be referred to as the hybrid wavefunction/density-functional segment. The final segment $[\lambda_2, 1]$ is described within DFT.

2.4. Density functional perturbation theory

A perturbation expansion of the exact ground-state energy expressed in Equation (14) can be obtained when solving Equation (13) within MP perturbation theory [39,40]. By analogy to the HF approximation, the zeroth-order wavefunction Φ^{λ_1} is obtained when restricting the minimisation in Equation (13) to single-determinant wavefunctions Φ :

$$\Phi^{\lambda_1} \leftarrow \min_{\Phi} \{ \langle \Phi | \hat{T} + \lambda_1 \hat{W}_{ee} + \hat{V} | \Phi \rangle + \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1} [n_{\Phi}] \}. \quad (24)$$

Let us introduce a perturbation strength α and the auxiliary energy

$$\begin{aligned}E^{\alpha, \lambda_1, \lambda_2} &= E^{\alpha, \lambda_1} - \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1} [n_{\Psi^{\alpha, \lambda_1}}] \\ &\quad + \alpha (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{\langle \Psi^{\alpha, \lambda_1} | \hat{W}_{ee} | \Psi^{\alpha, \lambda_1} \rangle}{\langle \Psi^{\alpha, \lambda_1} | \Psi^{\alpha, \lambda_1} \rangle} \\ &\quad + \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1, \lambda_2} [n_{\Psi^{\alpha, \lambda_1}}],\end{aligned} \quad (25)$$

with

$$\begin{aligned}\Psi^{\alpha, \lambda_1} &\leftarrow \min_{\Psi} \{ \langle \Psi | \hat{T} + \lambda_1 \hat{U}_{\text{HF}}[\Phi^{\lambda_1}] + \alpha \lambda_1 \hat{\mathcal{V}}^{\lambda_1} \\ &\quad + \hat{V} | \Psi \rangle + \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1} [n_{\Psi}] \} = E^{\alpha, \lambda_1},\end{aligned} \quad (26)$$

where $\hat{U}_{\text{HF}}[\Phi^{\lambda_1}]$ is the HF potential operator calculated with Φ^{λ_1} , and the perturbation operator

$$\lambda_1 \hat{\mathcal{V}}^{\lambda_1} = \lambda_1 (\hat{W}_{ee} - \hat{U}_{\text{HF}}[\Phi^{\lambda_1}]) \quad (27)$$

is the scaled fluctuation potential [39]. It is clear, from Equations (24) and (26), that in the $\alpha = 0$ limit, Ψ^{α, λ_1} reduces to Φ^{λ_1} , while, according to Equations (13), (14), (15) and (25), the auxiliary energy becomes, for $\alpha = 1$, the exact ground-state energy since E^{α, λ_1} and Ψ^{α, λ_1} reduce to E^{λ_1} and Ψ^{λ_1} , respectively. We note that the perturbation theory presented in this work differs from the one of Sharkas *et al.* [39] by the auxiliary energy which, in their approach, reduces to E^{α, λ_1} . Its perturbation expansion through second order

$$E^{\alpha, \lambda_1} = E^{(0)\lambda_1} + \alpha E^{(1)\lambda_1} + \alpha^2 \lambda_1^2 E_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1} + \mathcal{O}(\alpha^3), \quad (28)$$

where

$$\begin{aligned}E^{(0)\lambda_1} + E^{(1)\lambda_1} &= \langle \Phi^{\lambda_1} | \hat{T} + \lambda_1 \hat{W}_{ee} + \hat{V} | \Phi^{\lambda_1} \rangle \\ &\quad + \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1} [n_{\Phi^{\lambda_1}}]\end{aligned} \quad (29)$$

will be used in the following. The perturbation expansion of the wavefunction, which is deduced from Equation (26), is, however, the same. The derivation presented here complements the work of Fromager [40], where perturbation

theory was formulated in terms of an optimised effective potential instead of a density-functional one. Finally, note the normalisation factor in front of the two-electron interaction expectation value in Equation (25), which must be introduced since the intermediate normalisation condition

$$\langle \Phi^{\lambda_1} | \Psi^{\alpha, \lambda_1} \rangle = 1, \quad 0 \leq \alpha \leq 1, \quad (30)$$

will be used. It has been shown [55–57] that, in this case, the wavefunction can be expanded through second order as follows:

$$|\Psi^{\alpha, \lambda_1}\rangle = |\Phi^{\lambda_1}\rangle + \alpha \lambda_1 |\Psi_{\text{MP}}^{(1)\lambda_1}\rangle + \alpha^2 |\Psi^{(2)\lambda_1}\rangle + \mathcal{O}(\alpha^3), \quad (31)$$

where $\Psi_{\text{MP}}^{(1)\lambda_1}$ is the analogue of the usual MP1 wavefunction correction. According to the Brillouin theorem, the density remains unchanged through first order, leading to the following Taylor expansion, through second order, for the density:

$$n_{\Psi^{\alpha, \lambda_1}}(\mathbf{r}) = n_{\Phi^{\lambda_1}}(\mathbf{r}) + \alpha^2 \delta n^{(2)\lambda_1}(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\alpha^3), \quad (32)$$

so that self-consistency effects in Equation (26) do not contribute to the wavefunction through first order [55]. Non-zero contributions actually appear through second order in the wavefunction [57]. From the wavefunction perturbation expansion in Equation (31) and the intermediate normalisation condition, we obtain the orthogonality condition $\langle \Phi^{\lambda_1} | \Psi_{\text{MP}}^{(1)\lambda_1} \rangle = 0$ and, as a result, the following Taylor expansion:

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Psi^{\alpha, \lambda_1} | \hat{W}_{\text{ee}} | \Psi^{\alpha, \lambda_1} \rangle}{\langle \Psi^{\alpha, \lambda_1} | \Psi^{\alpha, \lambda_1} \rangle} &= \langle \Phi^{\lambda_1} | \hat{W}_{\text{ee}} | \Phi^{\lambda_1} \rangle \\ &+ 2\alpha \lambda_1 \langle \Phi^{\lambda_1} | \hat{W}_{\text{ee}} | \Psi_{\text{MP}}^{(1)\lambda_1} \rangle + \mathcal{O}(\alpha^2), \end{aligned} \quad (33)$$

where, according to Equation (27), the first-order contribution can be rewritten as

$$\begin{aligned} \langle \Phi^{\lambda_1} | \hat{W}_{\text{ee}} | \Psi_{\text{MP}}^{(1)\lambda_1} \rangle &= \langle \Phi^{\lambda_1} | \hat{\mathcal{V}}^{\lambda_1} | \Psi_{\text{MP}}^{(1)\lambda_1} \rangle \\ &= E_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1}, \end{aligned} \quad (34)$$

since $\Psi_{\text{MP}}^{(1)\lambda_1}$ contains double excitations only. In addition, according to Equation (32), the complementary density-functional Hxc energy difference can be expanded through second order as

$$\begin{aligned} (\bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1, \lambda_2} - \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1})[n_{\Psi^{\alpha, \lambda_1}}] &= (\bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1, \lambda_2} - \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1})[n_{\Phi^{\lambda_1}}] \\ &+ \alpha^2 \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1, \lambda_2}}{\delta n(\mathbf{r})} - \frac{\delta \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1}}{\delta n(\mathbf{r})} \right) [n_{\Phi^{\lambda_1}}] \delta n^{(2)\lambda_1}(\mathbf{r}) \\ &+ \mathcal{O}(\alpha^3). \end{aligned} \quad (35)$$

As a result, we finally obtain from Equations (25), (28), (33) and (35) the following Taylor expansion for the auxiliary energy:

$$E^{\alpha, \lambda_1, \lambda_2} = E^{(0)\lambda_1, \lambda_2} + \alpha E^{(1)\lambda_1, \lambda_2} + \alpha^2 E^{(2)\lambda_1, \lambda_2} + \mathcal{O}(\alpha^3), \quad (36)$$

where

$$\begin{aligned} E^{(0)\lambda_1, \lambda_2} &= E^{(0)\lambda_1} + (\bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1, \lambda_2} - \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1})[n_{\Phi^{\lambda_1}}], \\ E^{(1)\lambda_1, \lambda_2} &= E^{(1)\lambda_1} + (\lambda_2 - \lambda_1) \langle \Phi^{\lambda_1} | \hat{W}_{\text{ee}} | \Phi^{\lambda_1} \rangle, \\ E^{(2)\lambda_1, \lambda_2} &= \lambda_1^2 E_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1} + 2\lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1) E_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1} \\ &+ \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1, \lambda_2}}{\delta n(\mathbf{r})} - \frac{\delta \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1}}{\delta n(\mathbf{r})} \right) [n_{\Phi^{\lambda_1}}] \delta n^{(2)\lambda_1}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (37)$$

The exact perturbation expansion of the energy through second order is then obtained in the $\alpha = 1$ limit, which gives, according to Equation (29),

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi^{\lambda_1} | \hat{T} + \lambda_2 \hat{W}_{\text{ee}} + \hat{V} | \Phi^{\lambda_1} \rangle + \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1, \lambda_2} [n_{\Phi^{\lambda_1}}] \\ &+ (\lambda_1^2 + 2\lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1)) E_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1} \\ &+ \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1, \lambda_2}}{\delta n(\mathbf{r})} - \frac{\delta \bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1}}{\delta n(\mathbf{r})} \right) [n_{\Phi^{\lambda_1}}] \delta n^{(2)\lambda_1}(\mathbf{r}) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (38)$$

This energy expression is associated with the segmented correlation integrand in Equation (23) whose perturbation expansion through second order can be obtained, by analogy with Equation (19), when decomposing the auxiliary energy as follows:

$$\begin{aligned} E^{\alpha, \lambda_1, \lambda_2} &= E^{\alpha, 0, 0} + \int_0^{\lambda_1} \frac{dE^{\alpha, v, v}}{dv} dv + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{dE^{\alpha, \lambda_1, v}}{dv} dv \\ &= \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{T} + \hat{V} | \Phi^{\text{KS}} \rangle + E_{\text{H}}[n] + \int_0^1 \mathcal{W}_{\text{x}}^v[n] dv \\ &+ \int_0^1 \mathcal{W}_{\text{c}}^{\alpha, \lambda_1, \lambda_2, v} dv, \end{aligned} \quad (39)$$

where the exchange integrand is expressed as in Equation (17) and, in the $\alpha = 1$ limit, $\mathcal{W}_{\text{c}}^{\alpha, \lambda_1, \lambda_2, v}$ reduces to the exact correlation integrand $\mathcal{W}_{\text{c}}^v[n]$. In the particular case $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$, the exact KS energy expression $E^{\alpha, 0, 0} = E^0$ in Equation (20) is recovered. As shown in Appendix A, the additional terms on the right-hand side of Equation (39) (first line) introduce many-body perturbation theory corrections to the correlation integrand, in the first and second segments, which leads to the following perturbation

expansion when considering the $\alpha = 1$ limit:

$$\begin{aligned}
\mathcal{W}_c^v[n] = & (E_x[n] - E_x^{\text{HF}}[\Phi^{\text{KS}}] + \Delta_c^v[n] - \Delta_c^v[n_{\Phi^v}]) \\
& + \langle \Phi^v | \hat{W}_{\text{ee}} | \Phi^v \rangle + 2\nu E_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1} - E_{\text{Hx}}[n_{\Phi^v}] \Big) \\
& \times \mathcal{I}_{[0,\lambda_1]}(\nu) + \left(E_x[n] - E_x^{\text{HF}}[\Phi^{\text{KS}}] + \Delta_c^v[n] \right. \\
& - \Delta_c^{\lambda_1}[n_{\Phi^{\lambda_1}}] - \int \mathbf{dr} \delta \Delta_c^{\lambda_1} / \delta n(\mathbf{r}) [n_{\Phi^{\lambda_1}}] \delta n^{(2)\lambda_1}(\mathbf{r}) \\
& + \langle \Phi^{\lambda_1} | \hat{W}_{\text{ee}} | \Phi^{\lambda_1} \rangle + 2\lambda_1 E_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1} - E_{\text{Hx}}[n_{\Phi^{\lambda_1}}] \\
& \left. - \int \mathbf{dr} \delta E_{\text{Hx}} / \delta n(\mathbf{r}) [n_{\Phi^{\lambda_1}}] \delta n^{(2)\lambda_1}(\mathbf{r}) \right) \\
& \times \mathcal{I}_{[\lambda_1,\lambda_2]}(\nu) \\
& + \Delta_c^v[n] \times \mathcal{I}_{[\lambda_2,1]}(\nu) \\
& + \dots
\end{aligned} \tag{40}$$

Note that, in the first segment, the MP2 contribution has been linearised for convenience. Nevertheless, after integration, the exact MP2 correlation energy is recovered (see Equation (A4)). From the exact integrand expression in Equation (23) it is clear that, in both the first and second segments, the wavefunction has been expanded in MP perturbation theory through second order. The third segment, which is the pure DFT part, is not modified by the perturbation theory treatment.

Interestingly, the second-order correction to the density only appears in the second segment. This is due to the fact that, in the particular case $\lambda_1 = \lambda_2$ (that is, when the second segment disappears), the $2n + 1$ rule is fulfilled [56,58]. As a result, second-order corrections to the density (and therefore to the wavefunction) are absent from the second-order correction to the energy. In the general case, where $\lambda_1 \neq \lambda_2$, the second-order corrections to the density introduce a discontinuity at λ_1 in the correlation integrand. This would in principle disappear when expanding the integrand in the two first segments to infinite order, provided that the perturbation theory converges smoothly of course, which might not be the case in practice [57]. Finally, we stress that, in the first two segments, all quantities calculated with Φ^v ($\nu > 0$) correspond to correlation effects as defined in KS DFT. In other words, orbital relaxations which make Φ^v differ from Φ^{KS} contribute to the correlation energy, exactly like in second-order Görling–Levy perturbation theory [59].

3. Computing the AC

In this section, we introduce the methods used to calculate the AC integrands. The most accurate approach calculates the exchange and correlation integrands introduced in Section 2.1 by means of *ab initio* methods. The integrands calculated in this manner will be used to serve as a

benchmark for more approximate approaches. To analyse practical double-hybrid methods based on the λ_1 -B2-PLYP methods, introduced in Ref. [40], an approximate formulation of the second-order density-functional perturbation theory presented in Section 2.4 is considered. For comparison a similar approach is also applied to determine an AC for the conventional B2-PLYP functional.

3.1. *ab initio* estimates of the AC integrand

To calculate accurate *ab initio* estimates of the AC, we employ the methodology in Refs. [49–52]. Following Lieb [53], we write the auxiliary energy as

$$\mathcal{E}^\lambda[v] = \inf_n \left[F^\lambda[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})\mathbf{dr} \right], \tag{41}$$

which gives the ground-state energy for the auxiliary Hamiltonian

$$\hat{H}^\lambda[v] = \hat{T} + \lambda \hat{W}_{\text{ee}} + \int \mathbf{dr} v(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}). \tag{42}$$

The universal density functional $F^\lambda[n]$ can be expressed as a Legendre–Fenchel transform (convex conjugate) to the ground-state auxiliary energy $\mathcal{E}^\lambda[v]$,

$$F^\lambda[n] = \sup_v \left[\mathcal{E}^\lambda[v] - \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})\mathbf{dr} \right], \tag{43}$$

where the maximisation is over a complete vector space of potentials. See Refs. [60–62] for reviews of this approach to DFT. In the present work, we employ *ab initio* approaches to calculate $\mathcal{E}^\lambda[v]$ accurately and hence determine the functional $F^\lambda[n]$ accurately. We note that even for approximate theories in finite basis sets where $\mathcal{E}^\lambda[v]$ may not be guaranteed to be concave in v , the functional of Equation (43) may still be constructed in a well-defined manner, being conjugate to the concave envelope of $\mathcal{E}^\lambda[v]$ at a given level of theory, which is denoted by $\bar{\mathcal{E}}^\lambda[v]$. The concave envelope provides an upper bound, $\bar{\mathcal{E}}^\lambda[v] \geq \mathcal{E}^\lambda[v]$, with equality when $\mathcal{E}^\lambda[v]$ is concave in v . In the limit of a full-configuration-interaction (FCI) treatment of correlation and a complete one-electron basis set, the exact universal density functional is recovered.

For practical calculations, we employ the algorithm proposed in Ref. [49] and implemented in Refs. [50–52] for arbitrary interaction strengths. The key aspect of this approach is to introduce an expansion of the potential

$$v_{\mathbf{b}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + (1 - \lambda)v_{\text{ref}}(\mathbf{r}) + \sum_t b_t g_t(\mathbf{r}), \tag{44}$$

which allows for the use of analytic derivatives in quasi-Newton approaches to perform the optimisation of

Equation (43) and determine the potential expansion coefficients $\{b_i\}$. This opens up the possibility to perform calculations on molecular systems to complement earlier approaches applicable to atomic species [47,48]. Here we use the second-order optimisation scheme detailed in Ref. [49] with a truncated singular value cut-off of 10^{-6} on the Hessian and a gradient norm tolerance of 10^{-6} . The Fermi–Amaldi potential is employed for v_{ref} and we use the same basis set $\{g_i\}$ for the potential expansion as is used for the molecular orbitals. To determine the densities n , we use the Lagrangian method of Helgaker and Jørgensen [63–66], where required, to calculate the relaxed density matrices. For the H_2 molecule, we perform calculations at the FCI level to determine $\mathcal{E}^\lambda[v]$, n and $F^\lambda[n]$. For all other species considered in this work, we employ the coupled-cluster singles, doubles and perturbative triples [CCSD(T)] [67] method with all electrons correlated. All calculations are performed with a modified version of the DALTON2011 program [68].

To make the link to the AC, we note that the Lieb functional of Equation (43) is equivalent to the Levy–Lieb constrained search functional for canonical ensembles [53]

$$F^\lambda[n] = \min_{\hat{\gamma} \rightarrow n} \text{Tr} \hat{H}^\lambda[0] \hat{\gamma} = \text{Tr} \hat{H}^\lambda[0] \hat{\gamma}^{\lambda,n}, \quad (45)$$

where the minimisation is over all density matrices with density n and $\gamma^{\lambda,n}$ is the minimising density matrix. The interacting functional $F^\lambda[n]$ can be related to the non-interacting functional via

$$F^\lambda[n] = F^0[n] + \int_0^\lambda \frac{dF^\nu[n]}{d\nu} d\nu. \quad (46)$$

Identifying $F^0[n]$ with $T_s[n]$, evaluating $\frac{d}{d\nu} F^\nu[n]$ by differentiating Equation (45) and employing the Hellmann–Feynman theorem, we obtain the usual AC expression

$$F^\lambda[n] = T_s[n] + \int_0^\lambda \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^\nu[n] d\nu, \quad (47)$$

where the AC integrand can be decomposed into

$$\int_0^\lambda \mathcal{W}_{\text{Hxc}}^\nu[n] d\nu = \lambda E_{\text{H}}[n] + \lambda E_{\text{x}}[n] + E_{\text{c}}^\lambda[n], \quad (48)$$

where $E_{\text{H}}[n]$ is the classical Coulomb energy. The exchange energy component is given by

$$E_{\text{x}}[n] = \text{Tr} \hat{W}_{\text{ee}} \hat{\gamma}^{0,n} - E_{\text{H}}[n], \quad (49)$$

and the correlation energy of Equation (8) can be calculated using the correlation integrand

$$\mathcal{W}_{\text{c}}^\nu[n] = \text{Tr} \hat{W}_{\text{ee}} (\hat{\gamma}^{\nu,n} - \hat{\gamma}^{0,n}). \quad (50)$$

Each of the energy components and their corresponding AC integrands can be calculated at each interaction strength following the optimisation of Equation (43), thereby mapping out the AC.

3.2. λ_1 -B2-PLYP double-hybrid integrand

We consider in this section an approximate formulation of the density-functional perturbation theory derived in Section 2.4 where (i) the energy expansion is truncated at second order; (ii) Becke exchange and LYP correlation density functionals are used; (iii) density scaling in the LYP correlation functional is neglected; and (iv) second-order corrections to the density are neglected. The λ_1 -B2-PLYP energy [40] is thus recovered from Equation (38),

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{\lambda_1, \lambda_2} = & \langle \tilde{\Phi}^{\lambda_1} | \hat{T} + \hat{V} | \tilde{\Phi}^{\lambda_1} \rangle + E_{\text{H}}[n_{\tilde{\Phi}^{\lambda_1}}] + \lambda_2 E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\tilde{\Phi}^{\lambda_1}] \\ & + (1 - \lambda_2) E_{\text{x}}^{\text{B}}[n_{\tilde{\Phi}^{\lambda_1}}] + (1 - \lambda_1 (2\lambda_2 - \lambda_1)) \\ & \times E_{\text{c}}^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^{\lambda_1}}] \\ & + \lambda_1 (2\lambda_2 - \lambda_1) \tilde{E}_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1}, \end{aligned} \quad (51)$$

where, according to Equation (24), the orbitals are computed as follows:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}^{\lambda_1} \leftarrow \min_{\Phi} \{ & \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V} | \Phi \rangle + E_{\text{H}}[n_{\Phi}] + \lambda_1 E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\Phi] \\ & + (1 - \lambda_1) E_{\text{x}}^{\text{B}}[n_{\Phi}] + (1 - \lambda_1^2) \\ & \times E_{\text{c}}^{\text{LYP}}[n_{\Phi}] \}. \end{aligned} \quad (52)$$

The λ_1 -B2-PLYP energy expression is formally identical to the conventional B2-PLYP one. The fractions of HF exchange a_{x} and MP2 correlation energy a_{c} can be identified as

$$\begin{aligned} a_{\text{x}} = \lambda_2 & \quad \longleftrightarrow \quad \lambda_1 = a_{\text{x}} - \sqrt{a_{\text{x}}^2 - a_{\text{c}}} \\ a_{\text{c}} = \lambda_1 (2\lambda_2 - \lambda_1) & \quad \lambda_2 = a_{\text{x}} \end{aligned} \quad (53)$$

as long as the condition $a_{\text{c}} \leq a_{\text{x}}^2$ is fulfilled, which is usually the case in conventional one- and two-parameter double hybrids [40]. In the spirit of Equation (39), the λ_1 -B2-PLYP energy can be rewritten in terms of an exchange–correlation integrand,

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{\lambda_1, \lambda_2} = & \tilde{E}^{0,0} + \int_0^{\lambda_1} \frac{d\tilde{E}^{\nu, \nu}}{d\nu} d\nu + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{d\tilde{E}^{\lambda_1, \nu}}{d\nu} d\nu \\ = & \langle \tilde{\Phi}^0 | \hat{T} + \hat{V} | \tilde{\Phi}^0 \rangle + E_{\text{H}}[n_{\tilde{\Phi}^0}] + \int_0^1 \mathcal{W}_{\text{xc}}^{\lambda_1, \lambda_2, \nu} d\nu, \end{aligned} \quad (54)$$

where the KS-BLYP density $n_{\tilde{\Phi}^0}$ used as reference is recovered in the particular case $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$. The corresponding KS-BLYP energy can be expressed as

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{0,0} &= \langle \tilde{\Phi}^0 | \hat{T} + \hat{V} | \tilde{\Phi}^0 \rangle + E_H[n_{\tilde{\Phi}^0}] \\ &+ \int_0^1 (E_x^B[n_{\tilde{\Phi}^0}] + 2\nu E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^0}]) d\nu, \end{aligned} \quad (55)$$

where the uniform coordinate scaling in the LYP correlation integrand,

$$\Delta_c^{\text{LYP},\nu}[n] = 2\nu E_c^{\text{LYP}}[n_{1/\nu}] + \nu^2 \frac{\partial E_c^{\text{LYP}}[n_{1/\nu}]}{\partial \nu}, \quad (56)$$

has been neglected. By analogy to Equation (17), we define the λ_1 -B2-PLYP exchange integrand in terms of the HF and Becke exchange energies, both computed with the KS-BLYP determinant $\tilde{\Phi}^0$, as follows:

$$\tilde{\mathcal{W}}_x^{\lambda_2,\nu} = E_x^{\text{HF}}[\tilde{\Phi}^0] \times \mathcal{I}_{[0,\lambda_2]}(\nu) + E_x^B[n_{\tilde{\Phi}^0}] \times \mathcal{I}_{[\lambda_2,1]}(\nu). \quad (57)$$

The associated correlation integrand

$$\tilde{\mathcal{W}}_c^{\lambda_1,\lambda_2,\nu} = \tilde{\mathcal{W}}_{xc}^{\lambda_1,\lambda_2,\nu} - \tilde{\mathcal{W}}_x^{\lambda_2,\nu} \quad (58)$$

can then be deduced from Equations (54) and (55), like in Section 2.4. Since

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{E}^{\lambda_1,\nu}}{d\nu} &= E_x^{\text{HF}}[\tilde{\Phi}^{\lambda_1}] - E_x^B[n_{\tilde{\Phi}^{\lambda_1}}] - 2\lambda_1 E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^{\lambda_1}}] \\ &+ 2\lambda_1 \tilde{E}_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1}, \end{aligned} \quad (59)$$

we finally obtain the following expression for the λ_1 -B2-PLYP correlation integrand:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{W}}_c^{\lambda_1,\lambda_2,\nu} &= (E_x^B[n_{\tilde{\Phi}^0}] - E_x^B[n_{\tilde{\Phi}^\nu}] + E_x^{\text{HF}}[\tilde{\Phi}^\nu] \\ &- E_x^{\text{HF}}[\tilde{\Phi}^0]) \\ &+ 2\nu \tilde{E}_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1} + 2\nu (E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^0}] - E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^\nu}]) \\ &\times \mathcal{I}_{[0,\lambda_1]}(\nu) \\ &+ (\tilde{\mathcal{W}}_c^{\lambda_1,\lambda_2,\lambda_1^-} + 2(\nu - \lambda_1) E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^0}]) \\ &\times \mathcal{I}_{[\lambda_1,\lambda_2]}(\nu) \\ &+ 2\nu E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^0}] \times \mathcal{I}_{[\lambda_2,1]}(\nu), \end{aligned} \quad (60)$$

where λ_1^- means $\lambda_{\lambda < \lambda_1} \rightarrow \lambda_1$. From Equation (60) we note that the λ_1 -B2-PLYP correlation integrand is continuous in λ_1 , even though an approximate wavefunction and density functionals are used. Qualitatively, the behaviour of the AC can be understood by neglecting the variation of all terms

depending implicitly on ν :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{W}}_c^{\lambda_1,\lambda_2,\nu} &\sim 2\nu \tilde{E}_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1} \times \mathcal{I}_{[0,\lambda_1]}(\nu) \\ &+ 2\nu E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^0}] \times \mathcal{I}_{[\lambda_1,\lambda_2]}(\nu) \\ &+ 2\nu E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^0}] \times \mathcal{I}_{[\lambda_2,1]}(\nu). \end{aligned} \quad (61)$$

In the first segment $[0, \lambda_1[$, the slope of the λ_1 -B2-PLYP AC curve is dominated by the MP2 correlation energy of the auxiliary λ_1 -interacting system. On the other hand, in the other two segments, the conventional LYP correlation energy dominates the slope. Curvature could be introduced into the approximate ACs by considering higher order MP terms and introducing density-scaling effects. In this work, we do not consider higher order perturbation theory energies; however, the effects of density scaling will be investigated further in Section 4. For that purpose, we define from Equation (40) a λ_1 density-scaled B2-PLYP (λ_1 -DS-B2-PLYP) correlation integrand:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{W}}_{c,\text{DS}}^{\lambda_1,\lambda_2,\nu} &= (\tilde{\mathcal{W}}_c^{\lambda_1,\lambda_2,\nu} + (\Delta_c^{\text{LYP},\nu}[n_{\tilde{\Phi}^0}] - 2\nu E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^0}]) \\ &- (\Delta_c^{\text{LYP},\nu}[n_{\tilde{\Phi}^\nu}] - 2\nu E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^\nu}])) \\ &\times \mathcal{I}_{[0,\lambda_1]}(\nu) \\ &+ (\tilde{\mathcal{W}}_{c,\text{DS}}^{\lambda_1,\lambda_2,\lambda_1^-} + \Delta_c^{\text{LYP},\nu}[n_{\tilde{\Phi}^0}] \\ &- \Delta_c^{\text{LYP},\lambda_1}[n_{\tilde{\Phi}^0}]) \times \mathcal{I}_{[\lambda_1,\lambda_2]}(\nu) \\ &+ \Delta_c^{\text{LYP},\nu}[n_{\tilde{\Phi}^0}] \times \mathcal{I}_{[\lambda_2,1]}(\nu), \end{aligned} \quad (62)$$

where the density-scaled LYP correlation integrand is defined in Equation (56). Note that the second-order corrections to the density have been neglected. As a result, the approximate λ_1 -DS-B2-PLYP correlation integrand remains continuous in λ_1 . Moreover, for simplicity, the orbitals used in λ_1 -DS-B2-PLYP and λ_1 -B2-PLYP schemes are the same, which means that density scaling has not been taken into account in the self-consistent calculation of the orbitals.

The integrands of Equations (60) and (62) provide an approximate description of the AC for which the reference density is the KS-BLYP one. According to Equation (52) and Ref. [40], the local potential v^ν , which ensures that the density constraint on the ν -interacting wavefunction is fulfilled, is approximated here by

$$\begin{aligned} v^\nu(\mathbf{r}) &\rightarrow v(\mathbf{r}) + (1 - \nu) \left(\frac{\delta E_H[n_{\tilde{\Phi}^\nu}]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_x^B[n_{\tilde{\Phi}^\nu}]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \\ &+ (1 - \nu^2) \frac{\delta E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^\nu}]}{\delta n(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (63)$$

Due to the Brillouin theorem, the zeroth-order density $n_{\tilde{\Phi}^\nu}$ remains unchanged through first order and, as illustrated

by the λ_1 -B2-PLYP AC curves in Sec. 4, it does not vary significantly on the segment $[0, \lambda_1[$.

3.3. Conventional B2-PLYP double-hybrid AC integrand

In conventional B2-PLYP calculations, the energy is calculated as follows:

$$\begin{aligned} \overline{E}^{a_x, a_c} = & \langle \overline{\Phi}^{a_x, a_c} | \hat{T} + \hat{V} | \overline{\Phi}^{a_x, a_c} \rangle + E_H[n_{\overline{\Phi}^{a_x, a_c}}] \\ & + a_x E_x^{\text{HF}}[\overline{\Phi}^{a_x, a_c}] \\ & + (1 - a_x) E_x^{\text{B}}[n_{\overline{\Phi}^{a_x, a_c}}] + (1 - a_c) E_c^{\text{LYP}}[n_{\overline{\Phi}^{a_x, a_c}}] \\ & + a_c \overline{E}_{\text{MP}}^{(2) a_x, a_c}. \end{aligned} \quad (64)$$

This expression is formally identical to the λ_1 -B2-PLYP energy, provided that the condition $a_c \leq a_x^2$ is fulfilled, and so the mapping in Equation (53) between (a_x, a_c) and (λ_1, λ_2) exists. The difference between the numerical values of the B2-PLYP and λ_1 -B2-PLYP energies lies in the computation of the orbitals used, where the two parameters a_x and a_c , instead of one, like in the λ_1 -B2-PLYP scheme (see Equation (52)), are involved:

$$\begin{aligned} \overline{\Phi}^{a_x, a_c} \leftarrow \min_{\Phi} \{ & \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V} | \Phi \rangle + E_H[n_{\Phi}] + a_x E_x^{\text{HF}}[\Phi] \\ & + (1 - a_x) E_x^{\text{B}}[n_{\Phi}] + (1 - a_c) \\ & \times E_c^{\text{LYP}}[n_{\Phi}] \}. \end{aligned} \quad (65)$$

As a consequence, there is an ambiguity in the way the correlation integrand should be defined for B2-PLYP. Indeed, the B2-PLYP energy expression cannot be derived rigorously, from the density-functional perturbation theory in Section 2.4, as long as the orbitals are calculated according to Equation (65). In this case, the Brillouin theorem cannot be applied [40], which is an important difference with the λ_1 -B2-PLYP scheme, so that single-excitation contributions to the double-hybrid energy should in principle be considered. Nevertheless, it is interesting for analysis purposes to construct analytically a B2-PLYP integrand that can be compared to the λ_1 -B2-PLYP one. The simple segmentation

$$\overline{E}^{a_x, a_c} = \overline{E}^{0,0} + \int_0^{a_x} \frac{d}{dv} \overline{E}^{v, v^2} dv - \int_{a_c}^{a_x^2} \frac{d}{dv} \overline{E}^{a_x, v} dv \quad (66)$$

could be used, but then the connection to λ_1 -B2-PLYP would be lost, simply because different intervals are used. In fact, segmenting the B2-PLYP energy in the same manner as the λ_1 -B2-PLYP one is not trivial. The main reason is that, in the λ_1 -B2-PLYP scheme, λ_1 and λ_2 are independent

parameters, but a_c and a_x are *not*, since the former depends on both λ_1 and λ_2 . On the other hand, in B2-PLYP, a_c and a_x are independent parameters. Considering that, in the particular case $a_c = a_x^2$ or equivalently $\lambda_1 = \lambda_2$, B2-PLYP and λ_1 -B2-PLYP are identical ($\overline{E}^{v, v^2} = \tilde{E}^{v, v}$), we propose the following segmentation, by analogy with Equation (54):

$$\begin{aligned} \overline{E}^{a_x, a_c} = & \overline{E}^{0,0} + \int_0^{a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}} \frac{d}{dv} \overline{E}^{v, v^2} dv \\ & + \int_{a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}}^{a_x} \frac{d}{dv} (\overline{E}^{v, v^2} - \overline{E}^{a_x, a_x^2 - (a_x - v)^2}) dv. \end{aligned} \quad (67)$$

Note that the derivative $d\overline{E}^{v, v^2}/dv$ is integrated up to a_x , which ensures that the orbitals are calculated with the fraction a_x of HF exchange. This is an important difference with λ_1 -B2-PLYP for which this fraction equals $\lambda_1 = a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}$ instead. As a result, the corresponding fraction of MP2 correlation energy must be reduced from a_x^2 to a_c , which is exactly what the third term in Equation (67) is devoted to. Finally, since the particular case $a_x = a_c = 0$ corresponds to a standard BLYP calculation, the conventional B2-PLYP energy can be rewritten, according to Equations (55) and (67), and Appendix B, in terms of an exchange–correlation integrand

$$\overline{E}^{a_x, a_c} = \langle \tilde{\Phi}^0 | \hat{T} + \hat{V} | \tilde{\Phi}^0 \rangle + E_H[n_{\tilde{\Phi}^0}] + \int_0^1 \overline{\mathcal{W}}_{\text{xc}}^{a_x, a_c, v} dv, \quad (68)$$

where the exchange part is defined, like in the λ_1 -B2-PLYP scheme, from the HF and Becke exchange energies calculated for the KS-BLYP determinant

$$\overline{\mathcal{W}}_x^{a_x, v} = E_x^{\text{HF}}[\tilde{\Phi}^0] \times \mathcal{I}_{[0, a_x]}(v) + E_x^{\text{B}}[n_{\tilde{\Phi}^0}] \times \mathcal{I}_{[a_x, 1]}(v), \quad (69)$$

and the associated correlation integrand equals

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{W}}_c^{a_x, a_c, v} = & \overline{\mathcal{W}}_{\text{xc}}^{a_x, a_c, v} - \overline{\mathcal{W}}_x^{a_x, v} \\ = & (E_x^{\text{B}}[n_{\tilde{\Phi}^0}] - E_x^{\text{B}}[n_{\tilde{\Phi}^v}] + E_x^{\text{HF}}[\tilde{\Phi}^v] \\ & - E_x^{\text{HF}}[\tilde{\Phi}^0] + 2v \overline{E}_{\text{MP}}^{(2) a_x, a_c} + 2v (E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^0}] \\ & - E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^v}])) \times \mathcal{I}_{[0, a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}]}(v) \\ & + (E_x^{\text{B}}[n_{\tilde{\Phi}^0}] - E_x^{\text{B}}[n_{\tilde{\Phi}^v}] + E_x^{\text{HF}}[\tilde{\Phi}^v] \\ & - E_x^{\text{HF}}[\tilde{\Phi}^0] + 2(a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}) \overline{E}_{\text{MP}}^{(2) a_x, a_c} \\ & + 2v (E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^0}] - E_c^{\text{LYP}}[n_{\tilde{\Phi}^v}])) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2(a_x - \nu)E_c^{\text{LYP}}[n_{\Phi^{a_x, a_c^2 - (a_x - \nu)^2}}] \Big) \\
& \times \mathcal{I}_{[a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}, a_x]}(\nu) \\
& + 2\nu E_c^{\text{LYP}}[n_{\Phi^0}] \times \mathcal{I}_{[a_x, 1]}(\nu). \quad (70)
\end{aligned}$$

Comparing Equations (60) and (70) it is clear that, in the first segment, the B2-PLYP and λ_1 -B2-PLYP correlation integrands are formally identical. The only difference lies in the MP2 correlation energies, which are not calculated with the same set of orbitals, as discussed previously. A qualitative behaviour of the correlation integrand along the AC is obtained when neglecting the variation of all terms that depend implicitly on ν :

$$\begin{aligned}
\overline{\mathcal{W}}_c^{a_x, a_c, \nu} & \sim 2\nu \overline{E}_{\text{MP}}^{(2)a_x, a_c} \times \mathcal{I}_{[0, a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}]}(\nu) \\
& - 2\nu E_c^{\text{LYP}}[n_{\Phi^0}] \times \mathcal{I}_{[a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}, a_x]}(\nu) \\
& + 2\nu E_c^{\text{LYP}}[n_{\Phi^0}] \times \mathcal{I}_{[a_x, 1]}(\nu). \quad (71)
\end{aligned}$$

A striking difference with the λ_1 -B2-PLYP correlation integrand (see Equation (61)) is the positive slope in the second segment. This unphysical behaviour is directly related to our definition of the B2-PLYP integrand. It is a simple illustration of the fact that, when $a_c < a_x^2$, B2-PLYP does not rely on the density-functional perturbation theory we derived, by contrast to λ_1 -B2-PLYP. Still, after integration over the second segment, the B2-PLYP integrand provides an energy contribution which differs from the λ_1 -B2-PLYP one as

$$\begin{aligned}
& \int_{a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}}^{a_x} \overline{\mathcal{W}}_c^{a_x, a_c, \nu} - \tilde{\mathcal{W}}_c^{a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}, a_x, \nu} \\
& \approx \int_{a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}}^{a_x} 2(a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}) \\
& \times \left(\overline{E}_{\text{MP}}^{(2)a_x, a_c} - \tilde{E}_{\text{MP}}^{(2)a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}} \right) d\nu \\
& + \int_{a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}}^{a_x} 2(2a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c} - 2\nu) E_c^{\text{LYP}}[n_{\Phi^0}] d\nu \\
& = 2(a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}) \sqrt{a_x^2 - a_c} \\
& \times \left(\overline{E}_{\text{MP}}^{(2)a_x, a_c} - \tilde{E}_{\text{MP}}^{(2)a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}} \right), \quad (72)
\end{aligned}$$

if we neglect the variation of all terms that depend implicitly on ν . As a result, B2-PLYP and λ_1 -B2-PLYP correlation energies will essentially differ by the MP2 term.

Finally, we remark that since the B2-PLYP energy was not derived by consideration of the AC directly, it is possible to construct a number of AC integrands for this approach. One alternative segmentation has already been presented in Equation (66). However, another possibility is to regard the B2-PLYP parameters as entirely empirical parameters,

which simply scale the ACs derived for each component by a constant at all values of the interaction strength. A smooth AC integrand for B2-PLYP can then be obtained by summing these scaled components. However, whilst this integrand can be compared with the *ab initio* curves, the connection to the density-functional perturbation theory and the λ_1 -B2-PLYP methods presented here is lost.

3.4. Summary

A three-part segmentation of the exact exchange–correlation integrand has been proposed, which is directly connected to the double-hybrid functionals of Ref. [40]. Each segment of the AC has been expanded through second order within density-functional perturbation theory. When neglecting both second-order corrections to the density and density scaling, and using the Becke exchange functional in conjunction with the LYP correlation functional, the λ_1 -B2-PLYP integrand is obtained. An integrand expression has also been derived for the conventional B2-PLYP scheme. Both schemes are completely equivalent when $a_x^2 = a_c$ or, equivalently, $\lambda_1 = \lambda_2$. In this case, the second segment simply disappears. Interestingly for the standard $a_x = 0.53$ and $a_c = 0.27$ values [14], $a_x^2 \approx 0.28$ differs only by 0.01 from a_c , as already pointed out by Sharkas *et al.* [39]. Still, since λ_2 differs from λ_1 by $\sqrt{a_x^2 - a_c} \approx 0.1$ (see Equation (53)), the second segment represents 10% of the total AC which is not negligible.

For comparison, the methods used to determine accurate *ab initio* and pure density-functional estimates of the integrands have been outlined. All the schemes investigated in this work are summarised in Table 1.

4. Results and discussion

In the present work, we study the AC integrands for the species H_2 , $(\text{He})_2$, He-Ne, LiH, HF, N_2 and H_2O . For H_2 we consider the geometries $R = 1.4$ and 3.0 a.u., and for the $(\text{He})_2$ and He-Ne van der Waals dimers, we perform calculations at the equilibrium geometries of 5.612 a.u. [69] and 5.728 a.u. [70], respectively. For the remaining four molecular systems, LiH, HF, N_2 and H_2O , we use the equilibrium geometries of Ref. [71] calculated at the CCSD(T)/cc-pVTZ level with all electrons correlated. All calculations of the AC integrands are performed in the aug-cc-pVTZ basis set [72–74] using a modified version of the DALTON2011 program [68], which contains implementations of the methodologies outlined in Section 3 and summarised in Table 1.

4.1. *ab initio* ACs

We have performed calculations using the methodology described in Section 3.1 for the species above. A range of interaction strengths, in the interval $\nu \in [0, 1]$, have been considered. In order to account for rapid curvature in the low- ν part of the curve, characteristic of statically

Table 1 The exchange–correlation integrands computed in this work (Φ^0 denotes the KS-BLYP determinant).

Integrand	Exchange	Correlation	Parameters
<i>ab initio</i>	Equation (49)	Equation (73)	-
λ_1 -B2-PLYP	Equation (57)	Equation (60)	$\lambda_1 \approx 0.426^a$, $\lambda_2 = 0.53^a$
λ_1 -DS-B2-PLYP	Equation (57)	Equation (62)	$\lambda_1 \approx 0.426$, $\lambda_2 = 0.53$
B2-PLYP	Equation (69)	Equation (70)	$a_x = 0.53^b$, $a_c = 0.27^b$
BLYP	$E_x^B[n_{\Phi^0}]$	$\Delta_c^{\text{LYP},v}[n_{\Phi^0}]^c$	-

^aSee Equation (53).^bRef. [14].^cSee Equation (56).

correlated systems, we have used the ν values $\{0, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0\}$. In Ref. [51] a form for the AC integrand was proposed based on the consideration of a simple two-state CI model and shown to have sufficient flexibility to reproduce correlation energies in systems exhibiting both static and dynamical correlation effects. Here, we perform a least-squares fit of the form

$$\mathcal{W}_c^{v,\text{AC-Cl}} = -\frac{1+\sqrt{5}}{4}a - \frac{4(2+\sqrt{5})a^2 + 5(3+\sqrt{5})asv}{2\sqrt{8(7+3\sqrt{5})a^2 + 16(2+\sqrt{5})asv + 10(3+\sqrt{5})s^2v^2}}, \quad (73)$$

to the calculated *ab initio* estimates of $\mathcal{W}_c^v[n]$ at the values of ν above. The fitted values of the parameters a and s are reported in Table 2 for each species in this study. Also reported is the quantity $\Delta E_c = \int_0^1 \mathcal{W}_c^{v,\text{AC-Cl}} d\nu - (E_{\text{CC}}^{\text{tot}} - E_{\text{nn}} - T_s[n] - E_{\text{nc}}[n] - E_{\text{H}}[n] - E_{\text{x}}[n])$ which provides a consistency check for the quality of the fitted function as compared with the explicitly calculated correlation energy using non-interacting and interacting energies. As can be seen in Table 2, these values are reasonable and of sufficient accuracy to allow these fitted functions to serve as a benchmark against which to compare double-hybrid integrands.

Table 2 Fitted coefficients a and s in Equation (73) for the species considered in this work. Also shown are the correlation energies calculated by integration of the fitted curves and the difference between these values and those calculated as $\Delta E_c = \int_0^1 \mathcal{W}_c^{v,\text{AC-Cl}} d\nu - (E_{\text{CC}}^{\text{tot}} - E_{\text{nn}} - T_s[n] - E_{\text{nc}}[n] - E_{\text{H}}[n] - E_{\text{x}}[n])$.

Molecule	a	s	E_c	ΔE_c
H ₂ ($R = 1.4$ a.u.)	-0.171004	-0.095425	-0.039851	6.91×10^{-6}
H ₂ ($R = 3.0$ a.u.)	-0.153978	-0.255931	-0.076559	-3.82×10^{-5}
(He) ₂	-0.513334	-0.176830	-0.079183	5.62×10^{-6}
He-Ne	-1.393157	-0.806875	-0.334652	4.38×10^{-4}
HF	-1.061605	-0.775661	-0.306331	8.03×10^{-4}
LiH	-0.220273	-0.128740	-0.053303	6.37×10^{-5}
N ₂	-1.226312	-1.201367	-0.438569	1.56×10^{-3}
H ₂ O	-0.993788	-0.775566	-0.301455	8.37×10^{-4}

4.2. The H₂ molecule

The H₂ molecule has been widely studied as a prototypical system, see e.g. Refs. [75,76], exhibiting a smooth transition from predominantly dynamical correlation effects at short and equilibrium R values to predominantly static correlation effects at large R values. It has been argued by Gritsenko *et al.* [12] that for single-hybrid-exchange-based functionals the optimal fraction of orbital-dependent exchange varies with R , approaching zero as R increases.

More recently in Ref. [51] an analysis of the BLYP AC integrand, in comparison with the FCI AC integrand, showed that close to equilibrium R the BLYP functional provides a reasonable estimate of exchange and correlation energies. However, for larger R values beyond ~ 7 a.u. the estimate of the exchange energy is significantly too negative, whilst the correlation energy is significantly too positive. This is manifested by a much too flat shape for the BLYP correlation AC integrand at these geometries. At intermediate geometries, $R \approx 3$ a.u., error cancellations between the exchange and correlation energies can lead to reasonable total energies.

Table 3 Exchange energy contributions for the λ_1 -B2-PLYP and B2-PLYP double-hybrid schemes. The reference determinant $\tilde{\Phi}^0$ is the KS-BLYP one. The HF exchange weight is set to $a_x = 0.53$. For comparison, the exchange energies $E_x^{\text{HF}}[\Phi^{\text{KS}}]$ of KS determinants constrained to yield accurate *ab initio* densities have also been included (see text for details). All values are given in atomic units.

	$E_x^{\text{HF}}[\tilde{\Phi}^0]$	$E_x^{\text{B}}[n_{\tilde{\Phi}^0}]$	$a_x E_x^{\text{HF}}[\tilde{\Phi}^0] + (1 - a_x) E_x^{\text{B}}[n_{\tilde{\Phi}^0}]$	$E_x^{\text{HF}}[\Phi^{\text{KS}}]$
H ₂ ($R = 1.4$ a.u.)	-0.6566	-0.6563	-0.6565	-0.6608
H ₂ ($R = 3.0$ a.u.)	-0.4720	-0.5061	-0.4880	-0.4769
He ₂	-2.0295	-2.0364	-2.0327	-2.0460
He-Ne	-13.0517	-13.1084	-13.0783	-13.0861
LiH	-2.1297	-2.1292	-2.1294	-2.1369
HF	-10.3709	-10.4404	-10.4036	-10.3870
N ₂	-13.0855	-13.1977	-13.1382	-13.0888
H ₂ O	-8.9062	-8.9674	-8.9350	-8.9149

The exchange energy contributions to the two-parameter double hybrids are shown in Table 3. The individual HF and density-functional-type contributions are shown, calculated on the KS-BLYP $\tilde{\Phi}^0$ determinant and $n_{\tilde{\Phi}^0}$ density, respectively. Their weighted contribution, of relevance to the double-hybrid functionals, is also tabulated. For comparison, the exchange energies relevant to the *ab initio* estimates of the AC are also included; these are evaluated from the KS orbitals at $\nu = 0$ which give the FCI density. For the H₂ molecule at $R = 1.4$ a.u., it is clear that both the HF and density-functional estimates of the exchange energy are comparable. Their weighted average is also close to the exchange energy calculated for the KS orbitals, giving the FCI density. At the longer bond length of $R = 3.0$ a.u., the difference between the HF and density-functional exchange contributions is much more pronounced. Comparing with the accurate FCI value in the same basis set, it is clear that the density functional gives a much too negative exchange energy, as was also noted in Ref. [51]. Here we see that

the weighted average used in the double-hybrid approaches significantly reduces this error.

In Figure 1, we present the correlation integrands for the double-hybrid approximations, as well as the BLYP and *ab initio* estimates. In the left-hand panel, the correlation AC integrands for the methods considered are shown at $R = 1.4$ a.u. As was shown in Ref. [51], at this geometry, the BLYP AC integrand is reasonable, though it tends to be too positive for larger ν values. The challenge for double-hybrid approaches is to provide a model AC integrand which improves over the pure DFT integrand (in this case BLYP) whilst utilising the DFT integrand where it is accurate. For the $R = 1.4$ a.u. geometry, the total correlation energies in Table 4 are all quite similar and close to the FCI estimate. This is also clear graphically from Figure 1.

A number of differences between the methods become apparent when examining the correlation integrand models graphically. For B2-PLYP we see that the integrand in each segment is linear in the interaction strength. For the first

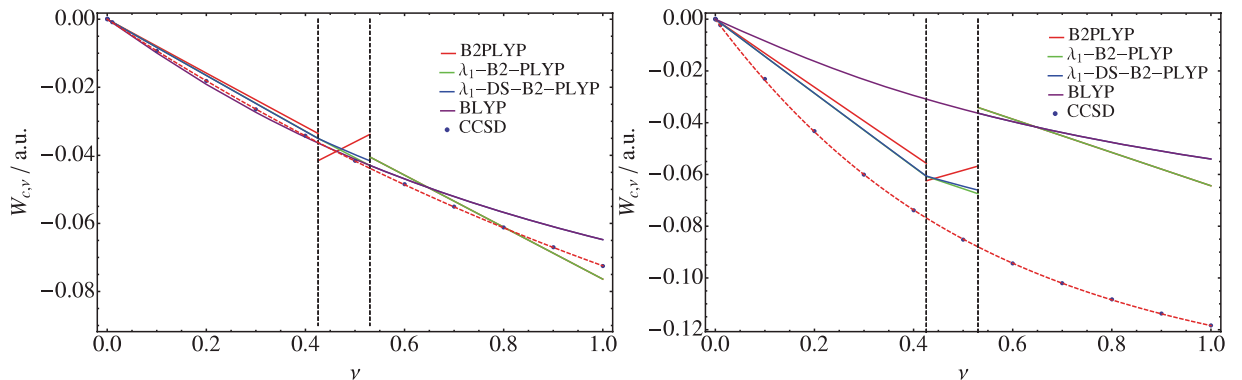


Figure 1. ACs for the H₂ molecule at $R = 1.4$ a.u. (left-hand panel) and $R = 3.0$ a.u. (right-hand panel) calculated using the conventional B2-PLYP functional (solid red line), the λ_1 -B2-PLYP two-parameter double hybrid (green line), the λ_1 -DS-B2-PLYP functional (blue line) (which includes coordinate-scaling contributions) and the standard BLYP functional (purple line). Also included is an accurate *ab initio* AC calculated at the FCI level (blue points). The function in Equation (73) has been fitted to this data (red dashed line) and the coefficients for this form are reported in Table 2.

segment this is because the integrand is dominated by a PT2 contribution based on a fixed set of orbitals. For the third segment this is because the uniform coordinate scaling contributions to the DFT correlation component are neglected. The most striking feature, however, is the intermediate interval where the B2-PLYP integrand is linear with positive slope and discontinuous at both λ_1 and λ_2 . The significance of this section and the ambiguity in the choice of B2-PLYP AC were discussed in Section 3.3. The λ_1 -B2-PLYP variant also has an integrand consisting of three linear segments; however, continuity is restored at λ_1 , although a derivative discontinuity remains and a discontinuity is still present at λ_2 . Note that by definition the λ_1 -B2-PLYP and B2-PLYP integrands are identical in the third segment. The crossing in the middle of the second segment, which implies that the

λ_1 -B2-PLYP and B2-PLYP correlation energies obtained by integration are very close (as confirmed in Table 4), is consistent with the small difference between the AC lines in the first segment (see Section 3.3). The λ_1 -DS-B2-PLYP variant includes the effects due to uniform coordinate scaling. This affects the slope in the second segment and makes the integrand coincide with the BLYP integrand in the third segment. Interestingly, taking into account density scaling in the LYP correlation functional does not improve, in this particular case, the correlation energy when compared to FCI (see also Table 4).

In the right-hand panel of Figure 1, the same integrands are presented for H_2 at $R = 3.0$ a.u. Here the behaviour of the integrands within each segment remains qualitatively similar; however, all of the models now give a significantly

Table 4 The correlation energies for each segment of the double-hybrid ACs. For comparison, the values for the correlation energies calculated from BLYP as well as accurate *ab initio* estimates of the AC are included.

Molecule	Method	$E_c^{\text{Seg 1}}$	$E_c^{\text{Seg 2}}$	$E_c^{\text{Seg 3}}$	E_c^{Tot}
H_2 ($R = 1.4$ a.u.)	B2-PLYP	-0.0072	-0.0039	-0.0275	-0.0385
	λ_1 -B2-PLYP	-0.0075	-0.0038	-0.0275	-0.0387
	λ_1 -DS-B2-PLYP	-0.0075	-0.0040	-0.0257	-0.0372
	BLYP	-0.0083	-0.0041	-0.0257	-0.0382
	FCI	-0.0080	-0.0042	-0.0276	-0.0399
H_2 ($R = 3.0$ a.u.)	B2-PLYP	-0.0119	-0.0062	-0.0231	-0.0413
	λ_1 -B2-PLYP	-0.0130	-0.0067	-0.0231	-0.0428
	λ_1 -DS-B2-PLYP	-0.0129	-0.0066	-0.0216	-0.0412
	BLYP	-0.0071	-0.0035	-0.0216	-0.0322
	FCI	-0.0184	-0.0086	-0.0495	-0.0765
$(He)_2$	B2-PLYP	-0.0146	-0.0081	-0.0630	-0.0857
	λ_1 -B2-PLYP	-0.0150	-0.0083	-0.0630	-0.0863
	λ_1 -DS-B2-PLYP	-0.0151	-0.0082	-0.0598	-0.0830
	BLYP	-0.0184	-0.0094	-0.0598	-0.0876
	CCSD(T)	-0.0153	-0.0081	-0.0557	-0.0792
He-Ne	B2-PLYP	-0.0685	-0.0384	-0.3070	-0.4138
	λ_1 -B2-PLYP	-0.0706	-0.0392	-0.3070	-0.4168
	λ_1 -DS-B2-PLYP	-0.0707	-0.0386	-0.2899	-0.3992
	BLYP	-0.0913	-0.0457	-0.2900	-0.4270
	CCSD(T)	-0.0678	-0.0347	-0.2267	-0.3292
LiH	B2-PLYP	-0.0098	-0.0058	-0.0637	-0.0792
	λ_1 -B2-PLYP	-0.0102	-0.0060	-0.0637	-0.0799
	λ_1 -DS-B2-PLYP	-0.0103	-0.0057	-0.0586	-0.0746
	BLYP	-0.0204	-0.0096	-0.0586	-0.0886
	CCSD(T)	-0.0108	-0.0056	-0.0368	-0.0532
HF	B2-PLYP	-0.0646	-0.0357	-0.2602	-0.3606
	λ_1 -B2-PLYP	-0.0676	-0.0371	-0.2602	-0.3650
	λ_1 -DS-B2-PLYP	-0.0677	-0.0364	-0.2438	-0.3480
	BLYP	-0.0791	-0.0390	-0.2439	-0.3620
	CCSD(T)	-0.0638	-0.0319	-0.2027	-0.2984
N_2	B2-PLYP	-0.0952	-0.0522	-0.3480	-0.4954
	λ_1 -B2-PLYP	-0.1002	-0.0544	-0.3480	-0.5026
	λ_1 -DS-B2-PLYP	-0.1002	-0.0534	-0.3225	-0.4762
	BLYP	-0.1088	-0.0526	-0.3226	-0.4840
	CCSD(T)	-0.0954	-0.0455	-0.2771	-0.4180
H_2O	B2-PLYP	-0.0632	-0.0348	-0.2445	-0.3425
	λ_1 -B2-PLYP	-0.0658	-0.0360	-0.2445	-0.3463
	λ_1 -DS-B2-PLYP	-0.0658	-0.0352	-0.2272	-0.3282
	BLYP	-0.0760	-0.0369	-0.2272	-0.3402
	CCSD(T)	-0.0633	-0.0314	-0.1977	-0.2924

too positive correlation energy as can be seen from Table 4. The discontinuous behaviour at λ_2 also becomes much more pronounced. This can be understood by noting that (as shown previously in Ref. [51]) the BLYP integrand is especially poor as the bond is stretched and static correlation becomes more important. It is clear therefore that any double hybrid wishing to perform well for systems in which static correlation plays a significant role must be constructed in a different manner; no partitioning of the AC involving a pure density-functional component would seem to be advantageous. Furthermore, the neglect of density scaling amounts to a linear approximation of the integrand and so may affect the accuracy of the model even in regimes where dynamical correlation is dominant. Note also, in the first segment, the difference between the λ_1 -B2-PLYP and B2-PLYP slopes which originates from the fact that the corresponding MP2 correlation energies are calculated with different orbitals. These are mainly characterised by the fraction of HF exchange which is larger for B2-PLYP (0.53) than for λ_1 -B2-PLYP (0.426). The difference becomes substantial upon bond stretching. As expected from Section 3.3, the correlation energy in the second segment is then larger (in absolute value) for λ_1 -B2-PLYP than for B2-PLYP. This is graphically illustrated in the right-hand panel of Figure 1 where the corresponding AC lines do not cross in the middle of the segment, like in the equilibrium geometry (left-hand panel).

Since the double hybrids considered are based on PT2 theories, one of course should not expect their range of applicability to extend to strongly correlated systems. Nonetheless these considerations may be helpful if one wishes to design a double-hybrid functional capable of describing molecules over a reasonable part of their potential energy surfaces around the equilibrium structure. Furthermore, it highlights the point that for overall improvement of double-hybrid approaches one should carefully consider not only the nature of the density-functional approximations employed, but also the wavefunction contributions.

As is discussed in Appendix A, we have chosen in the present work to evaluate the PT2 contributions for the approximate functionals on a fixed set of orbitals. As a consequence, the corresponding contributions to the AC are linear in the interaction strength. If the orbital relaxation is taken into account at each interaction strength, then the same integrated value of the energy would be obtained but the PT2 integrand would become curved due to a dependence of the orbitals on the interaction strength (see Ref. [51] for further discussion). To obtain higher accuracy from the wavefunction contribution to the double-hybrid functionals, it would be desirable to introduce terms of higher order in the interaction strength without introducing significant extra computational cost. In this respect, it is interesting to consider alternatives to PT2. Natural choices here would be higher order perturbation approaches or coupled-cluster-type methodologies. However, the com-

putational cost of these approaches is sufficiently high as to make them undesirable for application in this context. One interesting set of alternatives, which can be evaluated at a cost similar to that of PT2 theory and, as discussed by Furche [77], do contain higher order contributions in v , are the random-phase-approximation (RPA) correlation energies. Investigation of these variants of the correlation energy in the context of double-hybrid approaches based on a linear AC may be worthwhile. A number of empirical and range-separated approaches to combine DFT and RPA have already appeared in the literature (see, for example, Refs. [77–83]).

4.3. $(\text{He})_2$ and He–Ne van der Waals dimers

In Figure 2, we present the correlation integrands for two van der Waals dimers at their equilibrium geometries. The $(\text{He})_2$ dimer has been widely studied as a prototypical system for examining van der Waals and dispersion interactions in DFT (see e.g. Refs. [84,52] and references therein). Methods which mix DFT with PT2 theory in a range-separated manner based on non-linear ACs have proven useful for the treatment of van der Waals and dispersion interaction energies. That the range separation of these interaction energies can be successful has recently been demonstrated by calculating *ab initio* estimates of the AC integrands along non-linear paths. However, for conventional double hybrid approaches such as B2-PLYP the description of dispersion interactions is far less satisfactory. Indeed empirical dispersion corrections have been developed to add to this functional [85], despite its PT2 component.

The exchange energy contributions for the $(\text{He})_2$ and He–Ne van der Waals dimer systems are shown in Table 3. For the $(\text{He})_2$ dimer, the HF and density-functional estimates of the exchange energy are similar and slightly more positive than the estimate based on KS orbitals giving the CCSD(T) density, which we will denote by KS[CCSD(T)]. The weighted average of the exchange energy relevant to the double hybrids is therefore also reasonable. For the He–Ne dimer the HF estimate of the exchange energy is more positive than the KS[CCSD(T)] estimate, whilst the density-functional estimate is more negative. The weighted average is therefore much closer to the accurate value.

The upper two panels in Figure 2 show the total correlation ACs for $(\text{He})_2$ and He–Ne respectively. The shape of these curves is similar in many respects to those observed for H_2 near its equilibrium geometry. Although the standard BLYP functional now gives a too negative integrand at all interaction strengths. The general similarity between the $(\text{He})_2$, He–Ne and H_2 ($R = 1.4$ a.u.) curves reflects the fact that on-atom dynamical correlation dominates the overall correlation energy contribution. Still, by contrast with H_2 , density scaling improves the correlation energy of both van der Waals dimers when compared to

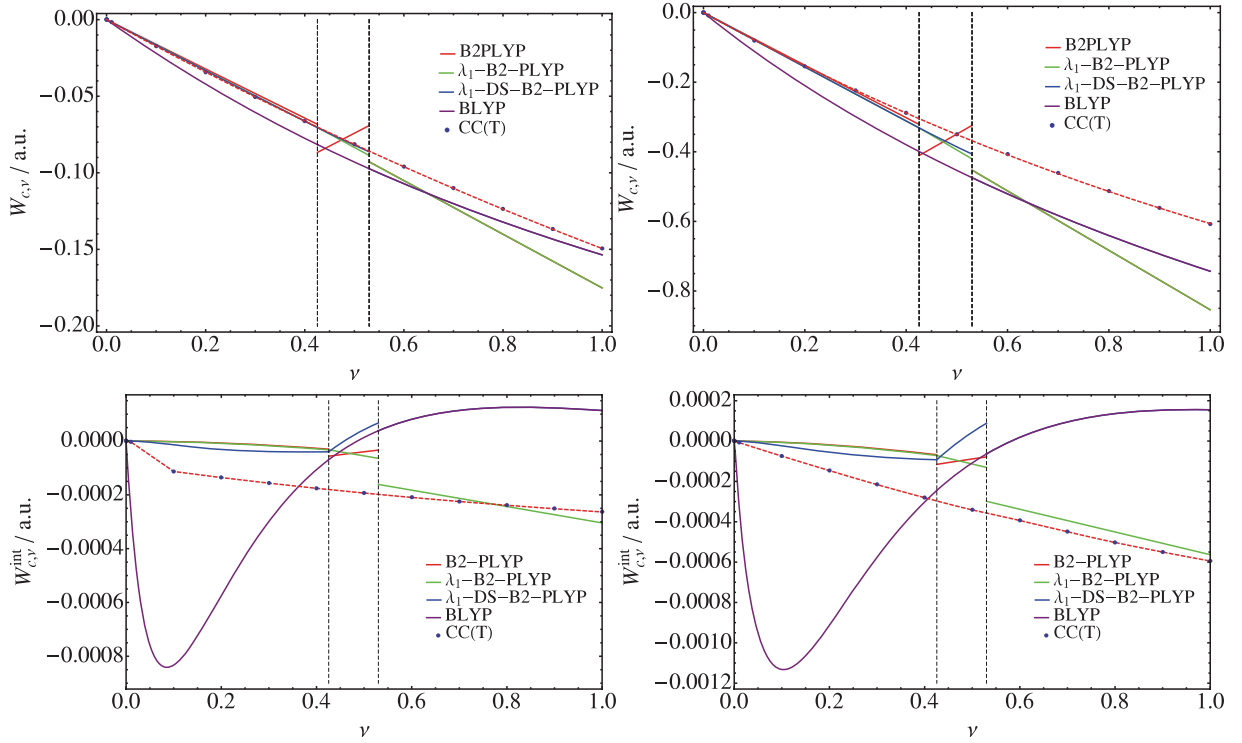


Figure 2. ACs for the van der Waals dimers $(\text{He})_2$ (upper left-hand panel) and He–Ne (upper right-hand panel) calculated using the conventional B2-PLYP functional (solid red line), the λ_1 -B2-PLYP two-parameter double hybrid (green line), the λ_1 -DS-B2-PLYP functional (blue line) (which includes coordinate-scaling contributions) and the standard BLYP functional (purple line). Also included is an accurate *ab initio* estimate of the AC calculated at the CCSD(T) level (blue points). The function in Equation (73) has been fitted to this data (red dashed line) and the coefficients for this form are reported in Table 2. The lower panels [$(\text{He})_2$, left-hand side and He–Ne, right-hand side] show the interaction ACs for each method as defined in Equation (74).

CCSD(T). These graphical results echo the observation by Sharkas *et al.* [39] when computing atomisation energies with various double-hybrid density functionals; introducing density-scaling effects does not systematically provide more accurate results when it is applied to approximate correlation density functionals. This is clear in the present work when comparing the left hand panel of Figure 1 and upper left panel of Figure 2.

To examine the important correlation energy contributions to the interaction energies of the van der Waals dimers, we have calculated the interaction ACs as in Ref. [34]. These are defined as

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_c^{\text{int},v}[n_{\text{Dimer}}, n_{\text{Atom 1}}, n_{\text{Atom 2}}] &= \mathcal{W}_c^v[n_{\text{Dimer}}] \\ &- \mathcal{W}_c^v[n_{\text{Atom 1}}] - \mathcal{W}_c^v[n_{\text{Atom 2}}], \end{aligned} \quad (74)$$

where each of the atomic contributions is evaluated in the presence of the basis functions of the other atom, thereby accounting for the basis-set superposition error in the calculated difference. These integrands are presented for both systems in the lower two panels of Figure 2. The trends in both figures are remarkably similar. The *ab initio* estimates of the interaction ACs show integrands which be-

come smoothly more negative with increasing interaction strength. This is similar to the behaviour shown in Ref. [34] for the $(\text{He})_2$ system at larger internuclear separations. The behaviour of the BLYP integrand is striking because it is significantly too negative in the low- v regime before switching to positive values at larger v values. This behaviour is also similar to that observed in Ref. [34]; that the curves for both systems are so qualitatively similar reflects the fact that their shape is determined mainly by their behaviour under uniform coordinate scaling according to Equation (56), rather than the density on which they are evaluated. The interaction ACs for the double hybrids are significantly afflicted by the errors in the LYP contributions. In the first segment of the AC, the influence of the density-functional component is clear, particularly for the density-scaled variant, even though it is not the dominant contribution to the overall correlation energy AC. It is also notable that all of the double-hybrid interaction ACs are significantly too flat in this section. In this respect, the double-hybrid schemes do not seem to improve BLYP at all, with respect to the correlation energy, since this component becomes less attractive. Moreover, the exchange interaction energy which is repulsive at the BLYP level ($+26 \mu E_h$ for $(\text{He})_2$ and $+57 \mu E_h$ for He–Ne) becomes

attractive at the double-hybrid level ($-114 \mu E_h$ for $(\text{He})_2$ and $-146 \mu E_h$ for He-Ne), whilst the corresponding *ab initio* values ($+74 \mu E_h$ for $(\text{He})_2$ and $+68 \mu E_h$ for He-Ne) are clearly repulsive. Let us keep in mind though that along our approximate double-hybrid AC (i) the reference density is the KS-BLYP one (which is therefore not affected by the MP2 treatment); and (ii) the density is not strictly the same along the AC. Since the interaction energies considered here are very small, the density constraint might be important and contribute, through the orbital relaxation, to both exchange and correlation–interaction energies. The density obtained at the double-hybrid level should then be used as reference for setting up a true AC where the density constraint is indeed fulfilled. This should clearly be analysed further in the future. Nevertheless, when comparing the total interaction energies, λ_1 -B2-PLYP is less repulsive ($+29 \mu E_h$ for $(\text{He})_2$ and $+13.5 \mu E_h$ for He-Ne) than BLYP ($+136.5 \mu E_h$ and $+159 \mu E_h$ for He-Ne). The overall result is that the double hybrids based on a linear AC do too little to improve the description of both $(\text{He})_2$ and He-Ne dimers. This rationalises to some extent the need for empirical dispersion corrections even when using a functional such as B2-PLYP (see e.g. Ref. [85]).

4.4. LiH, HF, N_2 and H_2O molecules

Finally, in this section, we examine a number of small molecular systems close to their equilibrium geometries. The exchange energy contributions for these systems are shown in Table 3. For LiH both the HF and density-functional contributions are close to each other and reasonable compared to the KS[CCSD(T)] estimates. As a consequence, the average relevant to the double-hybrid approximations is also of similar accuracy. For the HF, N_2 and H_2O molecules, the HF estimates of the exchange energies are reasonable, whilst the density-functional estimates are too negative in comparison with the KS[CCSD(T)] values. The averaging used in the double-hybrid approaches therefore improves the exchange energy estimate relative to the pure-density-functional approach.

The correlation AC integrands for LiH, HF, N_2 and H_2O are shown in the four panels of Figure 3. The plots for HF, N_2 and H_2O are qualitatively similar to those for the van der Waals dimers and the H_2 molecule at $R = 1.4$ a.u. The *ab initio* estimates of the correlation AC integrand are relatively subtly curved for each of these species, reflecting the shape expected for systems dominated by dynamical correlation close to their equilibrium

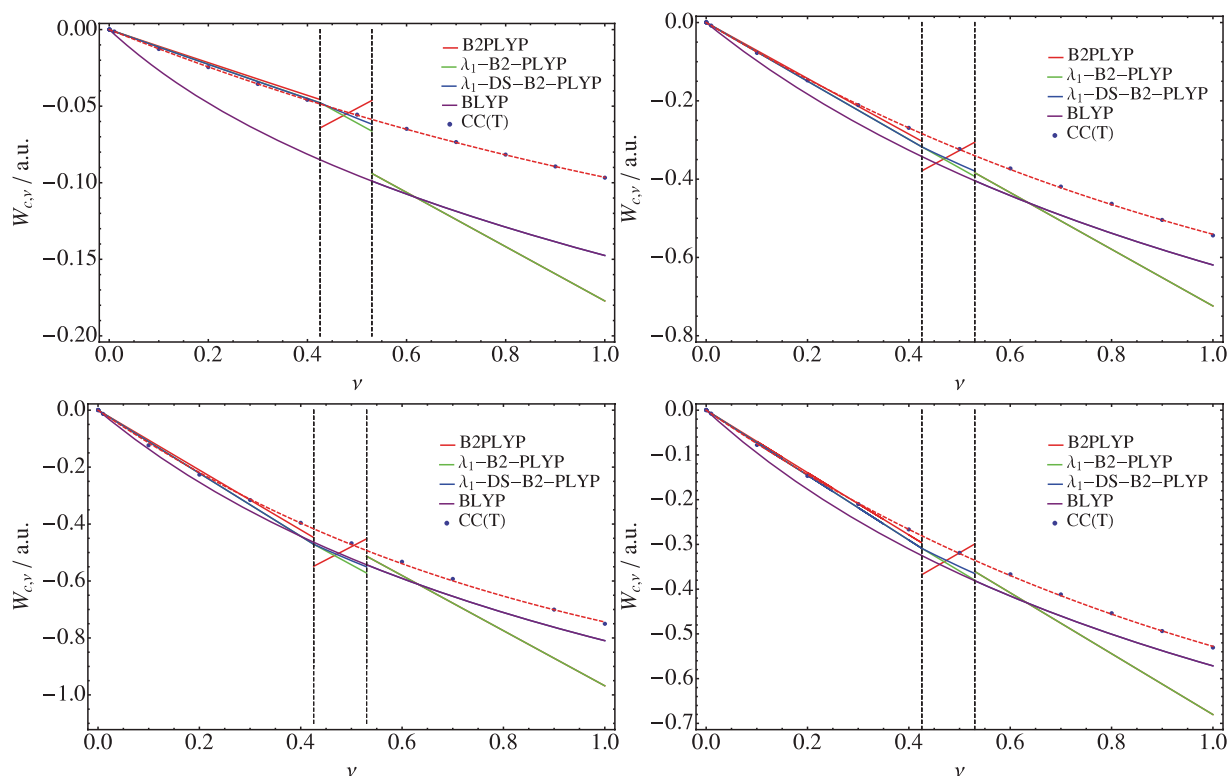


Figure 3. ACs for the molecules LiH (top left-hand panel), HF (top right-hand panel), N_2 (bottom left-hand panel) and H_2O (bottom right-hand panel) calculated using the conventional B2-PLYP functional (solid red line), the λ_1 -B2-PLYP two-parameter double hybrid (green line), the λ_1 -DS-B2-PLYP functional (blue line) (which includes coordinate-scaling contributions) and the standard BLYP functional (purple line). Also included is an accurate *ab initio* estimate of the AC calculated at the CCSD(T) level (blue points). The function in Equation (73) has been fitted to this data (red dashed line) and the coefficients for this form are reported in Table 2.

geometries. The double-hybrid model correlation ACs for these systems follow similar trends to those discussed in Sections 4.2 and 4.3. It is perhaps noteworthy that the initial part of the ACs up to λ_1 for these systems is reasonably well described by PT2 theory on the λ_1 -interacting system.

The LiH molecule is more challenging for the DFT and double-hybrid models. The *ab initio* estimate is typical of a dynamically correlated system close to its equilibrium geometry. However, the BLYP functional gives a much too negative correlation integrand with a much too steep initial slope. This error is typical for many density-functional approximations, which struggle to describe diatomic molecules composed of group 1 elements. These species typically have rather long equilibrium bond lengths compared to diatomic molecules composed of main group elements. In the first part of the model double-hybrid ACs it is clear that the λ_1 -interacting PT2 estimate is reasonable and is close to the *ab initio* estimate. In the intermediate region as more DFT contributions are included the correlation ACs for the λ_1 variants begin to slightly overestimate the correlation integrand. In the third section, the double-hybrid models inherit the large errors present in the density-functional description of the correlation integrand for this species. The striking difference in behaviour between the correlation AC models for the LiH molecule and the other species considered here highlights the difficulty in developing a truly transferable double-hybrid approach suitable for a wide range of systems, even when close to their respective equilibrium geometries. However, for a large number of species close to their equilibrium structures, double-hybrid approaches are expected to be accurate. In future, we hope that the AC analysis presented here can be extended to a much larger set of molecules and used to effectively evaluate double-hybrid approaches based on a variety of wavefunction and density-functional components. This approach could be effective in identifying and avoiding models which rely on large error cancellations and provide more stringent tests of the models than just post-construction benchmarking against experimental data.

5. Conclusions

In this work, we have explicitly derived the AC integrands underlying double-hybrid approaches. The integrands have been calculated for the conventional B2-PLYP scheme and its so-called λ_1 variant which was obtained from PT2. These integrands were then compared graphically with benchmark *ab initio* estimates to assess their accuracy and a number of interesting features have been highlighted. The approximate one- and two-parameter double-hybrid ACs were divided into three segments, the first up to λ_1 being dominated by wavefunction theory contributions at the PT2 level, the second between λ_1 and λ_2 involving both wavefunction and density-functional contributions, and the final section beyond λ_2 involving purely-density-functional contributions.

Within each section of the approximate ACs, the impacts of the approximations utilised in their derivations have been highlighted. In the first section, the use of PT2 theory based on fixed orbitals gives a linear approximation to the AC and its slope can be understood from the nature of the orbitals determined for the λ_1 interacting system. In the intermediate region, the behaviour of recently developed two-parameter forms sharply contrasts that of empirical forms, the latter giving ACs with positive slopes. In the final section, which is determined by density-functional contributions, the neglect of uniform coordinate scaling effects has been highlighted and leads to a linear approximation of the correlation AC. Inclusion of these effects can restore some curvature in the integrand, although the outright accuracy still depends heavily on the density-functional form employed.

The most striking feature of the approximate double-hybrid correlation integrands is the presence of (derivative) discontinuities at the connecting λ_1 and λ_2 interaction strengths. Whilst these discontinuities do not affect the calculation of correlation energies (only right continuity is required [51]), they may have implications for the determination and uniqueness of the multiplicative potentials associated with keeping the density constant along the AC. In the future, the design of double-hybrid models that avoid these features in their AC integrands should be considered.

In the context of the van der Waals dimers, the difficulties in constructing a double-hybrid approach based on the linear AC have been rationalised in terms of the interaction ACs. Here the failure of λ_1 -B2-PLYP and B2-PLYP approaches to account for longer ranged interactions is evident and results in a significant underestimation of the correlation interaction energy. Recently, it has been shown that range-dependent generalised ACs can leverage physical insight about the range of interactions in this context to more effectively divide labour between the density-functional and wavefunction components [34]. We also note that the techniques employed in this work may be directly carried over to the analysis of range-separated double-hybrid methods by choosing an alternative non-linear AC integration path.

Finally, we remark that the integrands presented here highlight that for more successful double-hybrid approaches it is essential to seek both improved wavefunction and density-functional components. In Section 4.2, we highlighted the RPA-based methods as one possible route to include terms of higher order in the interaction strength. Clearly it is a challenging task to introduce such higher order contributions without incurring significantly increased computational cost. An equally challenging task is the construction of density-functional components more compatible with these orbital-based methodologies. It remains to be investigated if forms based on correlation functionals other than LYP can be more effective in this sense. The techniques used here could also be extended to further segment the AC in order to rationalise the behaviour of double

hybrids with three or more parameters (see, for example, Refs. [20–22]). The *ab initio* estimates of the AC integrands may provide useful guidance in the development of these approaches and we expect that the type of analysis outlined here can play a central role in the future development of more robust double-hybrid approximations.

Acknowledgements

The authors are pleased to dedicate this work to Trygve Helgaker on the occasion of his 60th birthday. A.M.T. is grateful for support from the Royal Society University Research Fellowship scheme, the Norwegian Research Council Grant No. 179568/V30 for the Centre for Theoretical and Computational Chemistry and the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007–2013)/ERC Grant agreement No. 267683. E.F. thanks ANR (DYQUMA project) as well as Pr. Xin Xu for fruitful discussions.

References

- [1] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [2] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [3] D.C. Langreth and J.P. Perdew, *Solid State Commun.* **17**, 1425 (1975).
- [4] O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [5] O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **15**, 6006 (1977).
- [6] D.C. Langreth and J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **15**, 2884 (1977).
- [7] A. Savin, F. Colonna, and R. Pollet, *Int. J. Quantum Chem.* **93**, 166 (2003).
- [8] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [9] K. Burke, M. Ernzerhof, and J.P. Perdew, *Chem. Phys. Lett.* **265**, 115 (1997).
- [10] P. Cortona, *J. Chem. Phys.* **136**, 086101 (2012).
- [11] C.A. Guido, E. Brémond, C. Adamo, and P. Cortona, *J. Chem. Phys.* **138**, 021104 (2013).
- [12] O. Gritsenko, R. van Leeuwen, and E. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 1375 (1996).
- [13] E. Baerends and O. Gritsenko, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5383 (1997).
- [14] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **124**, 034108 (2006).
- [15] T. Schwabe and S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4398 (2006).
- [16] A. Tarnopolsky, A. Karton, R. Sertchook, D. Vuzman, and J.M.L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **112**, 3 (2008).
- [17] J.C. Sancho-García and A.J. Pérez-Jiménez, *J. Chem. Phys.* **131**, 084108 (2009).
- [18] E. Brémond and C. Adamo, *J. Chem. Phys.* **135**, 024106 (2011).
- [19] A. Karton, A. Tarnopolsky, J.F. Lamère, G.C. Schatz, and J.M.L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12868 (2008).
- [20] Y. Zhang, X. Xu, and W.A. Goddard, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106**, 4963 (2009).
- [21] I.Y. Zhang, X. Xu, Y. Jung, and W.A. Goddard, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 19896 (2011).
- [22] I.Y. Zhang, N.Q. Su, E. Brémond, C. Adamo, and X. Xu, *J. Chem. Phys.* **136**, 174103 (2012).
- [23] A. Savin, in *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, edited by J.M. Seminario (Elsevier, Amsterdam, 1996), p. 327.
- [24] W. Yang, *J. Chem. Phys.* **109**, 10107 (1998).
- [25] T. Leininger, H. Stoll, H.J. Werner, and A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).
- [26] R. Pollet, A. Savin, T. Leininger, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **116**, 1250 (2002).
- [27] J.G. Ángyán, I.C. Gerber, A. Savin, and J. Toulouse, *Phys. Rev. A* **72**, 012510 (2005).
- [28] E. Goll, H.J. Werner, and H. Stoll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3917 (2005).
- [29] E. Fromager, J. Toulouse, and H.J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **126**, 074111 (2007).
- [30] E. Fromager, F. Réal, P. Wählin, U. Wahlgren, and H.J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **131**, 054107 (2009).
- [31] E. Fromager, R. Cimiraglia, and H.J. Aa. Jensen, *Phys. Rev. A* **81**, 024502 (2010).
- [32] R. Pollet, F. Colonna, T. Leininger, H. Stoll, H.J. Werner, and A. Savin, *Int. J. Quant. Chem.* **91**, 84 (2002).
- [33] J. Toulouse, F. Colonna, and A. Savin, *Mol. Phys.* **103**, 2725 (2005).
- [34] M.D. Strömsheim, N. Kumar, S. Coriani, E. Sagvolden, A.M. Teale, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **135**, 194109 (2011).
- [35] J. Toulouse, A. Savin, and H.J. Flad, *Int. J. Quant. Chem.* **100**, 1047 (2004).
- [36] J. Toulouse, F. Colonna, and A. Savin, *J. Chem. Phys.* **122**, 014110 (2005).
- [37] E. Goll, H.J. Werner, H. Stoll, T. Leininger, P. Gori-Giorgi, and A. Savin, *Chem. Phys.* **329**, 276 (2006).
- [38] E. Goll, M. Ernst, F. Moegle-Hofacker, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **130**, 234112 (2009).
- [39] K. Sharkas, J. Toulouse, and A. Savin, *J. Chem. Phys.* **134**, 064113 (2011).
- [40] E. Fromager, *J. Chem. Phys.* **135**, 244106 (2011).
- [41] M. Levy and J.P. Perdew, in *Single-Particle Density in Physics and Chemistry*, edited by N.H. March and B.M. Deb (Academic, New York, 1987), pp. 54–55.
- [42] W. Yang, in *Density Matrices and Density-Functionals*, edited by R. Erdahl and V.H. Smith (Reidel, Dordrecht, Holland, 1987), p. 499.
- [43] M. Levy and J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **48**, 11638 (1993).
- [44] M. Levy and J.P. Perdew, *Phys. Rev. A* **32**, 2010 (1985).
- [45] D.P. Joubert and G.P. Srivastava, *J. Chem. Phys.* **109**, 5212 (1998).
- [46] K. Sharkas, A. Savin, H.J. Aa. Jensen, and J. Toulouse, *J. Chem. Phys.* **137**, 044104 (2012).
- [47] F. Colonna and A. Savin, *J. Chem. Phys.* **110**, 2828 (1999).
- [48] A. Savin, F. Colonna, and M. Allavena, *J. Chem. Phys.* **115**, 6827 (2001).
- [49] Q. Wu and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **118**, 2498 (2003).
- [50] A.M. Teale, S. Coriani, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **130**, 104111 (2009).
- [51] A.M. Teale, S. Coriani, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **132**, 164115 (2010).
- [52] A.M. Teale, S. Coriani, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **133**, 164112 (2010).
- [53] E.H. Lieb, *Int. J. Quant. Chem.* **24**, 243 (1983).
- [54] K. Sharkas, A. Savin, H.J. Aa. Jensen, and J. Toulouse, *J. Chem. Phys.* **137**, 044104 (2012).
- [55] E. Fromager and H.J. Aa. Jensen, *Phys. Rev. A* **78**, 022504 (2008).
- [56] J.G. Ángyán, *Phys. Rev. A* **78**, 022510 (2008).
- [57] E. Fromager and H.J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **135**, 034116 (2011).
- [58] J.G. Ángyán, *J. Math. Chem.* **46**, 1 (2009).
- [59] A. Görling and M. Levy, *Phys. Rev. B* **47**, 13105 (1993).

- [60] H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory*, 2nd ed. (Eagle, Leipzig, 2003; Edition am Gutenberg-platz).
- [61] W. Kutzelnigg, *J. Mol. Structure: THEOCHEM* **768**, 163 (2006).
- [62] R. van Leeuwen, *Adv. Quantum Chem.* **43**, 25 (2003).
- [63] T. Helgaker and P. Jørgensen, *Theo. Chim. Acta* **75**, 111 (1989).
- [64] P. Jørgensen and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **89**, 1560 (1988).
- [65] H. Koch, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, T. Helgaker, G.E. Scuseria, and H.F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* **92**, 4924 (1990).
- [66] K. Hald, A. Halkier, P. Jørgensen, S. Coriani, C. Hättig, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **118**, 2985 (2003).
- [67] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [68] DALTON2011, A Molecular Electronic Structure Program, Release Dalton2011 (2011). <http://daltonprogram.org/>.
- [69] J.F. Ogilvie and F.Y.H. Wang, *J. Mol. Struct.* **273**, 277 (1992).
- [70] J.F. Ogilvie and F.Y.H. Wang, *J. Mol. Struct.* **291**, 313 (1993).
- [71] A.M. Teale, O.B. Lutnæs, T. Helgaker, D.J. Tozer, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **138**, 024111 (2013).
- [72] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [73] R.A. Kendall, T.H. Dunning, and R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [74] D.E. Woon and T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994).
- [75] M. Buijse, E. Baerends, and J. Snijders, *Phys. Rev. A* **40**, 4190 (1989).
- [76] E. Baerends, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 133004 (2001).
- [77] F. Furche, *Phys. Rev. B* **64**, 195120 (2001).
- [78] Z.D. Yan, J.P. Perdew, and S. Kurth, *Phys. Rev. B* **61**, 16430 (2000).
- [79] J. Toulouse, I.C. Gerber, G. Jansen, A. Savin, and J.G. Ángyán, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 096404 (2009).
- [80] B.G. Janesko, T.M. Henderson, and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **130**, 081105 (2009).
- [81] A. Grüneis, M. Marsman, J. Harl, L. Schimka, and G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **131**, 154115 (2009).
- [82] H. Eshuis, J. Yarkony, and F. Furche, *J. Chem. Phys.* **132**, 234114 (2010).
- [83] A. Hesselmann and A. Görling, *Mol. Phys.* **108**, 359 (2010).
- [84] M.J. Allen and D.J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **117**, 11113 (2002).
- [85] T. Schwabe and S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3397 (2007).

Appendix A. Perturbation expansion of the exact segmented integrand

According to Equations (15) and (38), in the $\alpha = 1$ limit, the energy $E^{\alpha, \nu, \nu}$ reduces through second order to

$$E^{[2]\nu} = \langle \Phi^\nu | \hat{T} + \nu \hat{W}_{ee} + \hat{V} | \Phi^\nu \rangle + \bar{E}_{\text{Hxc}}^\nu[n_{\Phi^\nu}] + \nu^2 E_{\text{MP}}^{(2)\nu}. \quad (\text{A1})$$

From Equation (24) and the Hellmann–Feynman theorem, we obtain the first-order derivative expression

$$\frac{dE^{[2]\nu}}{d\nu} = \langle \Phi^\nu | \hat{W}_{ee} | \Phi^\nu \rangle - E_{\text{Hxc}}[n_{\Phi^\nu}] - \Delta_c^\nu[n_{\Phi^\nu}] + \frac{d}{d\nu} \left(\nu^2 E_{\text{MP}}^{(2)\nu} \right). \quad (\text{A2})$$

In addition, in the $\alpha = 1$ limit, the first-order derivative in the third term on the right-hand side of Equation (39) reduces through second order to

$$\begin{aligned} \frac{dE^{[2]\lambda_1, \nu}}{d\nu} &= \langle \Phi^{\lambda_1} | \hat{W}_{ee} | \Phi^{\lambda_1} \rangle - E_{\text{Hxc}}[n_{\Phi^{\lambda_1}}] - \Delta_c^{\lambda_1}[n_{\Phi^{\lambda_1}}] \\ &\quad + 2\lambda_1 E_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1} \\ &\quad - \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta E_{\text{Hxc}}}{\delta n(\mathbf{r})}[n_{\Phi^{\lambda_1}}] + \frac{\delta \Delta_c^{\lambda_1}}{\delta n(\mathbf{r})}[n_{\Phi^{\lambda_1}}] \right) \delta n^{(2)\lambda_1}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

Note that, in order to compute the MP2 term in Equation (A2), one would in principle need the response of the orbitals and their energies to the variations of ν . Instead, we replace the ν -dependent MP2 correlation energy by its value at $\nu = \lambda_1$ which, after integration over $[0, \lambda_1]$, gives the same result:

$$\int_0^{\lambda_1} \frac{d}{d\nu} \left(\nu^2 E_{\text{MP}}^{(2)\nu} \right) d\nu = \int_0^{\lambda_1} 2\nu E_{\text{MP}}^{(2)\lambda_1} d\nu. \quad (\text{A4})$$

Combining all equations with Equation (17) leads to the second-order expansion of the correlation integrand given in Equation (40).

Appendix B. Correlation integrand associated with B2-PLYP

Since $\bar{E}^{\nu, \nu^2} = \bar{E}^{\nu, \nu}$, the second and third terms on the right-hand side of Equation (67) are derived exactly like in the λ_1 -B2-PLYP scheme, using the Hellmann–Feynman theorem. Similarly, we obtain

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\nu} \bar{E}^{a_x, a_x^2 - (a_x - \nu)^2} &= -2(a_x - \nu) E_c^{\text{LYP}}[n_{\bar{\Phi}^{a_x, a_x^2 - (a_x - \nu)^2}}] \\ &\quad + \frac{d}{d\nu} \left(\left(a_x^2 - (a_x - \nu)^2 \right) \bar{E}_{\text{MP}}^{(2)a_x, a_x^2 - (a_x - \nu)^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{B1})$$

In order to avoid the calculation of the orbital response to variations of ν , we gather all MP2 contributions as follows:

$$\begin{aligned} &\int_0^{a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}} \frac{d}{d\nu} \left(\nu^2 \bar{E}_{\text{MP}}^{\nu, \nu^2} \right) d\nu \\ &+ \int_{a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}}^{a_x} \frac{d}{d\nu} \left(\nu^2 \bar{E}_{\text{MP}}^{\nu, \nu^2} - \left(a_x^2 - (a_x - \nu)^2 \right) \right. \\ &\quad \left. \times \bar{E}_{\text{MP}}^{(2)a_x, a_x^2 - (a_x - \nu)^2} \right) d\nu = a_c \bar{E}_{\text{MP}}^{a_x, a_c} \\ &= \int_0^{a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}} 2\nu \bar{E}_{\text{MP}}^{a_x, a_c} d\nu + \int_{a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}}^{a_x} \\ &\quad \times 2 \left(a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c} \right) \bar{E}_{\text{MP}}^{a_x, a_c} d\nu, \end{aligned} \quad (\text{B2})$$

which finally leads to the correlation integrand expression in Equation (70).

Chapitre 8

Nouvelle fonctionnelle "double hybride" à séparation de portée : le modèle RSDHf

Dans ce chapitre, les travaux, effectués durant cette thèse, relatifs au développement d'une nouvelle fonctionnelle "double hybride" à séparation de portée basée sur une séparation alternative des énergies d'échange et de corrélation sont présentés. Ces travaux de développement ont publiés dans l'article [20], inclus en fin de chapitre.

Une séparation alternative des énergies d'échange et de corrélation de courte portée, basée sur les travaux de Toulouse *et al.* [17], a été utilisée en DFT à séparation de portée. La nouvelle méthode proposée ici est obtenue en négligeant la correction au deuxième ordre de la densité. Cette nouvelle méthode est appelée RSDHf, où RSDH signifie *range-separated double hybrid* et "f" fait référence à *full-range integrals* puisque l'interaction de portée complète apparaît explicitement dans l'expression de l'énergie développée perturbativement. Outre un traitement exact de l'énergie d'échange de courte portée, ce qui diffère dans la méthode RSDHf par rapport aux approches RSDH standard [1, 11] est le traitement du couplage entre corrélation de courte et longue portée au niveau MP2. Cette nouvelle méthode a été implémentée dans une version de développement du programme DALTON [163].

Les courbes d'énergie d'interaction ont été calculées pour les quatre premiers dimères homonucléaires de gaz nobles à l'aide de cette nouvelle approche et comparées à celles obtenues au niveau MP2, CCSD(T) et MP2-srDFT, également appelée RSDH, ainsi qu'aux courbes analytiques exactes de Tang et Toennies [88].

L'approche multi-déterminantale de l'intégrant d'échange de longue portée, proposée par Toulouse *et al.* [17], présentée dans l'équation (6.48) a été appliquée aux fonctionnelles "doubles hybrides" à séparation de portée. Une théorie des perturbation similaire à l'approche RSDH [1, 11] a été suivie dans ce modèle. Cette nouvelle méthode ne diffère de la méthode RSDH standard que par le développement perturbatif de l'énergie. Le développement perturbatif de la fonction d'onde sera le même pour les deux méthodes RSDH et RSDHf.

À partir de l'expression exacte de l'énergie dans l'équation (5.14) dans laquelle l'énergie complémentaire srHxc $E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n]$ est remplacée par sa décomposition proposée dans l'équation (6.48), un développement perturbatif au deuxième ordre de l'énergie est effectué en utilisant la fonction d'onde mono-déterminantale Φ_0^μ issu d'un calcul RSH comme fonction d'onde d'ordre zéro. En négligeant la correction au deuxième ordre de la densité dans l'expression exacte au deuxième ordre de perturbation de l'énergie, ce qui est justifié pour les systèmes sans corrélation statique [16, 164], l'expression de l'énergie RSDHf est obtenue :

$$E^{\text{RSDHf}} = \langle \Phi_0^\mu | \hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}} + \hat{V} | \Phi_0^\mu \rangle + E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Phi_0^\mu}] + E_{\text{MP}}^{(2)} - E_{\text{MP}}^{(2)\text{sr},\mu}, \quad (8.1)$$

d'où l'expression suivante de l'énergie d'échange et de corrélation RSDHf :

$$E_{\text{xc}}^{\text{RSDHf}} = E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\Phi] + E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n] + E_{\text{MP}}^{(2)} - E_{\text{MP}}^{(2)\text{sr},\mu}. \quad (8.2)$$

Les résultats obtenus pour le calcul des courbes d'énergie d'interaction des dimère homonucléaires de gaz nobles au niveau RSDHf sont prometteurs. La méthode RSDHf a tendance être plus liante que la méthode RSDH standard. Elle donne des énergies de liaison plus proches de l'expérience pour He₂ et Ne₂ mais surlie pour Ar₂ et Kr₂. Il serait alors intéressant d'envisager une approche intermédiaire entre les méthodes RSDHf et RSDH standard par introduction d'un paramètre contrôlant la fraction d'énergie d'échange exact de courte portée et d'énergie de corrélation de couplage entre longue et courte portée à traiter en MP2, il est fait mention d'une telle approche dans les annexes de l'article [20] sous le nom 2RSDHf (pour RSDHf à deux paramètres).

La contribution MP2 de couplage entre longue et courte portée intervient principalement autour de l'équilibre. Elle représente environ la moitié de l'énergie d'interaction dans cette région, ce qui explique les différences substantielles entre les méthodes RSDHf et RSDH standard. L'importance de cette contribution diminue avec l'éloignement des atomes. Ainsi, la différence entre l'énergie RSDHf et l'énergie RSDH diminue avec l'augmentation de la distance inter-atomique.

La nouvelle fonctionnelle "double hybride" à séparation de portée développée à partir de la décomposition alternative de l'énergie de Hartree, d'échange et de corrélation de courte portée (srHxc) de Toulouse *et al.* [17] proposée ici, RSDHf, présente des résultats prometteurs pour la description des effets de dispersion.

Il serait intéressant de tester cette méthode sur d'autres systèmes comme les dimères de métaux alcalino-terreux ou le dimère de l'eau. L'étude de ces systèmes est actuellement en cours.

Plusieurs extensions de cette approche sont envisageables. Remplacer la description de MP2 de longue portée dans RSDHf par une description de type RPA [111–113] pourrait être intéressante concernant la description de systèmes empilés en interaction faible (π -*stacking*) comme le dimère de benzène. La séparation de l'énergie srHxc sur laquelle est basée la méthode RSDHf repose sur une description multi-déterminantale. Le développement d'une extension multi-référentielle de RSDHf, utilisant NEVPT2 [110] au lieu de MP2, pour les systèmes de van der Waals multi-configurationnels serait donc intéressante. La méthode RSDHf est une méthode approchée pour le calcul de l'état fondamental. Une extension du modèle envisagée pour l'étude des états excités consiste à utiliser l'approximation de propagateur de la polarisation au deuxième ordre (*second-order polarization propagator approximation*, SOPPA) [165], qui est basée sur un développement type MP2 de la fonction d'onde. Un calcul plus précis des orbitales pourrait être effectué en employant une approche basée sur les potentiel effectifs optimisés (OEP) [166]. Des travaux préliminaires sont dans cours de réalisation concernant ces extensions de RSDHf.

À plus long terme, l'amélioration de l'applicabilité de RSDHf consiste à chercher à réduire le coût du calcul de la partie MP2 de longue portée afin d'atteindre un coût de calcul linéaire par rapport au nombre d'électrons. Le schéma *divide-expand-consolidate* (DEC) de Kristensen *et al.* [71] basée sur une approche par fragments du système moléculaire pourrait, par exemple, être utilisé.

Finalement, un lien entre les travaux présentés dans ce chapitre et ceux présentés au Chapitre 6 précédent pourrait être fait en calculant et comparant les intégrants d'échange et de corrélation pour les méthodes RSDH standard et RSDHf. Une étude de la connexion entre ces deux approches pourrait également être effectuée par l'intermédiaire de la méthode 2RSDHf mentionnée précédemment.

Alternative separation of exchange and correlation energies in range-separated density-functional perturbation theory

Yann Cornaton,¹ Alexandrina Stoyanova,^{1,2} Hans Jørgen Aa. Jensen,³ and Emmanuel Fromager¹¹*Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie, CNRS/Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg, France*²*Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Strasse 38, 01187 Dresden, Germany*³*Department of Physics, Chemistry and Pharmacy, University of Southern Denmark, Campusvej 55, DK-5230 Odense M, Denmark*

(Received 24 June 2013; published 27 August 2013)

An alternative separation of short-range exchange and correlation energies is used in the framework of second-order range-separated density-functional perturbation theory. This alternative separation was initially proposed by Toulouse *et al.* [*Theor. Chem. Acc.* **114**, 305 (2005)] and relies on a long-range-interacting wave function instead of the noninteracting Kohn-Sham one. When second-order corrections to the density are neglected, the energy expression reduces to a range-separated double-hybrid (RSDH) type of functional, RSDHf, where “f” stands for “full-range integrals” as the regular full-range interaction appears explicitly in the energy expression when expanded in perturbation theory. In contrast to the usual RSDH functionals, RSDHf describes the coupling between long- and short-range correlations as an orbital-dependent contribution. Calculations on the first four noble-gas dimers show that this coupling has a significant effect on the potential energy curves in the equilibrium region, improving the accuracy of binding energies and equilibrium bond distances when second-order perturbation theory is appropriate.

DOI: 10.1103/PhysRevA.88.022516

PACS number(s): 31.15.eg

I. INTRODUCTION

The combination of post-Hartree-Fock (post-HF) methods with density-functional theory (DFT) by means of range separation has been explored in recent years in order to improve the long-range part of standard exchange-correlation functionals. Long-range second-order Møller-Plesset (MP2) [1–4], second-order *N*-electron valence-state perturbation theory (NEVPT2) [5], and coupled-cluster (CC) [6] methods as well as several long-range variants of the random-phase approximation (RPA) [7–9] have thus been merged with short-range local and semilocal density functionals [6,10,11], and successfully applied to weakly interacting molecular systems [6,12–15]. Even though such schemes require more computational efforts than standard DFT calculations, they still keep some of the advantages of the latter in terms of basis set convergence and basis-set superposition error (BSSE).

In all the range-separated models mentioned previously the complementary short-range density functional describes not only the purely short-range exchange-correlation energy but also the coupling between long- and short-range correlations [10]. Indeed, as the exact short-range exchange energy is obtained from the noninteracting Kohn-Sham (KS) determinant, as in standard DFT, the complementary short-range correlation energy is defined as the difference between the regular full-range correlation density-functional energy and the purely long-range one. Local-density approximations (LDAs) to the complementary short-range correlation functional can thus be obtained along the same lines as for the regular correlation energy, simply by modeling a uniform electron gas with long-range interactions only [10]. Even though range-separated DFT methods for example can describe dispersion forces in noble-gas and alkaline-earth-metal dimers, those based on the MP2 or RPA methods with the long-range HF exchange response kernel (RPAx) often underbind, while a long-range CC treatment can in some cases overbind [9]. In order to improve on the description of weak interactions in the

equilibrium region, we propose in this work to describe within MP2 theory not only the purely long-range correlation but also its coupling with the short-range one, while preserving a DFT description of the short-range correlation energy. This can be achieved rigorously when using an alternative separation of the exact short-range exchange and correlation energies that relies on the long-range interacting wave function instead of the KS determinant, as initially proposed by Toulouse *et al.* [16]. The paper is organized as follows: In Sec. II we first motivate the description of the coupling between long- and short-range correlations within the MP2 method and then briefly present the usual combination of long-range MP2 with short-range DFT, leading thus to the definition of range-separated double-hybrid (RSDH) functionals. A different perturbation expansion of the energy is then derived through second order when using the alternative short-range exchange-correlation energy decomposition of Ref. [16]. Comparison is then made with conventional double hybrids. The calculation of the orbitals is also discussed. Following the computational details in Sec. III, results obtained for the noble-gas dimers within the short-range local-density approximation of Paziani *et al.* [17] are presented. Conclusions are given in Sec. IV.

II. THEORY

A. Range separation of the second-order Møller-Plesset correlation energy

The *exact* ground-state energy of an electronic system can be expressed as follows:

$$E = \min_{\Psi} \{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle \}, \quad (1)$$

where $\hat{T}$ is the kinetic energy operator, $\hat{V}_{ne}$ denotes the nuclear potential operator, and $\hat{W}_{ee}$ is the regular electron-electron interaction. For systems that are not strongly multiconfigurational, the exact ground-state wave function that minimizes

the energy in Eq. (1) is reasonably well approximated by the HF determinant Φ_0 which is obtained when restricting the minimization in Eq. (1) to single-determinant wave functions. Correlation effects can then be described, for example, in MP perturbation theory where the first-order correction to the wave function contains double excitations only, which can be expressed in second-quantized form as [18]

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij,ab} t_{ij}^{ab(1)} \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj} |\Phi_0\rangle, \quad (2)$$

where $\hat{E}_{ai} = \hat{a}_{a,\alpha}^\dagger \hat{a}_{i,\alpha} + \hat{a}_{a,\beta}^\dagger \hat{a}_{i,\beta}$ is a singlet excitation operator while i, j and a, b denote occupied and unoccupied HF orbitals. The MP1 amplitudes are expressed in terms of the HF orbital energies and the two-electron integrals $\langle ab|ij\rangle = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2)$ as follows:

$$t_{ij}^{ab(1)} = \frac{\langle ab|ij\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (3)$$

and the MP2 correlation energy equals [18]

$$E^{(2)} = \langle \Phi_0 | \hat{W}_{ee} | \Psi^{(1)} \rangle = \sum_{ij,ab} V_{ab}^{ij} t_{ij}^{ab(1)}, \quad (4)$$

where the two-electron contributions that are contracted with the MP1 amplitudes are expressed as

$$V_{ab}^{ij} = 2\langle ab|ij\rangle - \langle ab|ji\rangle. \quad (5)$$

While the long-range part of the correlation energy can, in many cases, be described reasonably well within MP2 theory, the accurate description of short-range correlation effects usually requires the use of CC methods instead of MP2 which increases the computational cost significantly and requires the use of large atomic basis sets. On the other hand, standard DFT methods enable a rather accurate calculation of the short-range correlation, with a relatively low computational cost, but they fail in describing long-range correlation effects. For that reason, Savin [19] proposed to separate the two-electron repulsion into short- and long-range parts

$$\frac{1}{r_{12}} = w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) + w_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}), \quad (6)$$

where μ is a parameter that controls the range separation, so that, for example, a long-range MP2 calculation can be combined rigorously with a short-range DFT one. The commonly used long-range interaction [11] $w_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) = \text{erf}(\mu r_{12})/r_{12}$, which is considered in this work, is based on the error function but the formalism presented here will be valid for any separation of the two-electron repulsion. While the range separation of the exchange energy is unambiguous, as the latter is linear in the two-electron interaction, the assignment of long- and short-range correlation effects to MP2 theory and DFT, respectively, is less obvious. Indeed, as both MP1 amplitudes and integrals can be range separated, according to Eqs. (3), (5), and (6),

$$\begin{aligned} t_{ij}^{ab(1)} &= (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{lr},\mu} + (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{sr},\mu}, \\ V_{ab}^{ij} &= (V_{ab}^{ij})^{\text{lr},\mu} + (V_{ab}^{ij})^{\text{sr},\mu}, \end{aligned} \quad (7)$$

the MP2 correlation energy, which is quadratic in the interaction, contains purely long-range and purely short-range

contributions as well as long-range–short-range coupling terms:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{ij,ab} [(V_{ab}^{ij})^{\text{lr},\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{lr},\mu} + (V_{ab}^{ij})^{\text{sr},\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{sr},\mu} \\ &\quad + (V_{ab}^{ij})^{\text{lr},\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{sr},\mu} + (V_{ab}^{ij})^{\text{sr},\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{lr},\mu}]. \end{aligned} \quad (8)$$

Since the last two summations on the right-hand side of Eq. (8) are equal,

$$\begin{aligned} &\sum_{ij,ab} (V_{ab}^{ij})^{\text{lr},\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{sr},\mu} \\ &= \sum_{ij,ab} \frac{[2\langle ab|ij\rangle^{\text{lr},\mu} - \langle ab|ji\rangle^{\text{lr},\mu}]\langle ab|ij\rangle^{\text{sr},\mu}}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \\ &= \sum_{ij,ab} \frac{2\langle ab|ij\rangle^{\text{sr},\mu} \langle ab|ij\rangle^{\text{lr},\mu}}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \\ &\quad - \sum_{ij,ab} \frac{\langle ab|ij\rangle^{\text{lr},\mu} \langle ab|ji\rangle^{\text{sr},\mu}}{\varepsilon_j + \varepsilon_i - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \\ &= \sum_{ij,ab} (V_{ab}^{ij})^{\text{sr},\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{lr},\mu}, \end{aligned} \quad (9)$$

the range-separated MP2 correlation energy can finally be rewritten as

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{ij,ab} (V_{ab}^{ij})^{\text{lr},\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{lr},\mu} + (V_{ab}^{ij})^{\text{sr},\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{sr},\mu} \\ &\quad + 2(V_{ab}^{ij})^{\text{sr},\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{lr},\mu}. \end{aligned} \quad (10)$$

In conventional range-separated density-functional perturbation theory [1–3], the long-range correlation energy only is described within the MP2 method while the short-range correlation and its coupling with the long-range one are modeled by a complementary local or semilocal density-functional. While it is important, in terms of computational cost, to describe the purely short-range correlation energy within DFT, the coupling term could in principle be treated within MP2 theory. In the particular case of a van der Waals dimer like Ar_2 , for example, this term is not expected to contribute significantly to the dispersion interaction energy at long distance as the short-range integral contributions will vanish. However, in the equilibrium region ($R_e \approx 7.1a_0$ [20]), the average correlation distance between the valence electrons located on different Ar atoms is approximately $R_e - 2R_a \approx 4.4a_0$, where $R_a = 1.34a_0$ is the atomic radius of Ar. The former distance should then be compared with the inverse $1/\mu$ of the range separation parameter that defines qualitatively what are long- and short-range interactions [21]. In conventional range-separated calculations $\mu \approx 0.4 - 0.5a_0^{-1}$ [4,22,23] which leads to $1/\mu \approx 2.0 - 2.5a_0$. As a result, short-range integrals will be of the same order of magnitude as or smaller than long-range ones so that, in this case, they can contribute significantly to the dispersion interaction energy. It is thus relevant to raise the question whether an MP2 description of the long-range–short-range correlation coupling is not preferable to a DFT one. Note that, as readily seen from Eq. (10), this would require the computation of the short-range integrals which would then be contracted with the long-range MP1 amplitudes. In this respect, such a scheme would still be

based on a long-range MP2 calculation so that the advantages of the conventional range-separated MP2-DFT model [1] relative to regular MP2, like a faster convergence with respect to the basis set and a smaller BSSE, would be preserved. After a short introduction to conventional range-separated density-functional perturbation theory in Sec. II B, we will show in Secs. II C and II D how the long-range-short-range MP2 coupling term can be rigorously introduced into the energy expansion through second order by means of a different separation of the exact short-range exchange and correlation energies.

B. Range-separated density-functional perturbation theory

In conventional range-separated DFT [19], which we refer to as short-range DFT (srDFT), the *exact* ground-state energy is rewritten as

$$E = \min_{\Psi} \{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle + E_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Psi}] \} \\ = \langle \Psi^{\mu} | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{V}_{ne} | \Psi^{\mu} \rangle + E_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Psi^{\mu}}], \quad (11)$$

where $\hat{W}_{ee}^{lr,\mu}$ is the long-range electron-electron interaction operator. The complementary short-range Hartree-exchange-correlation (srHxc) density-functional energy is denoted $E_{Hxc}^{sr,\mu}[n]$. While Eq. (1) is recovered in the $\mu \rightarrow +\infty$ limit, the other limit $\mu = 0$ corresponds to regular KS DFT as the long-range interaction vanishes and the srHxc functional reduces to the conventional Hxc one. As a zeroth-order approximation, the minimization in Eq. (11) can be performed over single-determinant wave functions, leading to the HF-srDFT scheme (referred to as RSH for *range-separated hybrid* in Ref. [1]). The minimizing HF-srDFT determinant Φ_0^{μ} fulfills the following long-range HF-type equation:

$$\hat{H}_0 |\Phi_0^{\mu}\rangle = \mathcal{E}_0 |\Phi_0^{\mu}\rangle, \quad (12) \\ \hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{U}_{HF}^{lr,\mu} + \hat{V}_{ne} + \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{Hxc}^{sr,\mu}}{\delta n(\mathbf{r})} [n_{\Phi_0^{\mu}}] \hat{n}(\mathbf{r}),$$

where $\hat{U}_{HF}^{lr,\mu} = \sum_{pq} \sum_i (2\langle pi|qi \rangle^{lr,\mu} - \langle pi|i q \rangle^{lr,\mu}) \hat{E}_{pq}$ is the long-range analog of the nonlocal HF potential operator, constructed with the occupied HF-srDFT orbitals, and $\hat{n}(\mathbf{r})$ denotes the density operator. The long-range dynamical correlation effects, which are not described at the HF-srDFT level, can then be treated within a long-range MP-type perturbation theory [1,6]. For that purpose, we introduce a perturbation strength α and define the auxiliary energy [1]

$$E^{\alpha,\mu} = \min_{\Psi} \{ \langle \Psi | \hat{T} + (1 - \alpha) \hat{U}_{HF}^{lr,\mu} + \alpha \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Psi \rangle \\ + \langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle + E_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Psi}] \}. \quad (13)$$

The minimizing wave function $\Psi^{\alpha,\mu}$ in Eq. (13) can be obtained self-consistently from the following nonlinear eigenvalue-type equation:

$$\left(\hat{T} + (1 - \alpha) \hat{U}_{HF}^{lr,\mu} + \alpha \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{V}_{ne} \right. \\ \left. + \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{Hxc}^{sr,\mu}}{\delta n(\mathbf{r})} [n_{\Psi^{\alpha,\mu}}] \hat{n}(\mathbf{r}) \right) |\Psi^{\alpha,\mu}\rangle = \mathcal{E}^{\alpha,\mu} |\Psi^{\alpha,\mu}\rangle. \quad (14)$$

It is readily seen, from Eqs. (12) and (14), that in the $\alpha = 0$ limit, $\Psi^{\alpha,\mu}$ reduces to the HF-srDFT determinant Φ_0^{μ} , while,

according to Eqs. (11) and (13), the auxiliary energy becomes, for $\alpha = 1$, the *exact* ground-state energy and $\Psi^{\alpha,\mu}$ reduces to the minimizing wave function Ψ^{μ} in Eq. (11). Using the intermediate normalization condition

$$\langle \Phi_0^{\mu} | \Psi^{\alpha,\mu} \rangle = 1, \quad 0 \leq \alpha \leq 1, \quad (15)$$

it was shown [1–3,24] that the wave function can be expanded through second order as follows:

$$|\Psi^{\alpha,\mu}\rangle = |\Phi_0^{\mu}\rangle + \alpha |\Psi^{(1)lr,\mu}\rangle + \alpha^2 |\Psi^{(2)\mu}\rangle + O(\alpha^3), \quad (16)$$

where the first-order contribution is the long-range analog of the MP1 wave function correction

$$|\Psi^{(1)lr,\mu}\rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij,ab} (t_{ij}^{ab(1)})^{lr,\mu} \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj} |\Phi_0^{\mu}\rangle \quad (17)$$

that is computed with HF-srDFT orbitals and orbital energies. Indeed, according to the Brillouin theorem, the density remains unchanged through first order, leading to the following Taylor expansion, through second order, for the density:

$$n_{\Psi^{\alpha,\mu}}(\mathbf{r}) = n_{\Phi_0^{\mu}}(\mathbf{r}) + \alpha^2 \delta n^{(2)\mu}(\mathbf{r}) + O(\alpha^3), \quad (18)$$

so that self-consistency effects in Eq. (14) do not contribute to the wave function through first order. Nonzero contributions actually appear through second order in the wave function [24]. Finally, the auxiliary energy can be expanded as [1,2]

$$E^{\alpha,\mu} = E^{(0)\mu} + \alpha E^{(1)\mu} + \alpha^2 E^{(2)\mu} + O(\alpha^3), \quad (19)$$

where, when considering the $\alpha = 1$ limit, the HF-srDFT energy is recovered through first order,

$$E_{HF}^{srDFT} = E^{(0)\mu} + E^{(1)\mu} \\ = \langle \Phi_0^{\mu} | \hat{T} + \hat{W}_{ee}^{lr,\mu} + \hat{V}_{ne} | \Phi_0^{\mu} \rangle + E_{Hxc}^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^{\mu}}], \quad (20)$$

and the second-order correction to the energy is the purely long-range MP2 correlation energy

$$E^{(2)\mu} = \sum_{ij,ab} (V_{ab}^{ij})^{lr,\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{lr,\mu}. \quad (21)$$

In summary, the HF-srDFT scheme defines an approximate one-parameter RSH exchange-correlation energy which combines exact long-range exchange with complementary srDFT exchange-correlation energies:

$$E_{xc,RSH}^{\mu} = - \sum_{ij} \langle ij | ji \rangle^{lr,\mu} + E_x^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^{\mu}}] + E_c^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^{\mu}}]. \quad (22)$$

Including second-order terms leads to the MP2-srDFT energy expression [2] (referred to as RSH + MP2 in Ref. [1]),

$$E_{MP2}^{srDFT} = E_{HF}^{srDFT} + E^{(2)\mu}, \quad (23)$$

which defines, according to Eq. (21), an approximate one-parameter range-separated double-hybrid exchange-correlation energy expression

$$E_{xc,RSDH}^{\mu} = - \sum_{ij} \langle ij | ji \rangle^{lr,\mu} + \sum_{ij,ab} (V_{ab}^{ij})^{lr,\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{lr,\mu} \\ + E_x^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^{\mu}}] + E_c^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^{\mu}}], \quad (24)$$

where both the purely short-range correlation energy and its coupling with the long-range one are described by the complementary short-range correlation density functional.

C. Alternative decomposition of the short-range exchange-correlation energy

Since the exact short-range exchange-correlation density-functional is unknown, local and semilocal approximations have been developed in order to perform practical srDFT calculations [6,10,11,19,25–28]. The former are based on the following decomposition of the srHxc energy:

$$\begin{aligned} E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n] &= E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n] + E_{\text{x}}^{\text{sr},\mu}[n] + E_{\text{c}}^{\text{sr},\mu}[n], \\ E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n] &= \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') w_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \\ E_{\text{x}}^{\text{sr},\mu}[n] &= \langle \Phi^{\text{KS}}[n] | \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} | \Phi^{\text{KS}}[n] \rangle - E_{\text{H}}^{\text{sr},\mu}[n], \end{aligned} \quad (25)$$

where the short-range correlation energy is defined with respect to the KS determinant $\Phi^{\text{KS}}[n]$ as in standard DFT. As an alternative, Toulouse, Gori-Giorgi, and Savin [16,29] proposed a decomposition which relies on the ground state $\Psi^{\mu}[n]$ of the long-range interacting system whose density equals n :

$$E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n] = \langle \Psi^{\mu}[n] | \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} | \Psi^{\mu}[n] \rangle + E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n]. \quad (26)$$

The first term on the right-hand side of Eq. (26) was referred to as “multideterminantal” (“md”) short-range exact exchange [29]. As shown in the following, it contains not only the short-range exchange energy but also coupling terms between long- and short-range correlations. Note that, according to Eq. (26), the complementary “md” short-range correlation functional differs from the conventional one defined in Eq. (25):

$$\begin{aligned} E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n] &= E_{\text{c}}^{\text{sr},\mu}[n] + \langle \Phi^{\text{KS}}[n] | \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} | \Phi^{\text{KS}}[n] \rangle \\ &\quad - \langle \Psi^{\mu}[n] | \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} | \Psi^{\mu}[n] \rangle. \end{aligned} \quad (27)$$

This expression has been used in Refs. [16,17] for developing short-range md LDA correlation functionals. Returning to the exact energy expression in Eq. (11), the srHxc energy can be written as

$$E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^{\mu}}] = \langle \Psi^{\mu} | \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} | \Psi^{\mu} \rangle + E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^{\mu}}], \quad (28)$$

using the decomposition in Eq. (26) and the first Hohenberg-Kohn theorem [30] which ensures, according to Eq. (14) in the $\alpha = 1$ limit, that Ψ^{μ} is the ground state of a long-range-interacting system and therefore

$$\Psi^{\mu}[n_{\Psi^{\mu}}] = \Psi^{\mu}. \quad (29)$$

When adding long- and short-range interactions in Eq. (11), the *exact* ground-state energy expression becomes [16]

$$E = \langle \Psi^{\mu} | \hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ne}} | \Psi^{\mu} \rangle + E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^{\mu}}]. \quad (30)$$

As shown in Sec. IID, using such an expression, in combination with the MP2-srDFT perturbation expansion of the wave function in Eq. (16), will enable us to define a class of RSDH functionals where both the purely long-range MP2 correlation energy and the long-range–short-range MP2 coupling term appear explicitly in the energy expansion through second order. Let us finally mention that, as shown by Sharkas *et al.* [31], regular double-hybrid density-functional energy expressions

can be derived when considering a scaled interaction λ_1/r_{12} instead of a long-range one based on the error function. With the notations of Ref. [32], the short-range exchange-correlation energy decomposition in Eq. (26) becomes, for the scaled interaction,

$$\bar{E}_{\text{Hxc}}^{\lambda_1}[n] = (1 - \lambda_1) \langle \Psi^{\lambda_1}[n] | \hat{W}_{\text{ee}} | \Psi^{\lambda_1}[n] \rangle + \bar{E}_{\text{c,md}}^{\lambda_1}[n], \quad (31)$$

where $\Psi^{\lambda_1}[n]$ is the ground state of the λ_1 -interacting system whose density equals n . As further discussed in Sec. IIE, the alternative class of RSDH functionals which is derived in this work can be connected to conventional two-parameter double hybrids by means of Eq. (31).

D. Alternative class of range-separated double-hybrid density-functionals

In order to derive a perturbation expansion of the energy based on Eq. (30), we introduce a modified auxiliary energy

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{\alpha,\mu} &= E^{\alpha,\mu} - E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^{\alpha,\mu}}] \\ &\quad + \alpha \frac{\langle \Psi^{\alpha,\mu} | \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} | \Psi^{\alpha,\mu} \rangle}{\langle \Psi^{\alpha,\mu} | \Psi^{\alpha,\mu} \rangle} + E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^{\alpha,\mu}}], \end{aligned} \quad (32)$$

which reduces, like $E^{\alpha,\mu}$, to the *exact* ground-state energy in the $\alpha = 1$ limit. As argued in Sec. IIA, RSDH functionals are well adapted to the description of weakly interacting systems. We also pointed out that, for standard μ values, the short-range integrals associated with dispersion interactions may be of the same order of magnitude as or smaller than their long-range counterparts. It is therefore relevant, for such systems, to consider the short-range interaction as a first-order contribution in perturbation theory, like the long-range fluctuation operator in MP2-srDFT [see Eq. (13)]. This justifies the multiplication by α of the short-range-interaction expectation value in Eq. (32). It also ensures that truncating the Taylor expansion of the modified auxiliary energy through second order is as relevant as for the auxiliary energy used in MP2-srDFT. Let us mention that the perturbation theory presented in the following differs from MP2-srDFT only by the energy expansion. Both approaches will indeed be based on the same wave function perturbation expansion. As discussed further in Sec. IIF, it is, in principle, possible to correct both the wave function and the energy consistently when combining *optimized effective potential* (OEP) techniques with range separation. Note also, in Eq. (32), the normalization factor in front of the short-range-interaction expectation value, which must be introduced since the intermediate normalization is used [see Eq. (15)]. From the wave function perturbation expansion in Eq. (16), we thus obtain the orthogonality condition $\langle \Phi_0^{\mu} | \Psi^{(1)\text{lr},\mu} \rangle = 0$ and, as a result, the following Taylor expansion:

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Psi^{\alpha,\mu} | \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} | \Psi^{\alpha,\mu} \rangle}{\langle \Psi^{\alpha,\mu} | \Psi^{\alpha,\mu} \rangle} &= \langle \Phi_0^{\mu} | \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} | \Phi_0^{\mu} \rangle + 2\alpha \langle \Phi_0^{\mu} | \\ &\quad \times \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} | \Psi^{(1)\text{lr},\mu} \rangle + O(\alpha^2). \end{aligned} \quad (33)$$

In addition, according to Eq. (18), the short-range density-functional energy difference can be expanded through second

order as

$$\begin{aligned} & (E_{c,md}^{sr,\mu} - E_{Hxc}^{sr,\mu})[n_{\Psi^{\alpha,\mu}}] \\ &= (E_{c,md}^{sr,\mu} - E_{Hxc}^{sr,\mu})[n_{\Phi_0^\mu}] + \alpha^2 \\ & \times \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta E_{c,md}^{sr,\mu}}{\delta n(\mathbf{r})} - \frac{\delta E_{Hxc}^{sr,\mu}}{\delta n(\mathbf{r})} \right) [n_{\Phi_0^\mu}] \delta n^{(2)\mu}(\mathbf{r}) \\ &+ O(\alpha^3). \end{aligned} \quad (34)$$

As a result, we obtain from Eqs. (19), (32), (33), and (34) the following Taylor expansion for the energy:

$$\tilde{E}^{\alpha,\mu} = \tilde{E}^{(0)\mu} + \alpha \tilde{E}^{(1)\mu} + \alpha^2 \tilde{E}^{(2)\mu} + O(\alpha^3), \quad (35)$$

where

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{(0)\mu} &= E^{(0)\mu} + (E_{c,md}^{sr,\mu} - E_{Hxc}^{sr,\mu})[n_{\Phi_0^\mu}], \\ \tilde{E}^{(1)\mu} &= E^{(1)\mu} + \langle \Phi_0^\mu | \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} | \Phi_0^\mu \rangle, \\ \tilde{E}^{(2)\mu} &= E^{(2)\mu} + 2 \langle \Phi_0^\mu | \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} | \Psi^{(1)lr,\mu} \rangle \\ &+ \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta E_{c,md}^{sr,\mu}}{\delta n(\mathbf{r})} - \frac{\delta E_{Hxc}^{sr,\mu}}{\delta n(\mathbf{r})} \right) [n_{\Phi_0^\mu}] \delta n^{(2)\mu}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (36)$$

According to Eq. (20), in the $\alpha = 1$ limit, we recover through first order what can be referred to as a RSH energy expression with *full-range* integrals (RSHf)

$$\begin{aligned} E_{RSHf} &= \tilde{E}^{(0)\mu} + \tilde{E}^{(1)\mu} \\ &= \langle \Phi_0^\mu | \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne} | \Phi_0^\mu \rangle + E_{c,md}^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^\mu}], \end{aligned} \quad (37)$$

which defines the approximate one-parameter RSHf exchange-correlation energy

$$E_{xc,RSHf}^\mu = - \sum_{ij} \langle ij | ji \rangle + E_{c,md}^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^\mu}]. \quad (38)$$

Turning to the second-order energy corrections in Eq. (36), the second term on the right-hand side of the third equation can be identified, by analogy with Eq. (4), as the long-range–short-range MP2 coupling term that was introduced in the range-separated expression of the MP2 correlation energy in Eq. (10):

$$2 \langle \Phi_0^\mu | \hat{W}_{ee}^{sr,\mu} | \Psi^{(1)lr,\mu} \rangle = 2 \sum_{ij,ab} (V_{ab}^{ij})^{sr,\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{lr,\mu}. \quad (39)$$

Note that this coupling is here expressed in terms of the HF-srDFT orbitals and orbital energies. We thus deduce from Eq. (21) the final expression for the second-order correction to the energy:

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{(2)\mu} &= \sum_{ij,ab} [(V_{ab}^{ij})^{lr,\mu} + 2(V_{ab}^{ij})^{sr,\mu}] (t_{ij}^{ab(1)})^{lr,\mu} \\ &+ \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta E_{c,md}^{sr,\mu}}{\delta n(\mathbf{r})} - \frac{\delta E_{Hxc}^{sr,\mu}}{\delta n(\mathbf{r})} \right) [n_{\Phi_0^\mu}] \delta n^{(2)\mu}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (40)$$

Note that Eqs. (37) and (40) provide an energy expression which is *exact* through second order. Note also that, in contrast to MP2-srDFT [3,33] for which the auxiliary energy in Eq. (13) has a variational expression, the $2n + 1$ rule is not fulfilled here as the modified auxiliary energy expression in Eq. (32) is not variational. In other words, the Hellmann-Feynman theorem does not hold in this context. If we neglect the second-order correction to the density, which is well justified for molecular systems which are not multiconfigurational [6,24], we obtain

a RSDH energy expression involving, through the exchange energy, full-range integrals (RSDHf)

$$E_{RSDHf} = E_{RSHf} + \sum_{ij,ab} [(V_{ab}^{ij})^{lr,\mu} + 2(V_{ab}^{ij})^{sr,\mu}] (t_{ij}^{ab(1)})^{lr,\mu}. \quad (41)$$

Note that, according to Eqs. (21), (23), and (41), the same long-range correlation energy expression, which is based on MP2 theory, is used in both RSDHf and MP2-srDFT schemes. The former differs from the latter, in the second-order correlation energy correction, only by the coupling between long- and short-range correlations that is now described within MP2 theory,

$$\begin{aligned} E_{RSDHf} - E_{MP2}^{srDFT} &= E_{RSHf} + 2 \sum_{ij,ab} (V_{ab}^{ij})^{sr,\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{lr,\mu} \\ &- E_{HF}^{srDFT}. \end{aligned} \quad (42)$$

Hence, according to Eq. (38), the RSDHf energy expression in Eq. (41) defines an alternative approximate one-parameter RSDH exchange-correlation energy,

$$\begin{aligned} E_{xc,RSDHf}^\mu &= - \sum_{ij} \langle ij | ji \rangle + \sum_{ij,ab} [(V_{ab}^{ij})^{lr,\mu} + 2(V_{ab}^{ij})^{sr,\mu}] \\ &\times (t_{ij}^{ab(1)})^{lr,\mu} + E_{c,md}^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^\mu}], \end{aligned} \quad (43)$$

which is, in addition, self-interaction free as both long- and short-range exchange energies are treated exactly. In conclusion, according to Eqs. (24) and (43), RSDHf differs from MP2-srDFT in terms of exchange and correlation energies as follows:

$$\begin{aligned} E_{xc,RSDHf}^\mu - E_{xc,RSDH}^\mu &= - \sum_{ij} \langle ij | ji \rangle^{sr,\mu} - E_x^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^\mu}], \\ E_{c,RSDHf}^\mu - E_{c,RSDH}^\mu &= E_{c,md}^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^\mu}] + 2 \sum_{ij,ab} (V_{ab}^{ij})^{sr,\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{lr,\mu} \\ &- E_c^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^\mu}]. \end{aligned} \quad (44)$$

It is known that, in practice, standard hybrid functionals use only a fraction of the exact exchange. The situation here is quite different as a part of the correlation energy is treated explicitly in perturbation theory. In this respect, it is not irrelevant to investigate RSDH schemes that use 100% of full-range exact exchange. Numerical results presented in Sec. IV actually support this statement. Nevertheless, as shown in Appendix A, a two-parameter RSDHf (2RSDHf) model can be formulated when introducing a fraction λ of exact short-range exchange energy. This leads to the following exchange-correlation expression:

$$\begin{aligned} E_{xc,2RSDHf}^{\mu,\lambda} &= - \sum_{ij} [\langle ij | ji \rangle^{lr,\mu} + \lambda \langle ij | ji \rangle^{sr,\mu}] \\ &+ \sum_{ij,ab} [(V_{ab}^{ij})^{lr,\mu} + 2\lambda (V_{ab}^{ij})^{sr,\mu}] (t_{ij}^{ab(1)})^{lr,\mu} \\ &+ (1 - \lambda) (E_x^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^\mu}] + E_c^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^\mu}]) \\ &+ \lambda E_{c,md}^{sr,\mu}[n_{\Phi_0^\mu}]. \end{aligned} \quad (45)$$

As readily seen in Eq. (45), the 2RSDHf scheme reduces to the MP2-srDFT and RSDHf models in the $\lambda = 0$ and $\lambda = 1$ limits,

respectively. Note that, for any value of λ , the long-range exchange and purely long-range correlation energies are fully treated at the HF and MP2 levels, respectively. As a result, the second parameter λ can only be used for possibly improving, in practice, the description of the complementary short-range energy. Such a scheme is not further investigated in this paper and is left for future work.

E. Connection with conventional double hybrids

As shown in Refs. [32,34], the exchange-correlation energy expression that is used in conventional *two-parameter double hybrids* (2DHs),

$$E_{xc,2DH}^{a_x,a_c} = -a_x \sum_{ij} \langle ij | ji \rangle + (1 - a_x) E_x[n] + (1 - a_c) E_c[n] + a_c \sum_{ij,ab} V_{ab}^{ij} t_{ij}^{ab(1)}, \quad (46)$$

can be derived within density-functional perturbation theory when the following conditions are fulfilled:

$$\begin{aligned} 0 &\leq a_x \leq 1, \\ 0 &\leq a_c \leq a_x^2. \end{aligned} \quad (47)$$

This is achieved when applying the MP2 approach to an electronic system whose interaction is scaled as λ_1/r_{12} where

$$\lambda_1 = a_x - \sqrt{a_x^2 - a_c}. \quad (48)$$

As already mentioned in Sec. II C, an analogy can be made between regular double hybrids and the RSDHf model derived in Sec. II D, considering first, according to Eq. (43), a fraction of 100% for the exact exchange energy,

$$a_x = 1, \quad (49)$$

which, according to Eq. (48), leads to

$$a_c = 1 - (1 - \lambda_1)^2. \quad (50)$$

When switching from the scaled to the long-range interaction,

$$\lambda_1/r_{12} \rightarrow w_{ee}^{lr,\mu}(r_{12}), \quad (51)$$

or equivalently

$$(1 - \lambda_1)/r_{12} \rightarrow w_{ee}^{sr,\mu}(r_{12}), \quad (52)$$

the fraction of MP2 correlation energy in a regular double hybrid becomes, according to Eqs. (50) and (52),

$$a_c \sum_{ij,ab} V_{ab}^{ij} t_{ij}^{ab(1)} \rightarrow \sum_{ij,ab} V_{ab}^{ij} t_{ij}^{ab(1)} - \sum_{ij,ab} (V_{ab}^{ij})^{sr,\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{sr,\mu}, \quad (53)$$

and, from Eq. (31) as well as Eqs. (10), (13), and (36) in Ref. [32], we obtain for the DFT correlation term

$$(1 - a_c) E_c[n] \approx \bar{E}_{c,md}^{\lambda_1}[n] \rightarrow E_{c,md}^{sr,\mu}[n], \quad (54)$$

where, on the left-hand side of Eq. (54), the uniform coordinate scaling in the density has been neglected, as in conventional double hybrids [31,32]. As a result, using Eqs. (4) and (10), we

recover by simple analogy the RSDHf exchange-correlation energy expression of Eq. (43).

F. Calculation of the orbitals

As mentioned in Sec. II D, the RSDHf exchange-correlation energy expression in Eq. (43) would be *exact* through second order if the second-order corrections to the density had not been neglected. In practical calculations, further approximations must be considered. The first one concerns the short-range md correlation energy functional for which local approximations have been developed [16,17]. The second one is related to the calculation of the HF-srDFT orbitals which is “exact” only if Eq. (12) is solved with the *exact* srHxc density-functional potential. In this work, an approximate short-range LDA (srLDA) potential will be used. Note that, as an alternative, OEP techniques could also be applied for obtaining possibly more accurate srHxc potential and orbitals [16,29]. The simplest procedure, referred to as the HF-srOEP method, would consist in optimizing the short-range potential at the RSHf level, by analogy with the *density-scaled two-parameter* HF-OEP (DS2-HF-OEP) scheme of Ref. [32], that is, without including long-range and long-range–short-range MP2 contributions to the srOEP. There is no guarantee that the corresponding MP2-srOEP scheme will perform better than RSDHf, simply because correlation effects may affect the orbitals and the orbital energies significantly. Moreover, the srOEP scheme would also depend on the approximation used for the short-range md correlation functional. Numerical calculations would be necessary to assess the accuracy of the MP2-srOEP scheme. Work is currently in progress in this direction.

III. COMPUTATIONAL DETAILS

The RSDHf exchange-correlation energy expression in Eq. (43) has been implemented in a development version of the DALTON program package [35]. The complementary md srLDA functional of Paziani *et al.* [17] has been used. The HF-srLDA orbitals, which are used in the computation of both RSDHf and MP2-srLDA energies, were obtained with the srLDA exchange-correlation functional of Toulouse *et al.* [10]. The latter was also used for calculating the complementary srDFT part of the MP2-srLDA energy. Note that the md srLDA functional is not expected to reduce to the srLDA correlation functional of Ref. [10] in the $\mu = 0$ limit, as it should in the exact theory according to Eq. (27). Indeed, while the former is based on quantum Monte Carlo calculations, the latter was analytically parametrized from CC calculations performed on a long-range-interacting uniform electron gas. Interaction energy curves have been computed for the first four noble-gas dimers. Augmented correlation-consistent polarized quadruple- ζ basis sets (aug-cc-pVQZ) of Dunning and co-workers [36–41] have been used. Comparison is made with regular MP2 and coupled-cluster with single, double, and perturbative triple excitations (CCSD(T)) approaches. The counterpoise method has been used for removing the BSSE. Equilibrium distances (R_e), equilibrium interaction energies (D_e) and harmonic vibrational wave numbers (ω_e) have been obtained through fits by a second-order Taylor expansion of

the interaction energy

$$U(R) = -D_e + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2, \quad (55)$$

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_0}},$$

where c is the speed of light in the vacuum and μ_0 is the reduced mass of the dimer. An extended Levenberg-Marquardt algorithm [42] on a set of points from $R_e - 0.02a_0$ to $R_e + 0.02a_0$ by steps of $0.01a_0$ has been used. C_6 dispersion coefficients have been calculated by fitting the expression $U(R) = -C_6/R^6$ with the same algorithm on a set of points from $30.0a_0$ to $60.0a_0$ by steps of $5.0a_0$ [1]. Hard-core radii have been calculated by searching for the distance σ at which $U(\sigma) = 0$. The analytical potential curves of Tang and Toennies [20] are used as reference.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Choice of the μ parameter

In this section we discuss the choice of the range-separation parameter μ for practical MP2-srDFT and RSDHf calculations. Following the prescription of Fromager *et al.* [22], which consists in assigning short-range correlation effects to the

density-functional part of the energy to the maximum possible extent, we investigate, for the first four noble-gas atoms, the variation of the second-order correlation energy, in both MP2-srDFT and RSDHf methods, when increasing μ from zero. Results are shown in Fig. 1. The recipe given in Ref. [22] for the definition of an optimal μ value consists in determining the largest μ value, in systems that do not exhibit long-range correlation effects, for which the energy correction induced by the long-range post-HF treatment remains relatively small ($1 mE_h$ was used as threshold in Ref. [22]). Such a value ensures that the Coulomb hole is essentially described within DFT. For MP2-srDFT, this criterion leads to the value $\mu = 0.4a_0^{-1}$ (see Fig. 1) which is in agreement with previous works based on multiconfiguration srDFT calculations [22,43]. As shown by Strömsheim *et al.* [44], this value ensures that most of the dispersion in He_2 is assigned to the long-range interaction. It is relatively close to $0.5a_0^{-1}$, which is used in RSH + IrMP2 and RSH + IrRPA calculations [1,9,12,13,45] and that has been calibrated for reproducing at the exchange-only RSH level atomization energies of small molecules [23]. In the case of RSDHf, the second-order correlation energy deviates from zero (within an accuracy of $1 mE_h$) for much smaller μ values (about $0.15a_0^{-1}$) and is, up to $0.4a_0^{-1}$, completely dominated by the lr-sr MP2 coupling term. One may thus conclude that the prescription of Ref. [22] leads to different optimal μ values

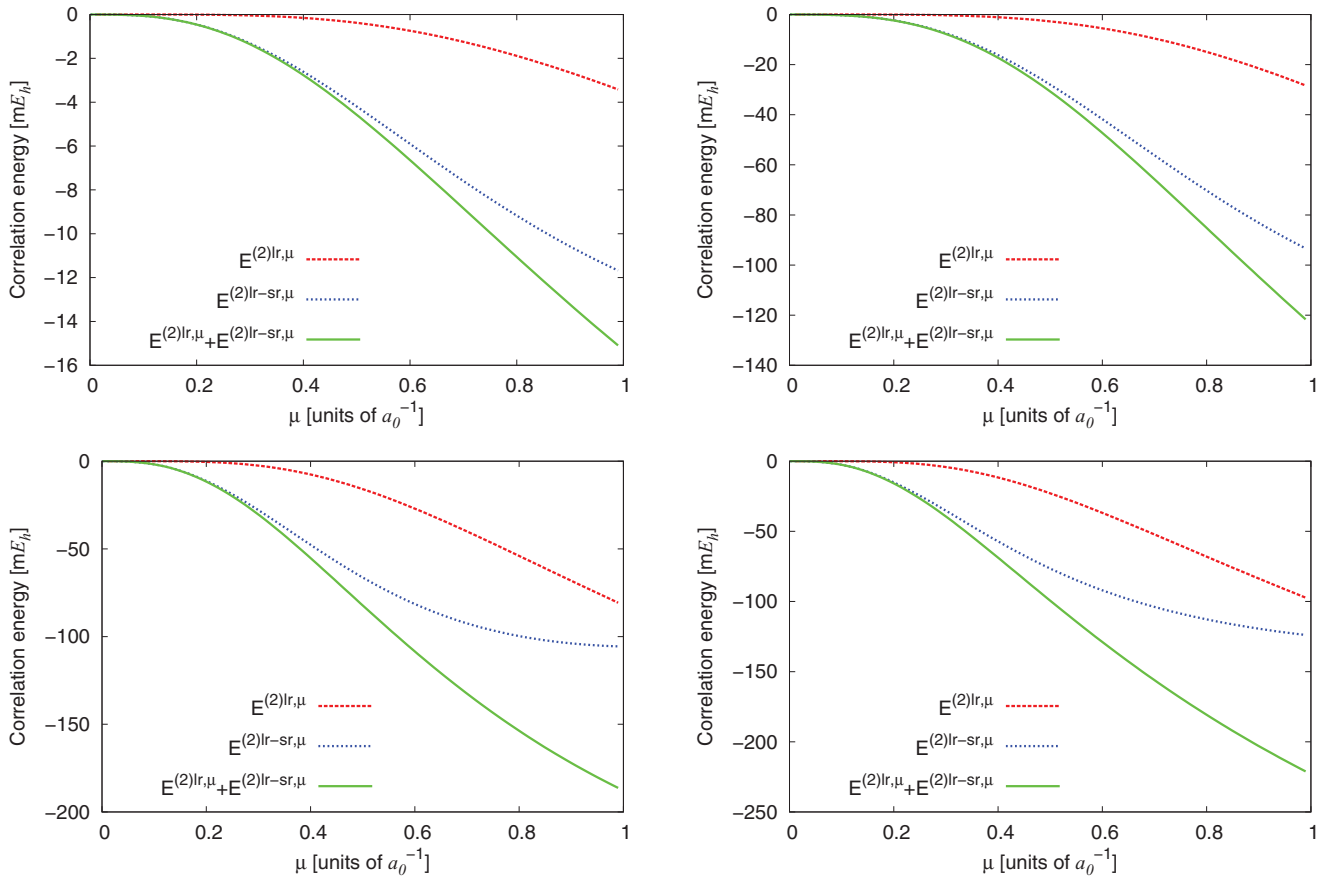


FIG. 1. (Color online) Long-range $E^{(2)lr,\mu}$ (dashed red line) and long-range–short-range $E^{(2)lr-sr,\mu}$ (dotted blue line) MP2 correlation energies, as well as the sum of the two contributions (solid green line), computed with the HF-srDFT orbitals and orbital energies for He (top left), Ne (top right), Ar (bottom left), and Kr (bottom right) atoms when varying the μ parameter.

when considering RSDHf energies. It is in fact more subtle. Let us first note that Fig. 1 can be rationalized when considering the Taylor expansion of the range-separated MP2 correlation energy as $\mu \rightarrow 0$, which leads to

$$\begin{aligned} \sum_{ij,ab} (V_{ab}^{ij})^{\text{lr},\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{lr},\mu} &= A_6 \mu^6 + O(\mu^7), \\ 2 \sum_{ij,ab} (V_{ab}^{ij})^{\text{sr},\mu} (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{lr},\mu} &= B_3 \mu^3 + B_4 \mu^4 + B_5 \mu^5 \\ &\quad + B_6 \mu^6 + O(\mu^7), \end{aligned} \quad (56)$$

where the expansion coefficients are expressed in terms of the KS orbitals and orbital energies (see Appendix B). The fact that the lr-sr MP2 coupling term varies as μ^3 for small μ values, while the purely long-range MP2 correlation energy varies as μ^6 , explains the earlier deviation from zero observed for the RSDHf second-order correlation energy. It also helps to realize that the RSDHf second-order correlation energy is not the right quantity to consider when applying the recipe of Fromager *et al.* [22] with a threshold of $1mE_h$, as its variation for small μ values depends more on the short-range interaction than the long-range one. Note that the lowest-order terms in Eq. (56) simply arise from the Taylor expansion of the long- and short-range interactions [11]

$$\begin{aligned} w_{\text{ee}}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\mu - \frac{1}{3} \mu^3 r_{12}^2 + O(\mu^5) \right), \\ w_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) &= \frac{1}{r_{12}} + O(\mu), \end{aligned} \quad (57)$$

which can be inserted into the range-separated MP2 correlation energy expression in Eq. (10). In conclusion, the order of magnitude of the purely long-range MP2 correlation energy only should be used for choosing μ with the energy criterion of Ref. [22], exactly as in MP2-srDFT. Hence, RSDHf calculations presented in the following have been performed with $\mu = 0.4a_0^{-1}$. Note, however, that the lr-sr MP2 curve in Fig. 1 is still of interest as it exhibits, for all the noble gases considered, an inflection point around $(0.4\text{--}0.5)a_0^{-1}$ which can be interpreted as the transition from short-range to long-range interaction regimes as μ increases. This confirms that choosing $\mu = 0.4a_0^{-1}$ for the purpose of assigning the Coulomb hole to the short-range interaction is relevant. A change in curvature was actually expected as, in both the $\mu = 0$ and $\mu \rightarrow +\infty$ limits, the coupling term strictly equals zero. Let us finally mention that natural orbital occupancies computed through second order can also be used to justify the choice of μ in MP2-srDFT [22,24], and consequently in RSDHf theory, as both methods rely on the same wave function perturbation expansion.

B. Analysis of the interaction energy curves

Interaction energy curves have been computed for the first four noble-gas dimers with the various range-separated hybrid and double-hybrid schemes presented in Secs. II B and II D, using the srLDA. As discussed in Sec. IV A, the μ parameter was set to $0.4a_0^{-1}$. Comparison is made with conventional MP2 and CCSD(T) results. The curves are shown in Fig. 2. As expected from Ref. [1], the HF-srLDA and RSHf models do not describe weak interactions between the two atoms as they

both neglect long-range correlation effects. Interestingly the RSHf functional is even more repulsive than the HF-srLDA. According to Eqs. (22) and (38) the two methods differ by (i) the short-range exchange energy, which is treated with a LDA-type functional within the HF-srLDA and exactly within the RSHf method, and (ii) the complementary short-range correlation energy which is in both cases treated with a LDA-type functional but includes within the HF-srLDA more correlation than in RSHf. The RSHf curve could thus be expected to get closer to the regular HF curve which was shown to be more repulsive than the HF-srLDA, at least for Ne and heavier noble-gas dimers [1]. When the lr-sr MP2 coupling term is added to the RSHf energy (RSHf + lr-srMP2 curve in Fig. 2), the interaction energy curve becomes less repulsive than the HF-srLDA one. This means that using an exact short-range exchange energy in combination with a purely short-range density-functional correlation energy and a lr-sr MP2 coupling term, as in the RSHf + lr-srMP2 methods, can provide substantially different interaction energies when comparison is made with a range-separated DFT method where the complementary short-range exchange-correlation energy is entirely described with an approximate density functional, as in the HF-srLDA. Let us stress that this difference, which is significant for He₂, is the one obtained when comparing RSDHf and MP2-srLDA interaction energies, since both are computed with the same purely long-range MP2 term which enables recovery of the dispersion interactions on the MP2 level [see Eq. (42)]. As the RSDHf functional binds more than MP2-srLDA, RSDHf binding energies become closer to the experimental values for He₂ and Ne₂. In the former case, the RSDHf and CCSD(T) curves are almost on top of each other and are the closest to experiment. For Ar₂ and Kr₂, as the MP2-srLDA already performs well, the RSDHf functional slightly overbinds. The error on the binding energy is still in absolute value comparable to that obtained with the CCSD(T) theory while the equilibrium bond distances remain accurate and closer to experiment than those from CCSD(T) (see Table I). We should stress here that comparison with CCSD(T) results is not completely fair as those are not fully basis-set converged while the MP2-srLDA and RSDHf results are almost converged, which is, of course, a nice feature of range-separated schemes. This point will be discussed further in Sec. IV C.

Following Kullie and Saue [4], we computed for analysis purposes long- and short-range exchange-correlation energy contributions to the RSDHf and MP2-srLDA interaction energies when varying the μ parameter for Ar₂ at $R = 7.013a_0$ and $10a_0$. In the former case, which corresponds to the RSDHf equilibrium geometry, we first notice in Fig. 3(a) that, for $\mu = 0.4a_0^{-1}$, the computed srLDA and exact short-range exchange energies are fortuitously equal and strongly attractive. As a result the difference between RSDHf and MP2-srLDA interaction energies is due only to the complementary short-range correlation energy. Since the srLDA correlation energy numerically equals for $\mu = 0.4a_0^{-1}$ the lr-sr MP2 coupling term, again fortuitously, this difference reduces to the complementary md srLDA correlation energy [see Eq. (44)] which is attractive and thus makes the RSDHf functional bind more than the MP2-srLDA. It is then instructive to vary μ around $0.4a_0^{-1}$. As μ decreases the srLDA exchange becomes

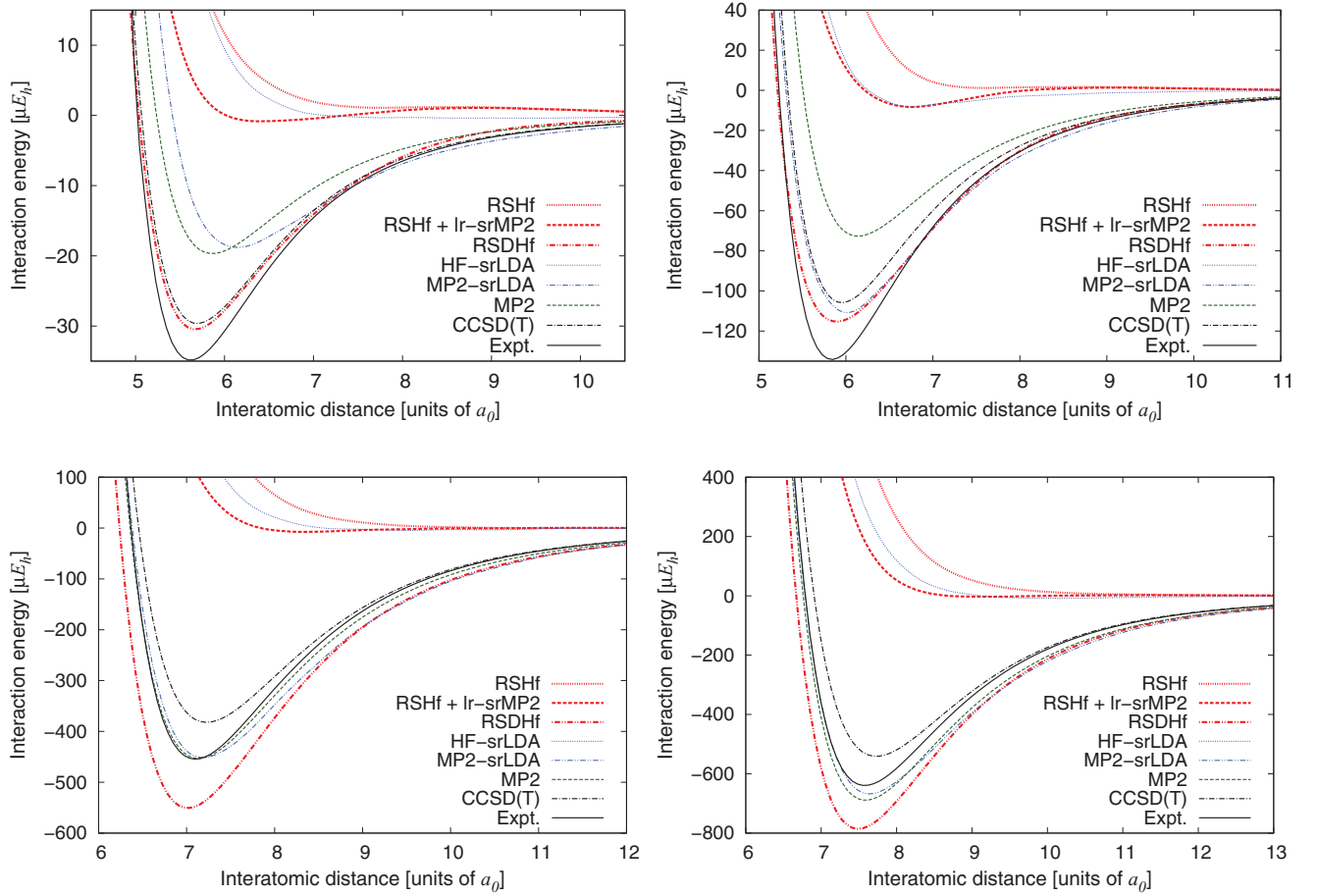


FIG. 2. (Color online) Interaction energy curves obtained for He_2 (top left), Ne_2 (top right), Ar_2 (bottom left), and Kr_2 (bottom right) with conventional srLDA schemes (thin dotted and double-dot-dashed blue lines) and the alternative range-separated models (thick red lines). See text for further details. Comparison is made with MP2 (thin dashed green line), CCSD(T) (dot-dashed black line), and the experimental (solid black line) results of Ref. [20]. The μ parameter is set to $0.4a_0^{-1}$.

increasingly attractive while the srLDA correlation interaction energy does not vary significantly [see Fig. 3(a)]. As a result the MP2-srLDA, which reduces to the standard LDA in the $\mu = 0$ limit, increasingly overbinds when $\mu \leq 0.2a_0^{-1}$. On the contrary, the RSDHf energy is less attractive as μ decreases from $0.4a_0^{-1}$ and becomes repulsive for $\mu \leq 0.25a_0^{-1}$. In the latter case, the purely long-range MP2 interaction energy becomes negligible, as already observed for Kr_2 by Kullie and Saue [4]. The attractive lr-sr MP2 coupling term also decreases in absolute value but remains significant for $0.1 \leq \mu \leq 0.2a_0^{-1}$, as expected from the analysis in Sec. IV A. As the attractive md srLDA correlation contribution does not vary significantly as μ decreases while the exact short-range exchange becomes less attractive, the RSDHf energy does become repulsive. Note that, for $\mu = 0$, the md srLDA correlation interaction energy does not reduce exactly to the srLDA correlation value, as it should in the exact theory, simply because the functionals were not developed from the same uniform electron gas model (see Sec. III). Beyond $\mu = 0.4a_0^{-1}$ the lr-sr MP2 coupling decreases in absolute value as does the difference between RSDHf and MP2-srLDA interaction energies, which is consistent with the fact that both methods reduce to standard MP2 in the $\mu \rightarrow +\infty$ limit.

Let us now focus on the lr-sr MP2 contribution to the interaction energy. According to Eq. (39) it is constructed from the product of long- and short-range integrals associated with dispersion-type double excitations, namely, simultaneous single excitations on each monomer. For a given bond distance R we can define from the atomic radius R_a a reference $\mu_{\text{ref}} = 1/(R - 2R_a)$ parameter for which both long- and short-range integrals are expected to be significant and therefore give the largest absolute value for the lr-sr MP2 interaction energy. When using $R_a = 1.34a_0$ in the case of Ar, we obtain $\mu_{\text{ref}} = 0.23a_0^{-1}$ and $0.14a_0^{-1}$ for $R = 7.013a_0$ and $10a_0$, respectively. These values are in relatively good agreement with the minima of the lr-sr MP2 term in Figs. 3(a) and 3(b). Even though, for $\mu = 0.4a_0^{-1}$, the lr-sr MP2 coupling term does not reach its largest contribution to the equilibrium interaction energy, it is still far from negligible. It actually contributes about one-half of the binding energy, which explains why the RSDHf and MP2-srLDA curves differ substantially in the equilibrium region. At the larger $R = 10a_0$ distance, $\mu = 0.4a_0^{-1}$ is too large, when compared to $0.14a_0^{-1}$, for the lr-sr MP2 coupling to contribute significantly [see Fig. 3(b)]. Similarly the complementary short-range exchange-correlation terms are relatively small and completely

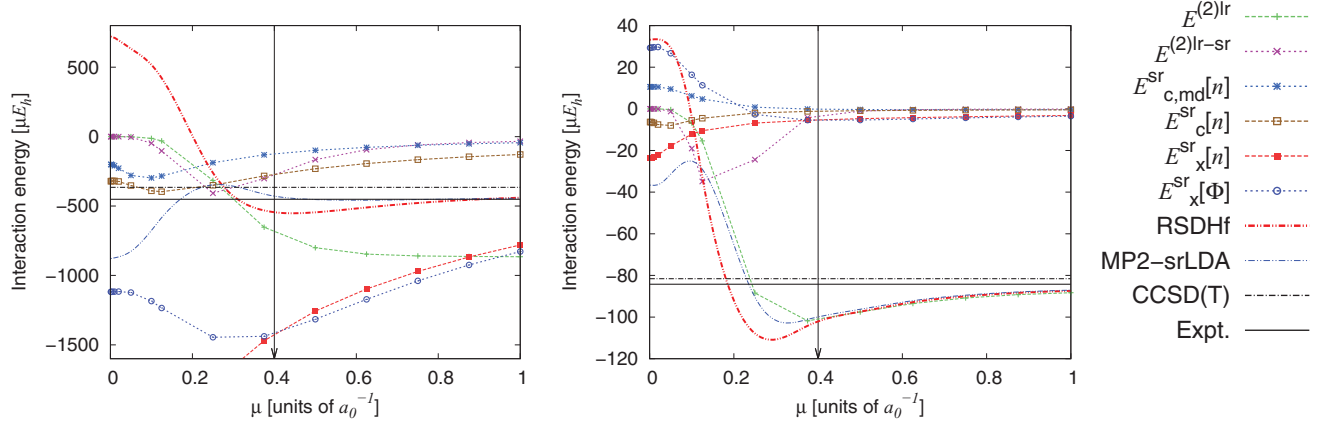


FIG. 3. (Color online) Decomposition of the μ -dependent RSDHf (thick double-dot-dashed red line) and MP2-srLDA (thin double-dot-dashed blue line) interaction energies for Ar_2 at both $R = 7.013a_0$ (left) and $10.0a_0$ (right) bond distances. $E^{(2)\text{lr}}$, $E^{(2)\text{lr-sr}}$, $E_x^{\text{sr}}[\Phi] = -\sum_{ij} \langle ij | ji \rangle^{\text{sr}, \mu}$, and n denote the purely long-range MP2 interaction energy, the long-range-short-range coupling contribution, the exact short-range exchange energy contribution computed with the HF-srDFT orbitals, and the HF-srDFT density, respectively. See text for further details. Comparison is made with conventional CCSD(T) (dotted-dashed black line) and experimental (black solid line) results.

dominated by the purely long-range MP2 term. This explains why the RSDHf and MP2-srLDA interaction energy curves get closer as R increases.

C. Performance of the RSDHf model

Equilibrium binding energies (D_e), equilibrium bond distances (R_e), harmonic vibrational wave numbers (ω_e), hard-core radii (σ), and C_6 dispersion coefficients have been computed at the RSDHf level for the first four noble-gas

dimers. Results are presented in Table I where comparison is made with MP2-srLDA, MP2, and CCSD(T) results. As mentioned previously, the RSDHf functional binds more than the MP2-srLDA which is an improvement for both He_2 and Ne_2 , in terms of equilibrium bond distances, binding energies, and hard-core radii. Interestingly, Toulouse *et al.* [9] observed similar trends when replacing in the MP2-srDFT calculation the long-range MP2 treatment by a long-range RPA description including the long-range HF exchange response kernel (RPax), or when using a long-range CCSD(T) description. For

TABLE I. Equilibrium bond distances (R_e/a_0), binding energies ($D_e/\mu E_h$), harmonic vibrational wave numbers (ω_e/cm^{-1}), C_6 dispersion coefficients (C_6/a_0^6), and hard-core radii (σ/a_0) computed for the first four noble-gas dimers at the RSDHf and MP2-srLDA levels. Comparison is made with MP2 and CCSD(T) values. Reduced constants, which are obtained when dividing by the accurate “experimental” values of Ref. [20], are given in parentheses.

		MP2	CCSD(T)	MP2-srLDA	RSDHf	Expt. ^a
He_2	R_e	5.862 (1.043)	5.690 (1.013)	6.147 (1.094)	5.670 (1.009)	5.618 (1.000)
	D_e	19.67 (0.564)	29.63 (0.850)	18.81 (0.539)	30.47 (0.874)	34.87 (1.000)
	ω_e	24.9 (0.780)	30.3 (0.886)	21.2 (0.620)	31.1 (0.909)	34.2 (1.000)
	C_6	1.203 (0.815)	1.467 (0.994)	1.613 (1.093)	1.586 (1.075)	1.476 (1.000)
	σ	5.235 (1.043)	5.066 (1.010)	5.414 (1.079)	5.037 (1.004)	5.018 (1.000)
Ne_2	R_e	6.138 (1.051)	5.952 (1.019)	6.015 (1.030)	5.893 (1.009)	5.839 (1.000)
	D_e	72.70 (0.542)	105.83 (0.789)	110.87 (0.826)	115.29 (0.859)	134.18 (1.000)
	ω_e	20.7 (0.704)	25.7 (0.874)	24.3 (0.827)	22.3 (0.758)	29.4 (1.000)
	C_6	5.320 (0.821)	7.967 (1.229)	6.819 (1.052)	7.369 (1.137)	6.480 (1.000)
	σ	5.505 (1.053)	5.331 (1.019)	5.310 (1.015)	5.213 (0.997)	5.230 (1.000)
Ar_2	R_e	7.133 (1.005)	7.227 (1.018)	7.183 (1.012)	7.013 (0.988)	7.099 (1.000)
	D_e	453.08 (0.997)	382.13 (0.841)	451.32 (0.993)	550.71 (1.212)	454.50 (1.000)
	ω_e	30.5 (0.953)	27.9 (0.872)	28.6 (0.893)	33.8 (1.056)	32.0 (1.000)
	C_6	77.56 (1.174)	66.10 (1.001)	80.43 (1.217)	89.71 (1.358)	66.07 (1.000)
	σ	6.357 (0.998)	6.454 (1.014)	6.381 (1.002)	6.237 (0.980)	6.367 (1.000)
Kr_2	R_e	7.587 (1.001)	7.729 (1.020)	7.642 (1.008)	7.491 (0.989)	7.578 (1.000)
	D_e	689.18 (1.078)	541.08 (0.846)	668.02 (1.045)	785.60 (1.229)	639.42 (1.000)
	ω_e	24.3 (0.996)	21.6 (0.889)	24.2 (0.996)	26.2 (1.078)	24.3 (1.000)
	C_6	165.09 (1.230)	129.26 (0.963)	160.30 (1.195)	175.07 (1.305)	134.19 (1.000)
	σ	6.760 (0.996)	6.906 (1.017)	6.785 (0.999)	6.668 (0.982)	6.789 (1.000)

^aReference [20].

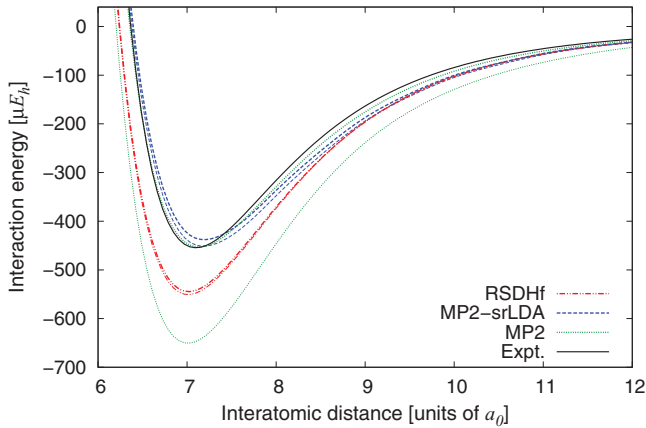


FIG. 4. (Color online) RSDHf (red double-dot-dashed lines), MP2-srLDA (blue dashed lines), and regular MP2 (green dotted lines) interaction energy curves of Ar_2 with (thick lines) and without (thin lines) BSSE correction. The μ parameter is set to $0.4a_0^{-1}$.

He_2 , the RSDHf harmonic vibrational wave number is closer to experiment than the MP2-srLDA one, but not for Ne_2 . In this case it is still more accurate than the regular MP2 method. For Ar_2 and Kr_2 , the RSDHf theory overestimates both equilibrium binding energies and harmonic vibrational wave numbers but the errors are comparable in absolute value to the CCSD(T) errors. On the other hand, the equilibrium bond distances remain relatively accurate when compared to MP2-srLDA values. The two-parameter extension of the RSDHf method in Eq. (45) might be a good compromise for improving MP2-srLDA results while avoiding overbinding. Calibration studies on a larger test set should then be performed. Work is in progress in this direction.

Concerning the C_6 coefficients, the differences between RSDHf and MP2-srLDA values are -0.027 , $+0.55$, $+9.28$, and $+14.8$ for He_2 , Ne_2 , Ar_2 , and Kr_2 , respectively. Comparison can be made with the difference between the CCSD(T)-srDFT and MP2-srDFT values of Toulouse *et al.* [9]: $+0.49$, $+1.28$, $+4.3$, and $+1.0$, respectively. One could have expected

these differences to be larger in absolute value than the previous ones, as the RSDHf approach describes the long-range correlation within MP2 theory, as in MP2-srDFT. For Ne_2 and the heavier dimers, the lr-sr MP2 coupling term might not be completely negligible at large distance, even though its contribution to the interaction energy is significantly smaller than the purely long-range MP2 one. This should be investigated further on a larger test set, including, for example, the benzene dimer. Replacing the long-range MP2 treatment with a long-range RPA calculation in the RSDHf model would then be interesting to investigate [13]. Work is in progress in this direction. Let us finally mention that the advantages of MP2-srDFT with respect to the BSSE and the basis set convergence are preserved in the RSDHf model as both methods rely on the same wave function perturbation expansion. This is illustrated in Fig. 4 for Ar_2 , where the BSSE appears to be even smaller at the RSDHf level than within MP2-srLDA, and in Fig. 5 for He_2 and Ne_2 , where the basis set convergence is shown to be much faster for both RSDHf and MP2-srLDA than standard MP2 and CCSD(T) calculations.

V. CONCLUSION

The alternative decomposition of the short-range exchange-correlation energy initially proposed by Toulouse *et al.* [16] has been used in the context of range-separated density-functional perturbation theory. An exact energy expression has been derived through second order and a connection with conventional double-hybrid density-functionals has been made. When the second-order correction to the density is neglected, an alternative type of range-separated double-hybrid density-functional is obtained. It is referred to as RSDHf where f stands for full range as the regular full-range interaction appears explicitly in the energy expression that is expanded through second order. Its specificity relies on (i) the use of an exact short-range exchange energy, and (ii) the description of the coupling between long- and short-range correlations at the MP2 level. Promising results were obtained

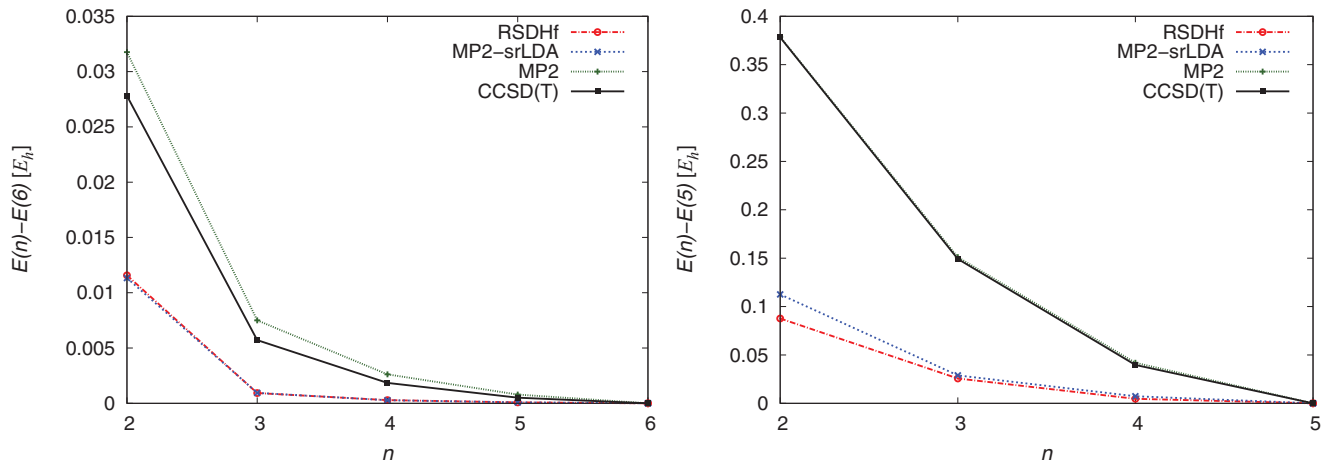


FIG. 5. (Color online) Basis set (aug-cc-pVnZ) convergence for the RSDHf and MP2-srLDA total energies in He_2 (left) and Ne_2 (right). Experimental equilibrium distances [20] and $\mu = 0.4a_0^{-1}$ were used. Comparison is made with conventional MP2 and CCSD(T) results.

with the adapted LDA-type short-range correlation functional of Paziani *et al.* [17] for the calculation of interaction energies in the noble-gas dimers. The RSDHf method keeps all the advantages of standard RSDH functionals, namely, a small BSSE and a faster convergence with respect to the basis set. The method can still be improved in terms of accuracy. The first improvement could come from the orbitals and their energies. In this respect it would be worth combining long-range HF with short-range optimized effective potential approaches. A more flexible two-parameter extension, which makes a smooth connection between RSDHf and conventional RSDH functionals, is also proposed and should be tested on a larger test set. Finally, replacing the long-range MP2 in the RSDHf method with a long-range RPA description might be of interest for describing weakly interacting stacked complexes such as the benzene dimer. Work is currently in progress in those directions.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank ANR (DYQUMA project). E.F. thanks Trygve Helgaker and Andrew Teale for fruitful discussions.

APPENDIX A: TWO-PARAMETER RSDHf MODEL

A two parameter extension of the RSDHf model can be obtained when using the following decomposition of the exact srHxc density-functional energy:

$$E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n] = \lambda \langle \Psi^\mu[n] | \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} | \Psi^\mu[n] \rangle + E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu,\lambda}[n], \quad (\text{A1})$$

where $0 \leq \lambda \leq 1$ and, according to Eq. (26),

$$E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu,\lambda}[n] = (1 - \lambda) E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n] + \lambda E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n]. \quad (\text{A2})$$

With such a partitioning, the exact ground-state energy can be rewritten as

$$E = \langle \Psi^\mu | \hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr},\mu} + \lambda \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} + \hat{V}_{\text{ne}} | \Psi^\mu \rangle + (1 - \lambda) E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^\mu}] + \lambda E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^\mu}]. \quad (\text{A3})$$

From the Taylor expansion in α of the auxiliary energy

$$\tilde{E}^{\alpha,\mu,\lambda} = E^{\alpha,\mu} - \lambda E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^{\alpha,\mu}}] + \alpha \frac{\langle \Psi^{\alpha,\mu} | \lambda \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} | \Psi^{\alpha,\mu} \rangle}{\langle \Psi^{\alpha,\mu} | \Psi^{\alpha,\mu} \rangle} + \lambda E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Psi^{\alpha,\mu}}], \quad (\text{A4})$$

we obtain, through second order, a two-parameter RSDHf (2RSDHf) energy expression

$$E_{2\text{RSDHf}} = \langle \Phi_0^\mu | \hat{T} + \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{lr},\mu} + \lambda \hat{W}_{\text{ee}}^{\text{sr},\mu} + \hat{V}_{\text{ne}} | \Phi_0^\mu \rangle + (1 - \lambda) E_{\text{Hxc}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Phi_0^\mu}] + \lambda E_{\text{c,md}}^{\text{sr},\mu}[n_{\Phi_0^\mu}] + \sum_{ij,ab} [(V_{ab}^{ij})^{\text{lr},\mu} + 2\lambda (V_{ab}^{ij})^{\text{sr},\mu}] (t_{ij}^{ab(1)})^{\text{lr},\mu}, \quad (\text{A5})$$

where the second-order corrections to the density have been neglected. The corresponding approximate 2RSDHf exchange-correlation energy expression is given in Eq. (45).

APPENDIX B: RANGE SEPARATION OF THE MP2 CORRELATION ENERGY FOR SMALL μ

In this Appendix, a Taylor expansion of the purely long-range MP2 correlation energy and its coupling with the short-

range correlation is derived for small μ values. Note that HF-srDFT orbitals will be denoted here with a superscript μ . This will enable us to distinguish them from the KS orbitals to which they reduce in the $\mu = 0$ limit. According to Eq. (12), the canonical doubly occupied i^μ, j^μ and unoccupied a^μ, b^μ HF-srDFT orbitals fulfill the following long-range HF-type equation:

$$(\hat{t} + \hat{v}_{\text{ne}} + \hat{v}_{\text{H}} + \hat{u}_{\text{Hfx}}^{\text{lr},\mu} + \hat{v}_{\text{xc}}^{\text{sr},\mu}) | p^\mu \rangle = \varepsilon_p^\mu | p^\mu \rangle, \quad (\text{B1})$$

where $\hat{v}_{\text{H}}$, $\hat{u}_{\text{Hfx}}^{\text{lr},\mu}$, and $\hat{v}_{\text{xc}}^{\text{sr},\mu}$ correspond, respectively, to the local Hartree potential, the nonlocal long-range HF exchange (Hfx) potential, and the local short-range exchange-correlation potential. For analysis purposes, we expand the doubly occupied orbitals and their energies in perturbation theory, using as unperturbed orbitals the KS doubly occupied i and unoccupied a orbitals, which are recovered in the $\mu = 0$ limit:

$$| i^\mu \rangle = | i \rangle + \sum_a | a \rangle \frac{\langle a | \hat{u}_{\text{Hfx}}^{\text{lr},\mu} + \hat{v}_{\text{xc}}^{\text{sr},\mu} - \hat{v}_{\text{xc}} | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} + \dots, \\ \varepsilon_i^\mu = \varepsilon_i + \langle i | \hat{u}_{\text{Hfx}}^{\text{lr},\mu} + \hat{v}_{\text{xc}}^{\text{sr},\mu} - \hat{v}_{\text{xc}} | i \rangle + \sum_a \frac{\langle a | \hat{u}_{\text{Hfx}}^{\text{lr},\mu} + \hat{v}_{\text{xc}}^{\text{sr},\mu} - \hat{v}_{\text{xc}} | i \rangle^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} + \dots, \\ \langle p | \hat{u}_{\text{Hfx}}^{\text{lr},\mu} | q \rangle = - \sum_j \langle p j | j q \rangle^{\text{lr},\mu}, \quad (\text{B2})$$

where $\hat{v}_{\text{xc}}$ is the standard exchange-correlation potential operator. Note that, for simplicity, self-consistency in Eq. (B1) is neglected. From the Taylor expansion about $\mu = 0$ of the long-range interaction based on the error function [11],

$$w_{\text{ee}}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\mu - \frac{1}{3} \mu^3 r_{12}^2 + \frac{1}{10} \mu^5 r_{12}^4 + O(\mu^7) \right), \quad (\text{B3})$$

we obtain the following expression for the long-range Hfx potential matrix elements:

$$\langle a | \hat{u}_{\text{Hfx}}^{\text{lr},\mu} | i \rangle = \frac{2\mu^3}{3\sqrt{\pi}} \sum_j \langle i j | r_{12}^2 | j a \rangle - \frac{\mu^5}{5\sqrt{\pi}} \sum_j \langle i j | r_{12}^4 | j a \rangle + O(\mu^7). \quad (\text{B4})$$

Moreover, since the short-range exchange and correlation density-functional energies can be expanded as [11]

$$E_{\text{x}}^{\text{sr},\mu} = E_{\text{x}} + \frac{\mu N}{\sqrt{\pi}} - E_{\text{x}}^{(3)\text{lr}} \mu^3 - E_{\text{x}}^{(5)\text{lr}} \mu^5 + O(\mu^7), \\ E_{\text{c}}^{\text{sr},\mu} = E_{\text{c}} - E_{\text{c}}^{(6)\text{lr}} \mu^6 + O(\mu^7), \quad (\text{B5})$$

where N denotes the number of electrons, the potential operator difference $\hat{v}_{\text{xc}}^{\text{sr},\mu} - \hat{v}_{\text{xc}}$ can be rewritten as

$$\hat{v}_{\text{xc}}^{\text{sr},\mu} - \hat{v}_{\text{xc}} = \frac{\mu}{\sqrt{\pi}} - \hat{v}_{\text{x}}^{(3)\text{lr}} \mu^3 - \hat{v}_{\text{x}}^{(5)\text{lr}} \mu^5 - \hat{v}_{\text{c}}^{(6)\text{lr}} \mu^6 + O(\mu^7). \quad (\text{B6})$$

From Eqs. (B2), (B4), and (B6), we conclude that

$$| i^\mu \rangle = | i \rangle + O(\mu^3) \quad (\text{B7})$$

and

$$\begin{aligned}\varepsilon_i^\mu &= \varepsilon_i - \frac{\mu}{\sqrt{\pi}} + \mu^3 \varepsilon_i^{(3)} + O(\mu^4), \\ \varepsilon_i^{(3)} &= -\langle i | \hat{v}_x^{(3)\text{lr}} | i \rangle + \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \sum_j \langle ij | r_{12}^2 | ji \rangle.\end{aligned}\quad (\text{B8})$$

According to Eqs. (B3) and (B7), the long-range integrals squared computed with the HF-srDFT orbitals are therefore expanded as

$$(\langle a^\mu b^\mu | i^\mu j^\mu \rangle^{\text{lr},\mu})^2 = \frac{4\mu^6}{9\pi} \langle ab | r_{12}^2 | ij \rangle^2 + O(\mu^7), \quad (\text{B9})$$

and the product of the long-range–short-range integrals equals

$$\begin{aligned}\langle a^\mu b^\mu | i^\mu j^\mu \rangle^{\text{lr},\mu} \langle a^\mu b^\mu | i^\mu j^\mu \rangle^{\text{sr},\mu} \\ = -\frac{2\mu^3}{3\sqrt{\pi}} \langle ab | r_{12}^2 | ij \rangle \langle ab | ij \rangle + \frac{\mu^5}{5\sqrt{\pi}} \langle ab | r_{12}^4 | ij \rangle \langle ab | ij \rangle \\ - \frac{4\mu^6}{9\pi} \langle ab | r_{12}^2 | ij \rangle^2 + O(\mu^7).\end{aligned}\quad (\text{B10})$$

Moreover, according to Eq. (B8), the HF-srDFT orbital energy differences can be rewritten as

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_{ij}^{ab,\mu} &= \varepsilon_i^\mu + \varepsilon_j^\mu - \varepsilon_a^\mu - \varepsilon_b^\mu \\ &= \Delta\varepsilon_{ij}^{ab} - \frac{2\mu}{\sqrt{\pi}} + \mu^3 (\varepsilon_i^{(3)} + \varepsilon_j^{(3)}) + O(\mu^4),\end{aligned}\quad (\text{B11})$$

so that, from the Taylor expansion

$$\begin{aligned}\frac{1}{\Delta\varepsilon_{ij}^{ab,\mu}} &= \frac{1}{\Delta\varepsilon_{ij}^{ab}} \left[1 - \frac{\Delta\varepsilon_{ij}^{ab,\mu} - \Delta\varepsilon_{ij}^{ab}}{\Delta\varepsilon_{ij}^{ab}} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\Delta\varepsilon_{ij}^{ab,\mu} - \Delta\varepsilon_{ij}^{ab}}{\Delta\varepsilon_{ij}^{ab}} \right)^2 + \dots \right],\end{aligned}\quad (\text{B12})$$

their inverse can be expanded as

$$\begin{aligned}\frac{1}{\Delta\varepsilon_{ij}^{ab,\mu}} &= \frac{1}{\Delta\varepsilon_{ij}^{ab}} + \frac{2\mu}{(\Delta\varepsilon_{ij}^{ab})^2 \sqrt{\pi}} + \frac{4\mu^2}{(\Delta\varepsilon_{ij}^{ab})^3 \pi} \\ &\quad - \frac{\mu^3 (\varepsilon_i^{(3)} + \varepsilon_j^{(3)})}{(\Delta\varepsilon_{ij}^{ab})^2} + O(\mu^4).\end{aligned}\quad (\text{B13})$$

Using Eqs. (B9), (B10), and (B13), we finally obtain the expansions in Eq. (56) where the Taylor expansion coefficients are expressed in terms of the KS orbitals and orbital energies as follows:

$$\begin{aligned}A_6 &= \frac{4}{9\pi} \sum_{a,b,i,j} \frac{\langle ab | r_{12}^2 | ij \rangle}{\Delta\varepsilon_{ij}^{ab}} (2\langle ab | r_{12}^2 | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^2 | ji \rangle), \\ B_3 &= -\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sum_{a,b,i,j} \frac{\langle ab | r_{12}^2 | ij \rangle}{\Delta\varepsilon_{ij}^{ab}} (2\langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle), \\ B_4 &= -\frac{8}{3\pi} \sum_{a,b,i,j} \frac{\langle ab | r_{12}^2 | ij \rangle}{(\Delta\varepsilon_{ij}^{ab})^2} (2\langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle), \\ B_5 &= \frac{2}{5\sqrt{\pi}} \sum_{a,b,i,j} \frac{\langle ab | r_{12}^4 | ij \rangle}{\Delta\varepsilon_{ij}^{ab}} (2\langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle) \\ &\quad - \frac{16}{3\pi\sqrt{\pi}} \sum_{a,b,i,j} \frac{\langle ab | r_{12}^2 | ij \rangle}{(\Delta\varepsilon_{ij}^{ab})^3} (2\langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle), \\ B_6 &= -2A_6 + \frac{4}{5\pi} \sum_{a,b,i,j} \frac{\langle ab | r_{12}^4 | ij \rangle}{(\Delta\varepsilon_{ij}^{ab})^2} (2\langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle) \\ &\quad + \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sum_{a,b,i,j} \frac{(\varepsilon_i^{(3)} + \varepsilon_j^{(3)}) \langle ab | r_{12}^2 | ij \rangle}{(\Delta\varepsilon_{ij}^{ab})^2} (2\langle ab | ij \rangle \\ &\quad - \langle ab | ji \rangle).\end{aligned}\quad (\text{B14})$$

-
- [1] J. G. Ángyán, I. C. Gerber, A. Savin, and J. Toulouse, *Phys. Rev. A* **72**, 012510 (2005).
[2] E. Fromager and Hans Jørgen Aa. Jensen, *Phys. Rev. A* **78**, 022504 (2008).
[3] J. G. Ángyán, *Phys. Rev. A* **78**, 022510 (2008).
[4] O. Kullie and T. Saue, *Chem. Phys.* **395**, 54 (2012).
[5] E. Fromager, R. Cimraglia, and Hans Jørgen Aa. Jensen, *Phys. Rev. A* **81**, 024502 (2010).
[6] E. Goll, H. J. Werner, and H. Stoll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3917 (2005).
[7] B. G. Janesko, T. M. Henderson, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **130**, 081105 (2009).
[8] J. Toulouse, I. C. Gerber, G. Jansen, A. Savin, and J. G. Ángyán, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 096404 (2009).
[9] J. Toulouse, W. Zhu, J. G. Ángyán, and A. Savin, *Phys. Rev. A* **82**, 032502 (2010).
[10] J. Toulouse, A. Savin, and H. J. Flad, *Int. J. Quantum Chem.* **100**, 1047 (2004).
[11] J. Toulouse, F. Colonna, and A. Savin, *Phys. Rev. A* **70**, 062505 (2004).
[12] I. C. Gerber and J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.* **126**, 044103 (2007).
[13] W. Zhu, J. Toulouse, A. Savin, and J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.* **132**, 244108 (2010).
[14] R. F. Liu, C. A. Franzese, R. Malek, P. S. Zuchowski, J. G. Ángyán, M. S. Szczesniak, and G. Chalasinski, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2399 (2011).
[15] M. M. Alam and E. Fromager, *Chem. Phys. Lett.* **554**, 37 (2012).
[16] J. Toulouse, P. Gori-Giorgi, and A. Savin, *Theor. Chem. Acc.* **114**, 305 (2005).
[17] S. Paziani, S. Moroni, P. Gori-Giorgi, and G. B. Bachelet, *Phys. Rev. B* **73**, 155111 (2006).
[18] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley, Chichester, 2004), pp. 724–816.
[19] A. Savin, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory* (Elsevier, Amsterdam, 1996), p. 327.
[20] K. T. Tang and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **118**, 4976 (2003).

- [21] R. Pollet, A. Savin, T. Leininger, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **116**, 1250 (2002).
- [22] E. Fromager, J. Toulouse, and H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **126**, 074111 (2007).
- [23] I. C. Gerber and J. G. Ángyán, *Chem. Phys. Lett.* **415**, 100 (2005).
- [24] E. Fromager and H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **135**, 034116 (2011).
- [25] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [26] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120**, 7274 (2004).
- [27] P. Gori-Giorgi and A. Savin, *Phys. Rev. A* **73**, 032506 (2006).
- [28] E. Goll, M. Ernst, F. Moegle-Hofacker, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **130**, 234112 (2009).
- [29] P. Gori-Giorgi and A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 1950 (2009).
- [30] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [31] K. Sharkas, J. Toulouse, and A. Savin, *J. Chem. Phys.* **134**, 064113 (2011).
- [32] E. Fromager, *J. Chem. Phys.* **135**, 244106 (2011).
- [33] J. G. Ángyán, *J. Math. Chem.* **46**, 1 (2009).
- [34] Y. Cornaton, O. Franck, A. M. Teale, and E. Fromager, *Mol. Phys.* **111**, 1275 (2013).
- [35] DALTON 2011, an *ab initio* electronic structure program. See <http://daltonprogram.org/>.
- [36] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [37] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [38] D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [39] D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994).
- [40] J. Koput and K. A. Peterson, *J. Phys. Chem. A* **106**, 9595 (2002).
- [41] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **110**, 7667 (1999).
- [42] R. Marquardt, *J. Math. Chem.* **50**, 577 (2012).
- [43] E. Fromager, F. Réal, P. Wåhlin, U. Wahlgren, and H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **131**, 054107 (2009).
- [44] M. D. Strømsheim, N. Kumar, S. Coriani, E. Sagvolden, A. M. Teale, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **135**, 194109 (2011).
- [45] J. Toulouse, W. Zhu, A. Savin, G. Jansen, and J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.* **135**, 084119 (2011).

Troisième partie

Surfaces d'énergie potentielle

Chapitre 9

Nouvelle représentation analytique compacte et globale de la surface d'énergie potentielle d'un système triatomique

Dans ce chapitre, les travaux effectués dans le cadre de cette thèse concernant le développement d'une nouvelle représentation analytique compacte et globale de la surface d'énergie potentielle (SEP) d'un système triatomique sont présentés.

Les résultats associés à ces travaux ainsi que l'application de cette nouvelle représentation analytique de la SEP aux systèmes triatomiques CuNO et H₂O ont été publiés dans l'article [21] joint à la fin du Chapitre 10. L'application de cette nouvelle représentation analytique au système H₂O a été réalisée dans le cadre de cette thèse et sera présentée au chapitre suivant. L'application de cette nouvelle représentation au système CuNO a été effectuée par R. Marquardt et B. M. Krishna dans le cadre de la thèse de ce dernier [167] et ne seront pas présentés ici.

9.1 Forme analytique du potentiel

Un système triatomique non-linéaire possède $3 \times 3 - 6 = 3$ degrés de liberté internes. Afin de décrire l'ensemble des géométries d'un tel système et ainsi se repérer sur sa surface d'énergie potentielle, il faut donc définir un système de trois coordonnées linéairement

indépendantes. Pour un système tri-atomique ABC centré en A, comme représenté Figure 9.1, le système de coordonnées utilisé pour la définition de cette nouvelle représentation analytique de la surface d'énergie potentielle est le système de coordonnées de valence $(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)})$ défini comme suit :

- $r^{(AB)}$ est la distance entre les noyaux A et B,
- $r^{(AC)}$ est la distance entre les noyaux A et C,
- $\vartheta^{(BAC)}$ est l'angle formé par les liaisons AB et AC.

Un tel choix de coordonnées permet d'avoir la même représentation de la SEP d'un système pour tous les isotopomères de celui-ci, ce qui n'aurait pas été le cas si, par exemple, des coordonnées de Jacobi avaient été utilisées, comme c'est souvent le cas dans les études de dynamique des systèmes polyatomiques.

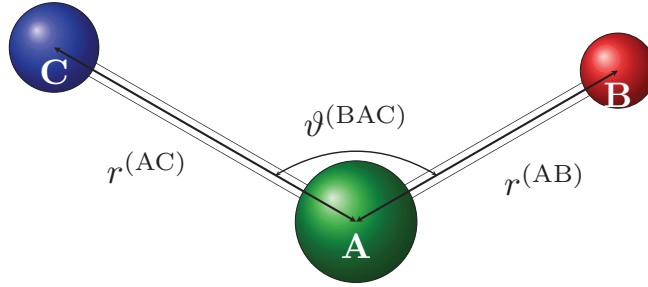


FIGURE 9.1: Système de trois coordonnées de valence utilisé pour décrire le système triatomique ABC.

Dans la nouvelle formule analytique proposée ici, le potentiel total du système triatomique ABC centré en A est défini comme la somme de deux potentiels à deux corps et d'un potentiel à trois corps, expression (17) de [21] :

$$V(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)}) = v_{2b}^{(AB)}(r^{(AB)}) + v_{2b}^{(AC)}(r^{(AC)}) + v_{3b}^{(BAC)}(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)}), \quad (9.1)$$

où les potentiels à deux corps $v_{2b}^{(IJ)}$ et à trois corps $v_{3b}^{(BAC)}$ sont définis dans la suite.

9.1.1 Potentiels à deux corps

Habituellement, les interactions à deux corps sont modélisées en chimie théorique par des potentiels de Morse [22]. Ici, une version étendue de ce potentiel est proposée, expression (2) de [21] :

$$v_{2b}(r) = V_e \left(w(r)(y(r)(y(r)w(r) - 2Z) + S) + e(r) \right), \quad (9.2)$$

avec

$$w(r) = e^{-B \frac{(r-R_e)^3}{r^2}}, \quad (9.3)$$

$$y(r) = e^{-A(r-R_e)}, \quad (9.4)$$

$$e(r) = E \left(e^{-\left(\frac{R_6}{r}\right)^6} - 1 \right), \quad (9.5)$$

où $V_e \geq 0$, $B \geq 0$, $A \geq 0$, $R_e \geq 0$, $0 \leq Z \leq 1$, $S \in \mathbb{R}$, $0 \leq E \leq 1$ et $R_6 \geq 0$ sont les paramètres ajustables de ce potentiel à deux corps. Le potentiel a été construit en prenant comme référence l'énergie à la limite de dissociation ($v_{2b}(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$). La forme du potentiel de Morse [22] est retrouvée lorsqu'on impose $B \equiv 0$, $Z \equiv 1$, $S \equiv 0$ et $E \equiv 0$.

De plus, lorsque $E > 0$, le potentiel se comporte asymptotiquement comme :

$$v_{2b}(r) \underset{r \rightarrow +\infty}{\sim} -\frac{V_e E R_6^6}{r^6}, \quad (9.6)$$

et le produit $V_e E R_6^6$ peut alors être interprété comme le coefficient C_6 permettant de décrire les interactions (dispersion et induction) entre atomes neutres à longue portée [23]. Normalement, on doit avoir $R_6 \gg R_e$ et R_e peut alors être interprété comme une distance d'équilibre. L'expression $V_e(Z^2 + E - S)$ représente l'énergie de dissociation de la liaison XY.

9.1.2 Potentiel à trois corps

Le potentiel à trois corps $v_{3b}^{(BAC)}$, apparaissant dans l'équation (9.1), est une extension du potentiel à deux corps décrit précédemment. Il s'agit en fait du potentiel v_{2b} développé dans l'équation (9.2) appliqué à la liaison BC dans lequel le paramètre Z est remplacé par une fonction des coordonnées de valence $z(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)})$, expression (7) de [21] :

$$\begin{aligned} v_{3b}^{(BAC)}(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)}) &= V_e^{(BC)} \left(w(r^{(BC)})(y(r^{(BC)})(y(r^{(BC)}))w(r^{(BC)}) \right. \\ &\quad \left. - 2z(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)})) + S^{(BC)} + e(r^{(BC)}) \right), \end{aligned} \quad (9.7)$$

où $r^{(BC)} = \sqrt{r^{(AB)^2} + r^{(AC)^2} - 2r^{(AB)}r^{(AC)} \cos \vartheta^{(BAC)}}$, et les fonctions $w(r^{(BC)})$, $y(r^{(BC)})$ et $e(r^{(BC)})$ sont définies, respectivement, par les expressions (9.3), (9.4) et (9.5). La distance d'équilibre $R_e^{(BC)}$ apparaissant dans les fonctions $w(r^{(BC)})$ et $y(r^{(BC)})$ est définie par rapport aux distances d'équilibre $r_e^{(AB)}$ et $r_e^{(AC)}$ et à l'angle $\vartheta_e^{(BAC)}$ de la même manière que $r^{(BC)}$ est définie par rapport aux coordonnées de valence.

Dans le potentiel $v_{3b}^{(BAC)}$, l'interaction à trois corps est introduite à l'aide de la fonction $z(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)})$ définie comme :

$$z(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)}) = 2 - \cosh p(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)}), \quad (9.8)$$

où $p(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)})$ est un développement polynômial en $\Delta \cos \vartheta^{(BAC)} \equiv \cos \vartheta^{(BAC)} - \cos \vartheta_e^{(BAC)}$ défini comme :

$$p(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)}) = \sum_{k=1}^{k_{\max}^{(p)}} F_k d_k^{(B)}(r^{(AB)}) d_k^{(C)}(r^{(AC)}) \left(\Delta \cos \vartheta^{(BAC)} \right)^k, \quad (9.9)$$

avec les $d_k^{(I)}(r^{(AI)})$ des fonctions d'amortissement définies comme :

$$d_k^{(I)}(r^{(AI)}) = e^{-D_k^{(I)}(r^{(AI)} - r_e^{(AI)})}, \quad (9.10)$$

avec $D_k^{(I)} > 0$. Les F_k et les $D_k^{(I)}$ sont des paramètres ajustables. Il est alors évident que lorsque l'une des distances de liaison AB ou AC devient très grande, la fonction d'amortissement correspondante fait tendre $p(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)})$ vers 0, réduisant ainsi $z(r^{(AB)}, r^{(AC)}, \vartheta^{(BAC)})$ à la constante $Z \equiv 1$ comme dans le potentiel à deux corps. Ce potentiel jouera alors simplement le rôle de potentiel à deux corps pour la description de BC.

Une justification théorique quant à l'utilisation de $\cos \vartheta^{(BAC)}$ comme argument du potentiel plutôt que $\vartheta^{(BAC)}$ lui-même a été développée, mais pas publiée, au cours de cette thèse. Cette justification se présente comme suit.

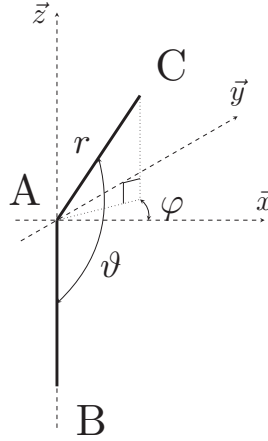


FIGURE 9.2: Système triatomique ABC centré en A dans un repère cartésien.

On considère le système triatomique ABC défini Figure 9.2. On s'intéresse au mouvement

de C, de coordonnées (x, y, z) pour A et B fixés. Le système est alors décrit par un potentiel V dépendant de r et ϑ . Pour des raisons de symétrie, quels que soient x et y , $V(x, y) = V(-x, y) = V(x, -y) = V(-x, -y)$. Pour être physiquement acceptable, le potentiel doit être continu et de dérivée continue ($\mathcal{C}^1$), on a donc :

$$\forall X \in \mathbb{R}, \quad \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x=X^-} = \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x=X^+} \in \mathbb{R}, \quad (9.11)$$

où $\mathbb{R}$ désigne l'ensemble des nombres réels.

Pour $x = 0$, on aura alors :

$$\frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0^-} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{V(0) - V(0+h)}{-h} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{V(0) - V(0-h)}{h} = \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0^+}, \quad (9.12)$$

or $V(0+h) = V(0-h)$ donc, en notant $V(0) - V(0+h) = V(0) - V(0-h) = \Delta V(h)$:

$$\frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0^-} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\Delta V(h)}{-h} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\Delta V(h)}{h} = \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0^+}, \quad (9.13)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0^-} = - \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0^+} = \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0^+}. \quad (9.14)$$

Il est alors évident que la seule solution de ce problème est $\frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$. On pourra démontrer de la même façon que $\frac{\partial V}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0$. On notera $V'_z(r) = \frac{\partial V}{\partial z} \Big|_{z=r}$.

Les coordonnées cartésiennes de C peuvent être exprimées en fonction de r , ϑ et φ comme suit :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \cos \varphi \sin \vartheta \\ r \sin \varphi \sin \vartheta \\ -r \cos \vartheta \end{pmatrix}, \quad (9.15)$$

d'où :

$$\frac{\partial V}{\partial \vartheta} = \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \vartheta} + \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \vartheta} + \frac{\partial V}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \vartheta} \quad (9.16)$$

$$= r \left(\cos \varphi \cos \vartheta \frac{\partial V}{\partial x} + \sin \varphi \cos \vartheta \frac{\partial V}{\partial y} + \sin \vartheta \frac{\partial V}{\partial z} \right). \quad (9.17)$$

En s'intéressant au cas où ABC est linéaire ($\vartheta \equiv 0[\pi]$), on obtient :

$$\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \Big|_{\vartheta \equiv 0[\pi]} = r(\pm \cos \varphi \times 0 \pm \sin \varphi \times 0 + 0 \times V'_z(r)) = 0. \quad (9.18)$$

On a ainsi démontré que la dérivée première du potentiel par rapport à ϑ doit être nulle à la linéarité. L'utilisation d'un cosinus comme argument du potentiel assure cette nullité

de la dérivée première à la linéarité. Si celle-ci n'était pas nulle, le potentiel présenterait un point de rebroussement en $\vartheta \equiv 0[\pi]$ et ne serait donc pas dérivable.

9.1.3 Fonctions de commutation

Afin d'obtenir une description globale de la SEP, il faut être capable de décrire quatre situations limites différentes : ABC, AB + C, AC + B et A + BC. Pour ce faire, quatre valeurs limites, correspondant à chacune des situations précédentes, ont été attribuées à chacun des paramètres ajustables du potentiel :

$$P = \begin{cases} P[0], & \text{si } r^{(AB)} \ll +\infty \text{ et } r^{(AC)} \ll +\infty \\ P[iB], & \text{si } r^{(AB)} \rightarrow +\infty \text{ et } r^{(AC)} \ll +\infty \\ P[iC], & \text{si } r^{(AB)} \ll +\infty \text{ et } r^{(AC)} \rightarrow +\infty \\ P[\infty], & \text{si } r^{(AB)} \rightarrow +\infty \text{ et } r^{(AC)} \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (9.19)$$

Les paramètres ont été variés entre ces quatre valeurs limites à l'aide de fonctions continues de commutation telles que développées par Marquardt et Quack [23] :

$$\begin{aligned} P(r^{(AB)}, r^{(AC)}) &= P[0]S_q^{(B)}(r^{(AB)})S_q^{(C)}(r^{(AC)}) + P[iB]S_p^{(B)}(r^{(AB)})S_q^{(C)}(r^{(AC)}) \\ &\quad + P[iC]S_q^{(B)}(r^{(AB)})S_p^{(C)}(r^{(AC)}) + P[\infty]S_p^{(B)}(r^{(AB)})S_p^{(C)}(r^{(AC)}), \end{aligned} \quad (9.20)$$

$$\text{avec } S_p^{(I)}(r) = e^{-\left(\frac{R_{sw}^{(I)}}{r}\right)^{N_{sw}^{(I)}}}, \quad (9.21)$$

$$S_q^{(I)}(r) = 1 - S_p^{(I)}(r), \quad (9.22)$$

où $R_{sw}^{(I)}$ et $N_{sw}^{(I)}$ sont des paramètres ajustables contrôlant la commutation des paramètres en fonction de la distance entre A et I, où $I \in \{B, C\}$.

Pour les paramètres présents dans les potentiels à deux corps, il est suffisant de ne considérer que deux valeurs limites, en fonction de la distance entre A et le troisième atome. Ainsi, pour les paramètres de $v_{2b}^{(AB)}$, on considèrera $P[iB] = P[0]$ et $P[iC] = P[\infty]$. Inversement, pour les paramètres de $v_{2b}^{(AC)}$, on considèrera $P[iC] = P[0]$ et $P[iB] = P[\infty]$.

Les distances à l'équilibre $R_e^{(AB)}$ et $R_e^{(AC)}$ sont variées de manière différente pour offrir une plus grande flexibilité au modèle [23] :

$$R_e^{(AB)}(r^{(AC)}) = R_e^{(AB)}[0] + \left(R_e^{(AB)}[\infty] - R_e^{(AB)}\right) \tanh\left(A_r^{(AB)}(r^{(AC)} - R_e^{(AC)}[0])\right), \quad (9.23)$$

$$R_e^{(AC)}(r^{(AB)}) = R_e^{(AC)}[0] + \left(R_e^{(AC)}[\infty] - R_e^{(AC)}\right) \tanh\left(A_r^{(AC)}(r^{(AB)} - R_e^{(AB)}[0])\right), \quad (9.24)$$

où $A_r^{(AB)}$ et $A_r^{(AC)}$ sont deux paramètres ajustables supplémentaires.

L'angle à l'équilibre $\vartheta_e^{(BAC)}$ n'est quant à lui pas varié.

9.2 Conclusions et perspectives

Le potentiel ainsi développé est physiquement valable et très robuste. Par construction, il est $\mathcal{C}^1$ par rapport à chacune des coordonnées du système pour toute géométrie tant que deux atomes n'occupent pas la même position dans l'espace.

La représentation analytique du potentiel ainsi développée permet une description globale de la SEP de façon robuste, flexible et relativement compacte. Dans l'article [21] où elle a été présentée, cette représentation a été appliquée aux systèmes CuNO et H₂O. Au cours de cette thèse, cette représentation analytique a, de plus, été utilisée, entièrement ou en partie, pour le développement de représentations analytiques de la SEP pour d'autres systèmes tels que H₂O...HF, présenté au Chapitre 11 de cette thèse, ou HF₂⁻, présenté au Chapitre 12 de cette thèse. Des travaux préliminaires, débutés au cours de cette thèse, pour le développement de SEP analytique d'autres systèmes ont également fait appel à cette représentation analytique. De tels travaux sont en cours pour les systèmes ClF₂⁻, H₂O...ClF et Ne...ClF.

Chapitre 10

H₂O, un système de référence pour la validation de la représentation analytique de la SEP d'un système triatomique

Dans ce chapitre, les travaux menés au cours de cette thèse concernant la validation de la nouvelle représentation analytique de la SEP d'un système triatomique, développée au Chapitre 9 précédent, sont présentés à travers l'application de cette nouvelle représentation à la molécule d'eau, H₂O . Ces résultats ont été publiés dans l'article [21] joint en fin de chapitre.

La molécule d'eau est un système de référence très largement étudié dans la littérature [24, 25, 27–30, 168–172]. Cette molécule est donc un système de choix pour la validation du nouveau potentiel analytique proposé précédemment. Nombre de données spectroscopiques et thermodynamiques pourront être déterminées à l'aide de ce potentiel et comparées aux valeurs expérimentales et aux performances d'autres potentiels analytiques proposés dans la littérature.

Pour l'application de la représentation analytique développée au chapitre précédent à la molécule d'eau, la structure de valence de la molécule a été suivie. Ainsi, l'atome d'oxygène a été considéré comme l'atome central A et les deux atomes d'hydrogène comme les atomes périphériques B et C. Les coordonnées considérées pour cette étude seront alors $r^{(\text{OH}_{(1)})} \equiv r^{(\text{AB})}$, $r^{(\text{OH}_{(2)})} \equiv r^{(\text{AC})}$ et $\vartheta^{(\text{HOH})} \equiv \vartheta^{(\text{BAC})}$ telles que représentées sur la Figure 10.1 :

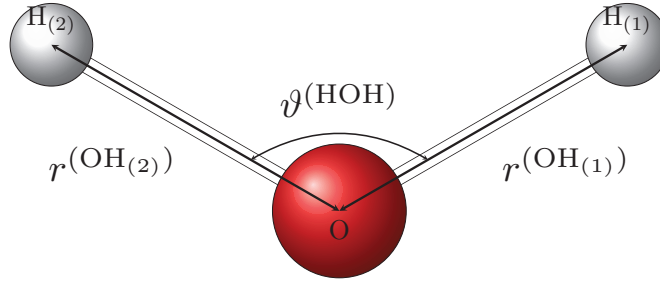


FIGURE 10.1: Système de trois coordonnées de valence utilisées pour décrire la molécule d'eau.

Les deux liaisons OH de la molécule étant équivalentes, le potentiel a été simplifié pour l'étude d'un système triatomique symétrique en considérant que les paramètres impliquant les liaisons AB et AC prennent les même valeurs pour les deux liaisons, $P^{(AB)} = P^{(AC)}$.

Deux jeux d'énergies électroniques ont été calculés pour différentes géométries de la molécule d'eau. Un premier jeu d'énergies électroniques a été calculé pour l'état fondamental au niveau CCSD(T) tel qu'implémenté par Deegan et Knowles [173] dans la suite de programmes MOLPRO [31]. Un second jeu a été calculé en utilisant la méthode MCSCF suivie de la méthode MRCI contractée internement de Werner et Knowles [174–176] telles qu'implémentées dans la suite de programmes MOLPRO [31]. Pour ce dernier jeu, cinq racines ont été calculées en symétrie C_s : deux $^1A'$, une $^1A''$, une $^3A'$ et une $^3A''$. Tous ces calculs ont été réalisés en utilisant la base *augmented correlation-consistent polarized triple- ζ* (aug-cc-pVT) de Dunning *et al.* [177, 178]. Cette base contient, pour les atomes d'hydrogène, un jeu de 5 fonctions primitives s, 2 p et 1 d contractées en 3 s, 2 p et 1 d et, pour l'atome d'oxygène, un jeu de 10 fonctions primitives s, 5 p, 2 d et 1 f contractées en 4 s, 3 p, 2 d et 1 f. Pour les calculs CCSD(T), les orbitales d des atomes d'hydrogène ainsi que l'orbitale f de l'atome d'oxygène ont été enlevées. Plus de détails concernant les calculs *ab initio* sont donnés dans la Section 2 de l'article [21].

Les paramètres du potentiel ont ensuite été ajustés aux énergies *ab initio* du plus bas état adiabatique à l'aide d'un algorithme de Levenberg-Marquard étendu [32]. Les détails concernant cet ajustement sont également présentés dans les Sections 2 et 3 de l'article [21] joint en fin de chapitre.

Un jeu de paramètres ajustés a été déterminé. Il permet d'obtenir une représentation analytique de la SEP reproduisant les énergies *ab initio* du plus bas état adiabatique avec une erreur moyenne de $100 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ pour les énergies *ab initio* inférieures à $5\,000 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$, de $300 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ pour celles entre $5\,000$ et $10\,000 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ et de $700 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ pour celles supérieures à $10\,000 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ (l'origine des énergies étant prise à la géométrie d'équilibre

de la molécule $r_1 = r_2 = 0,96 \text{ \AA}$ et $\vartheta = 104.5^\circ$). Ces paramètres sont présentés dans le Tableau 4 de l'article [21].

Le spectre vibrationnel de $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ (à $J = 0$) a ensuite été calculé variationnellement à partir du potentiel ajusté en utilisant un jeu de coordonnées de Radau définis tels que l'atome d'oxygène soit proche du point canonique. Des représentation en variables discrète (DVR) de l'oscillateur harmonique ont été utilisées pour r_1 et r_2 , avec 29 points chacun, et une DVR de Legendre a été utilisée pour γ , avec 39 points. Les détails du calcul du spectre sont présentés dans la Section 3 de l'article [21].

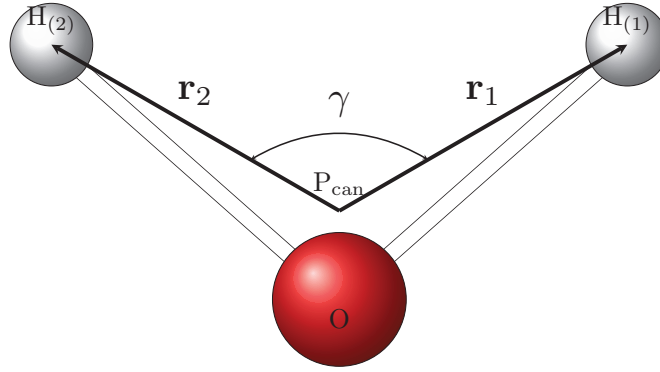


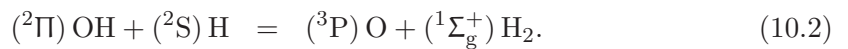
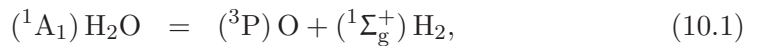
FIGURE 10.2: Vecteurs et coordonnées de Radau utilisés pour décrire la molécule d'eau.

P_{can} désigne le point canonique, défini par

$$\mathbf{r}_{P_{\text{can}}} = (1 - \sqrt{m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{O}}})(m_{\text{O}}\mathbf{r}_{\text{O}} + m_{\text{H}}\mathbf{r}_{\text{H}(1)} + m_{\text{H}}\mathbf{r}_{\text{H}(2)})/(m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{O}}) \text{ avec } m_I \text{ la masse du système } I \text{ et } \mathbf{r}_I \text{ le vecteur position de } I.$$

Les nombres d'onde des cinq premiers états vibrationnels ainsi calculés dévient des valeurs expérimentales [24, 170] de moins de 4 cm^{-1} et de légèrement plus pour les plus hauts états, sans toutefois s'en éloigner excessivement. Les valeurs obtenues pour le calcul de ce spectre sont compilées et comparées aux valeurs expérimentales [24, 170] et aux valeurs théoriques obtenues avec d'autres SEP analytiques [24, 27, 169, 170] dans le Tableau 6 de l'article [21].

La caractère prédictif du modèle dans des régions de la SEP non-ajustées a également été exploré à travers l'exemple de deux chemins réactionnels :



Ainsi, les chemins réactionnels de moindre énergie pour l'élimination de H_2 en symétrie C_{2v} , équation (10.1), et l'abstraction de H_2 en symétrie $C_{\infty v}$, équation (10.2), ont été

calculés à partir de la forme analytique du potentiel et comparés aux énergies MRCI correspondantes calculées *a posteriori*. Le potentiel analytique a pu prévoir non seulement qualitativement mais aussi semi-quantitativement les énergies MRCI du plus bas état adiabatique le long de ces chemins réactionnels.

La représentation analytique de la SEP développée au Chapitre 9 précédent appliquée à la molécule d'eau présente une prédictibilité très correcte tant au niveau du spectre vibrationnel qu'au niveau de la description des chemins réactionnels. La précision de cette nouvelle représentation quant au calcul des nombres d'onde vibrationnels est certes moins bonne que pour certaines représentations analytiques présentes dans la littérature (*e.g.* [24, 170, 171] pour ne citer que quelques travaux), mais elle présente l'avantage d'être beaucoup plus compacte avec seulement 25 paramètres ajustables contre 480 dans la Référence [24] et les autres représentations similaires. De plus, ce nouveau potentiel analytique présente un caractère global, prédictif sur les chemins réactionnels non-ajustés, que la plupart des potentiels présents dans la littérature ont du mal à atteindre.

A new global and compact analytical representation of the potential energy surface of triatomic systems: application to copper nitrosyl and water

Yann Cornaton, B. Murali Krishna and Roberto Marquardt*

Laboratoire de Chimie Quantique, Université de Chimie, UMR 7177 CNRS/UdS Université de Strasbourg, 4, rue Blaise Pascal, CS90032, 67081 STRASBOURG CEDEX, France

(Received 17 February 2013; final version received 25 April 2013)

A new, general analytical representation of potential energy surfaces (PES) for triatomic molecules is developed. It is based on a novel, angular-dependent form of the Morse potential extended to two bonds. The very compact analytical form needs only a few adjustable parameters while yielding a physically sound description of the global behaviour of the interactions in the entire configuration space. As a first example, the global PES of the lowest adiabatic state of water monomer (H_2O) is reviewed. Parameters were adjusted to sets of energy points obtained from *ab initio* calculations at the coupled cluster and multi-reference configuration interaction level of theory. Experimental vibrational band centres of levels below 5000 cm^{-1} are correctly reproduced to within 3 cm^{-1} ; higher lying levels are less well described than in previously determined PES representations which involved a substantially extended set of adjustable parameters. Spectroscopic and thermodynamic data as well as reaction barriers are overall qualitatively well reproduced. The representation is suitable to describe semi-quantitatively the recombination $(^2\text{S})\text{H} + (^2\Pi)\text{OH} = (^1\text{A}_1)\text{H}_2\text{O}$ as well as the abstraction reaction $(^2\text{S})\text{H} + (^2\Pi)\text{OH} = (^1\Sigma_g^+)\text{H}_2 + (^3\text{P})\text{O}$ in the limit of low collision energies. As a second example, the first global PES of the copper nitrosyl molecule (CuNO) is presented. The equilibrium structure with a bent Cu-N-O connectivity and the dissociation energy match the currently best known values from *ab initio* calculations (Krishna and Marquardt, *J. Chem. Phys.* **136**, 244303 (2012)) and vibrational band centres agree well with previously published experimental data from matrix isolation spectroscopy for various isotopologues. A high lying metastable state with the linear connectivity N-Cu-O is predicted.

Keywords: global potentials; vibrational spectroscopy; reaction dynamics; thermodynamics; CuNO ; H_2O

1. Introduction

Potential energy surfaces (PES) are theoretical tools for the understanding of molecular structure and dynamics. Derived either from *ab initio* calculations of the molecular electronic states in the Born–Oppenheimer approximation or effectively from vibrational spectroscopy, they provide the rationale for molecular spectroscopy and kinetics. Quite useful are analytical representations of PES. Analytical forms that have been extensively reviewed in the past involve multivariate interpolation approaches, multi-dimensional polynomial expansions and specially devised, analytical functional forms (see, for instance, [1–5], and references therein).

Of particular interest are PES representations that are *global*. A global representation is a one-piece model function of the nuclear coordinates that should, in principle, allow us to describe in a *combined* and realistic way data from spectroscopy in the full range from the far-infrared to the visible and ultraviolet domain of high vibrational overtones of almost dissociating molecules, or beyond, as well as cross sections in scattering experiments. Yet, currently

very few representations can be called global in this sense [2,5].

An interesting recent example of a PES representation that allows for the calculation of extremely accurate vibrational term values to up to the dissociation limit (to within 0.5 cm^{-1}) is that for the electronic ground state of the water molecule [6]. This representation results from a hybrid approach in which both high-level *ab initio* calculations – non-adiabatic, relativistic and QED corrections included – and data from high-resolution rovibrational spectroscopy were used to adjust representation parameters in a complicated non-linear optimisation procedure. The idea to use simultaneously data from *ab initio* calculations and high-resolution rovibrational spectroscopy for the derivation of PES has been central also in some of the work led by Martin Quack and co-workers (see [7–11], to mention a few).

A second interesting criterion that analytical representations of potential hypersurfaces should ideally meet is *compactness*. Compact analytical representations contain much of the information regarding the physical interaction in a simple mathematical form which ideally requires to

*Corresponding author. Email: roberto.marquardt@unistra.fr

introduce only a few adjustable parameters. An example of a compact form is that of the Morse oscillator [12], which represents qualitatively well the potential function of a diatomic molecule and requires essentially two parameters only. Alternatively, the potential of a diatomic molecule can be modelled with a Taylor expansion in the nuclear displacement coordinates, which would require, however, a very large number of expansion coefficients to approach the form given by the Morse potential. Extended, more flexible forms of the Morse potential have been proposed in the past (see [1], and references therein, but also [13]), which allow us to improve quantitatively the description of vibrational spectra to up to the highest measured overtones.

The representation of the water molecule from [6] partially meets this criterion in the description of the stretching potentials [14]. However, the bending mode potential is described traditionally via a high-order polynomial expansion [14,15] (in [14], the total number of adjusted parameters is at least 480). Consequently, the analytical representation is quite complex and the fitting is difficult. The need to adjust a large number of expansion coefficients in a physically sound way makes it necessary to dispose of either a large set of energy points calculated *ab initio* on the PES or a large number of vibrational transitions, or both [4,16]. While such conditions can be quite ‘easily’ satisfied nowadays for a molecule such as water, this is not generally true for similar or larger polyatomic systems, in particular those involving heavier elements.

There is hence always a need to develop specially devised analytical representations which, like the Morse oscillator, would enable us to describe with the smallest possible number of adjustable parameters the physical interaction encoded in the energy points from electronic structure calculations, or in the spectroscopic term values. To our knowledge, there is no such simple form for bending interactions. In the present work, we develop new general analytical forms for the description of the interaction between two and three atoms which, when combined into a many-body expansion of the PES, represent stretching and bending potentials, respectively, in a polyatomic molecule.

The two-body term is a new extension of the Morse potential. This new form yields a singularity at the origin, quite in contrast to the original Morse potential, but in agreement with the physically expected behaviour. The new form allows for the description of a barrier in the entrance channel and, following previous work [10], for the correct r^{-6} -behaviour at large distances r between neutral dissociation fragments. The new form introduces eight parameters, five more than in the original Morse potential.

The three-body term describing the interaction between atoms ACB, where we assume C to be a central bonding atom and AC, respectively, BC, to be bond vectors forming

the bending angle ϑ , is a new form: in the limit of large AC and BC lengths, it essentially describes the aforementioned two-body term between atoms A and B; in the other extreme, at short AC and BC lengths, a novel, additional function of $\vartheta \in [0, 180^\circ]$, which is naturally embedded in this term, renders it a powerful model for the covalent interaction between three bodies. This form is very compact, as it allows for a minimal set of only eight adjustable parameters. It is very *robust*, as it is shown to produce a single global minimum. It can be rendered very *flexible*, as we shall show below in the derivation of analytical representations for the title molecular systems.

The combination of the two-body and three-body terms leads to a general analytical form for triatomic systems, to which the application of the derived formulae is restricted in the present work, although such combinations can in principle be extended to larger polyatomic systems following previous ideas [10,17], in particular under full consideration of molecular symmetry [18].

As one example of applications, we propose a new representation of the PES related to the electronic ground state of the water molecule. The representation is global, as it allows potentially to describe both the complete set of vibrational term values and possible reaction channels involving the molecule in its *lowest* adiabatic electronic state. In this sense, the representation derived here for water catches quite the spirit of the seminal work of Sorbie and Murrell [19], where a global representation for water was derived based on the London–Eyring–Polanyi–Sato (LEPS) approach. The presently proposed representation differs significantly from that in [19] as it is analytical in the full configuration space, with exception of the physical singularities at zero bond lengths. This makes it particularly interesting for scattering calculations.

Varandas proposed global PES representations for water using an energy switching concept [20,21] to link analytically the spectroscopically relevant region of the potential well with the asymptotic regions of dissociation channels. These representations are based on previously developed polynomial forms [22] for the potential well region and describes the singlet state also asymptotically. The lowest adiabatic state of singlet symmetry is obtained from the two-valued representation [21] and has hence cusps at the conical intersection seam. The present representation differs from those in several aspects: it is very compact in both the spectroscopically relevant region and in the regions of dissociation channels, and introduces less adjustable parameters; it also uses geometrical instead of energy criteria to switch between these different regions; it describes the *lowest* adiabatic electronic state of any spin symmetry throughout the entire configuration space with a single-valued, analytical form. The last point makes use of an approximation discussed below. The combined use of the unprecedented analytical form with the selection of an

energy set that describes the *lowest* adiabatic PES throughout nuclear configuration and electronic spin space makes the present analytical model an original, compact, new global representation of the PES of water.

The PES of water has been extensively studied in the past. In the discussion section, we will briefly review some of the previous work in addition to the aforementioned ones and put the present representation into the proper position with regard to previous work. The present PES representation of water is less accurate with respect to the vibrational spectrum as, for instance, the representation derived in [6] or that from [21]. The latter was determined such as to reproduce roughly the spectrum from [22], which reproduced in turn the vibrational levels of water up to $18,000\text{ cm}^{-1}$ with a root-mean-square deviation of less than 1 cm^{-1} . The adjustment procedure used for these more accurate representations involves a quite large number of parameters and consequently both a large set of data from *ab initio* calculations and from observed vibrational term values. Rather, we focus in this work on the derivation of a generic PES representation with a small number of parameters to be adjusted when the information from both *ab initio* calculations and high-resolution spectroscopy is limited, either because the calculations involve many electrons and are hence difficult, or because experimental values are difficult to be measured. This is the case for the second example discussed in this work, the representation of the PES for the copper nitrosyl complex. However, the proposed forms have the possibility to be rendered more flexible while keeping their robustness. The capacity of the proposed analytical forms to potentially improve on the accuracy of the results for the vibrational term values of the water molecule will be discussed.

Investigation of reactions involving NO and transition metals are of interest in the development of efficient catalysts for the reduction of NO. CuNO and its cation have been observed in matrix isolation (see [23,24] and references therein), and in the gas phase by neutralisation-re-ionisation mass spectrometry [25]. Experimental data that could be used to better understand the structure and dynamics of the system are scarce. Hence the importance of carrying out accurate calculations. The global representation of the PES for the adiabatic ground state of the CuNO molecule is based on accurate *ab initio* calculations published elsewhere [26].

The global PES representations developed in this work aim at describing the lowest possible dissociation channels of the molecule in the asymptotic regions of very large bond lengths, as these channels are also best assessed experimentally. As a matter of fact, for many molecules the lowest channel for certain bond cleavage reactions involves a change in the electronic spin. Following ideas developed in previous work [10,17,27,28], the analytical functions developed here will represent *post-spin-orbit adiabatised* PES. Nuclei can be thought of moving along such surfaces, if their kinetic energy is low enough compared to

the spin-orbit coupling between electronic states of well-defined electronic spin. In the opposite case, nuclei could hop between spin-orbit adiabatised states, and then it would be preferable to have PES representations that correspond to electronic spin eigenstates, which is also the more traditional picture.

Similar reasoning applies to situations when adiabatic PES cross. An analytical representation of a single adiabatic PES sheet in a conical intersection seam is strictly impossible because of the occurrence of cusp singularities. When we describe the lowest adiabatic PES, e.g. of ammonia, with a single-valued analytical representation [17], the region pertaining to a conical intersection is modelled with smooth functions, rather than cusps. These functions might give rise to local maxima in low-dimensional sections of the potential energy hypersurface. We adopt here the point of view that adiabatic or diabatic representations of molecular *states* including both nuclear and electronic degrees of freedom are anyway inappropriate representations of molecular eigenstates in regions close to conical intersection seams, and that the nuclei will move on the lowest adiabatic PES, while approaching to and departing from the regions defining a conical intersection, whenever their kinetic energy is sufficiently small compared to the coupling energy given by the non-adiabatic terms neglected in the Born–Oppenheimer approximation, or other neglected coupling terms. Such couplings are not calculated explicitly in the present work. Rather, the corresponding features in the analytical representation of the PES result from the natural interpolation between the energy points calculated *ab initio* in the different asymptotic regions, where the couplings can safely be neglected.

The paper is structured as follows. In Section 2, general methods used to obtain the energy points and the adjustment procedure are briefly outlined. Section 3 details the analytical formulae and in Section 4 the formulae are applied to the two title systems where the results are also initially discussed. A general discussion follows in Section 5.

2. Methods

The calculations on the ground and excited electronic states of the water molecule were performed using the multi-configurational self-consistent-field (MCSCF) method followed by the internally contracted multi-reference configuration interaction (MRCI) method of Werner and Knowles [29–31] as implemented in the MOLPRO [32] suite of programs (for the discussion of the Davidson correction in the MRCI calculations, we used the 2010 version of the code [33]). The orbitals used to set up the configuration interaction expansion were obtained by singlet-state-averaged MCSCF calculations in a complete active space defined by eight electrons and seven orbitals using C_s and C_{2v} symmetry for the linear structures, with equal weights for all the participating states. A total of five roots were

calculated: 2 $1A'$ and in each of the irreducible representations $1A''$, $3A'$ and $3A''$ a single state. This number of roots is necessary to grasp all features of the lowest adiabatic state that arise from intersystem crossing or conical intersections.

In these calculations, we use the augmented correlation-consistent polarised triple ζ -basis sets ('aug-cc-pVTZ', but abbreviated here 'AVTZ') of Dunning and co-workers [34,35] for H and O atoms. The AVTZ basis contains for both hydrogen atoms a regular set of 5 s, 2 p and 1 d primitive functions, which were contracted to 3 s, 2 p and 1 d functions, and for the oxygen atom a regular set of 10 s, 5 p, 2 d and 1 f primitive functions, which were contracted to 4 s, 3 p, 2 d and 1 f functions; for each angular momentum function present in the regular set one additional diffuse function was added.

For the calculations of the ground state near the potential well, we also used the coupled cluster method. We report results at the CCSD(T) level of theory (coupled cluster with single and double, excitations with perturbative treatment of triple excitations) and a slightly reduced basis, where the aforementioned f functions on the oxygen centre as well as the d functions on the hydrogen centres were removed. These results are obtained using the formulae from [36], as implemented in the MOLPRO program suit. Relative CCSD(T) energies were obtained as $E^{(\text{rel-CC})} = E^{(\text{CC})} - E_1^{(\text{ref-CC})}$, where $E_1^{(\text{ref-CC})} = -76.3203 E_h$ is the reference energy calculated for a OH bond length of 96 pm and a bond angle of 105° ($E_h \approx 4.3597 \times 10^{-18} \text{ J}$ is the hartree).

Instead of using Davidson corrected MRCI energies for the adjustment of the analytical formula derived in Section 3, we have chosen to rescale the data to fit with experimental data through the $\text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}$ reaction pathway using the following expression:

$$E^{(\text{rel-Cl})} = \frac{E^{(\text{Cl})} - E_1^{(\text{ref-Cl})}}{E_2^{(\text{ref-Cl})} - E_1^{(\text{ref-Cl})}} \times D_e^{(\text{exp})}, \quad (1)$$

where $E^{(\text{Cl})}$ is the calculated value of the energy at the MRCI level defined above, $E_1^{(\text{ref-Cl})} = -76.3250 E_h$ is the MRCI value of the energy for the lowest energy state calculated at the reference geometry for H_2O (OH bond lengths of 96 pm, and bond angle 105°), $E_2^{(\text{ref-Cl})} = -76.1354 E_h$ is the MRCI value for the $^2\Pi$ lowest energy state of the hydroxyl radical (obtained here in the super-molecular approach where one OH bond length is set to 900 pm and the second is set to 96 pm) and $E^{(\text{rel-Cl})}$ is the rescaled, relative energy value. $D_e^{(\text{exp})} = 43,940 \text{ hc cm}^{-1}$ is the experimentally estimated dissociation energy obtained as $D_e^{(\text{exp})} = (\Delta_f H^0(\text{OH}) - E_{\text{zp}}(\text{OH}) + \Delta_f H^0(\text{H}) - \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) + E_{\text{zp}}(\text{H}_2\text{O}))/N_A$; here, E_{zp} are anharmonic zero-point energies. All thermodynamic data were taken from the HEAT data set [37]. Rescaled energies compare well with Davidson corrected relative energies.

Relative MRCI and CCSD(T) energies obtained in this way were then merged into a single data set of 1650 energy points throughout configuration space that was used for the adjustment of the model parameters. CCSD(T) energies lower than $20,000 \text{ hc cm}^{-1}$ and MRCI energies lower than $80,000 \text{ hc cm}^{-1}$ have been selected. For the MRCI points, only the lowest energy state at a given nuclear geometry has been kept. Note that the aforementioned 'absolute' MRCI reference energy differs by $5 mE_h$ from the CCSD(T) reference energy. However, the relative energies obtained after scaling with the formula in Equation (1) are quite well comparable, as can be seen, for instance, from inspection of Figures 5 or 6.

The adjustment procedure was carried out using a modified Levenberg–Marquardt algorithm [38], in which additional non-linear constraints among adjustable parameters can be incorporated. Details on additional constraints used in the present fits will be discussed below. Also, weights have been considered throughout the adjustment, which are inversely proportional to the estimated uncertainties of the given points. CCSD(T) points below $10,000 \text{ hc cm}^{-1}$ were given an uncertainty of 100 hc cm^{-1} , and those between $10,000$ and $20,000 \text{ hc cm}^{-1}$ were given an uncertainty of 200 hc cm^{-1} . Uncertainties of the MRCI points are 200, 600 and 900 hc cm^{-1} , respectively, for values below 15,000, between 15,000 and 20,000, and above $20,000 \text{ hc cm}^{-1}$.

For CuNO, 341 energy points were calculated in a combined CCSD(T) and MRCI data set which includes relativistic corrections. Details of the *ab initio* calculations are given in [26] and Section 4.1. This set was then used to adjust parameters in a similar way. Uncertainties of the CCSD(T) data are about 200 hc cm^{-1} , and those of the MRCI are a factor of 10 larger, which is justified by the important lack of dynamical correlation of the latter, as extensively discussed in [26]. No further rescaling was adopted for the CuNO energy points and the resulting binding energy of the compound is essentially governed by the values obtained at the CCSD(T) level of theory.

For both the copper nitrosyl and water molecules, we used a program for variational calculations of the vibrational spectra, which uses discrete variable representations (DVR) with an exact kinetic energy operator for the nuclear motion in polar spherical parametrisation. This program was coded using formulae as given in [39]. It was successfully tested against several existing codes and published spectra. In its present form, limited to harmonic oscillator and sine DVR for stretching motions, and K -dependent Legendre DVR for the bending motion, as well as full diagonalisation of the resulting Hamiltonian matrix, calculations yield perfectly converged wavenumbers in the region of fundamental transitions to up to the second overtone, while wavenumbers at about half the dissociation energy can be obtained with a numerical uncertainty of 1 cm^{-1} . This is largely sufficient for the purposes of the present work.

3. Analytical forms

3.1. Two-body potentials

The potential energy V of any triatomic molecular system may in principle be modelled analytically as a sum of three terms: $V = v_{2b}^{(AB)} + v_{2b}^{(AC)} + v_{2b}^{(BC)}$. $v_{2b}^{(XY)}$ describes essentially the interaction between atoms X and Y. Let r be the distance between X and Y. Then, the generic form adopted here for this interaction potential is

$$v_{2b}(r) = V_e (w(r) [y(r) [y(r) w(r) - 2Z] + S] + e(r)), \quad (2)$$

where

$$w(r) = \exp\left(-B \frac{(r - R_e)^3}{r^2}\right), \quad (3)$$

$$y(r) = \exp(-A(r - R_e)), \quad (4)$$

$$e(r) = E \left(\exp\left(-\left[\frac{R_6}{r}\right]^6\right) - 1 \right), \quad (5)$$

and V_e, B, A, R_e, Z, S, E and R_6 are adjustment parameters. They are varied in the definition domains: $V_e \geq 0, B \geq 0, A \geq 0, R_e \geq 0, 0 \leq Z \leq 1, S \in \mathbb{R}, 0 \leq E \leq 1$ and $R_6 \geq 0$. The original form of the Morse oscillator [12] is obtained, as a special case of Equation (2), when $B \equiv 0, Z \equiv 1, S \equiv 0$ and $E \equiv 0$. The convention adopted here for the asymptotic energy is $v_{2b}(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Furthermore, if the parameter $E > 0$, the asymptotic potential will vary, to lowest order, as

$$v_{2b} \sim -\frac{V_e E R_6^6}{r^6}, \quad (6)$$

and the product $V_e E R_6^6$ can hence be interpreted as the sum of dispersion and induction C_6 coefficients for the long-range interaction between neutral atoms [10]. The power 6 in the definition of $e(r)$ can be varied to 4, i.e. if the weak interaction between an ion and an atom, or can be varied to 1, if the attractive interaction between a cation and an anion is to be described at the asymptote.

Normally, $R_6 \gg R_e$, and in that case R_e can effectively be interpreted as an equilibrium distance. The dissociation energy of X and Y is given as $V_e(Z^2 + E - S)$.

Figure 1 shows some typical forms of the potential for different values of the parameters. Note that for $Z = 0$ the potential becomes essentially repulsive and, for $B > 0$, the potential is stiffer than the original Morse function; it becomes singular at $r = 0$, which is somewhat more realistic. The potential form is robust; it has only one minimum in the region $0 \leq r < \infty$ and this minimum is at R_e for $Z = 1$ and $R_6 \gg R_e$.

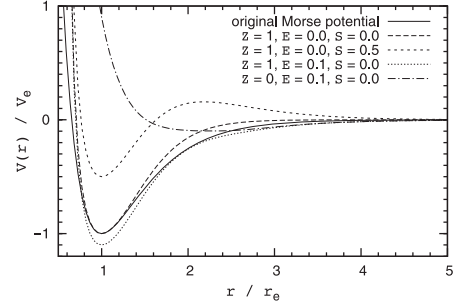


Figure 1. Examples of generic modified Morse potentials for different values of the parameters; here, ‘original Morse potential’ refers to $B \equiv 0$, otherwise $B = A = 2 R_e^{-1}$, and $R_6 = 3 R_e$. See also [26] for definitions.

3.2. Three-body potentials

Quite often in molecular systems involving more than two atoms, in particular when there is one central bonding atom, two-body interaction terms are not sufficient to describe the overall PES and the inclusion of terms containing an explicit dependence on the bonding angle at the central atom is essential. In the following, we propose a new form of a three-body potential that emerges from the two-body potential discussed in the previous section and that, as we will discuss further in the next section, evolves naturally into a two-body potential between the two peripheral atoms as soon as their bond with the central atom is cleaved.

Let C be the central atom, ϑ the angle at the corner C of the triangle ACB, and $r^{(AC)}, r^{(BC)}$ the distances between atoms A and C, respectively, B and C. The distance between atoms A and B is $r^{(AB)} = \sqrt{r^{(AC)^2} + r^{(BC)^2} - 2r^{(AC)}r^{(BC)}\cos(\vartheta)}$. Then we define

$$v_{3b}(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta) = V_e (w(r) [y(r) [y(r) w(r) - 2z(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta)] + S] + e(r)), \quad (7)$$

where the functions $w(r)$, $y(r)$ and $e(r)$ have the same meaning as in the previous section, with $r \equiv r^{(AB)}$, $w(r) \equiv w^{(AB)}(r)$, $y(r) \equiv y^{(AB)}(r)$ and $e(r) \equiv e^{(AB)}(r)$, as well as parameters $V_e^{(AB)}, B^{(AB)}, A^{(AB)}, R_e^{(AB)}, S^{(AB)}, E^{(AB)}$ and $R_6^{(AB)}$ given here specifically for the pair of atoms A and B. Let $r_e^{(AC)}, r_e^{(BC)}$ and ϑ_e give the equilibrium values of $r^{(AC)}, r^{(BC)}$ and ϑ . Then, obviously, $R_e^{(AB)} = \sqrt{r_e^{(AC)^2} + r_e^{(BC)^2} - 2r_e^{(AC)}r_e^{(BC)}\cos(\vartheta_e)}$.

If $z(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta) \equiv Z^{(AB)}$, Equation (7) would just describe the two-body interaction between atoms A and B. A genuine three-body interaction can be introduced by defining

$$z(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta) = 2 - \cosh(p(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta)), \quad (8)$$

where

$$p(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta) = \sum_{k=1}^{k_{\max}^{(p)}} F_k d_k^{(A)}(r^{(AC)}) d_k^{(B)}(r^{(BC)}) (\Delta \cos(\vartheta))^k \quad (9)$$

is a polynomial expansion in $\Delta \cos(\vartheta) \equiv \cos(\vartheta) - \cos(\vartheta_e)$ which is damped to zero as a function of $r^{(AC)}$ and $r^{(BC)}$ via the damping functions

$$d_k^{(A)}(r^{(AC)}) = \exp\left(-D_k^{(A)}[r^{(AC)} - r_e^{(AC)}]\right), \quad (10)$$

$$d_k^{(B)}(r^{(BC)}) = \exp\left(-D_k^{(B)}[r^{(BC)} - r_e^{(BC)}]\right). \quad (11)$$

F_k , $D_k^{(A)}$ and $D_k^{(B)}$ ($k = 1, \dots, k_{\max}^{(p)}$) are further adjustable parameters under the conditions $D_k^{(A)} > 0$ and $D_k^{(B)} > 0$.

The hyperbolic cosine in Equation (8) and the form of its polynomial argument in Equation (9) guarantee that $z(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta) = 1$ and $\partial z(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta)/\partial \vartheta = 0$ for $\vartheta = \vartheta_e$. Because of the value adopted by $R_e^{(AB)}$, $v_{3b}(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta)$ has a minimum at $r^{(AC)} = r_e^{(AC)}$, $r^{(BC)} = r_e^{(BC)}$ and $\vartheta = \vartheta_e$. Furthermore, because $z(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta) \leq 1$, this minimum is a global minimum.

Also, choosing $\cos(\vartheta)$ as the argument of the potential, rather than ϑ , ensures the geometrically correct behaviour $\partial v_{3b}(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta)/\partial \vartheta = 0$ for $\vartheta = 0^\circ$ or 180° , independent of the values of $r^{(AC)}$ or $r^{(BC)}$. Expressions using the cosine of valence angles have been used previously (e.g. in [40–42]).

This form for a three-body interaction term is a new, compact and robust form of an angle-dependent potential and, as will be shown below, it turns out to be quite flexible, too, since the number $k_{\max}^{(p)}$ of terms used to define the polynomial in Equation (9) is in principle unlimited.

3.3. Switching functions

The form of the three-body interaction term introduced in the previous section is interesting because it becomes the two-body interaction potential between atoms A and B either when $r^{(AC)} \rightarrow \infty$ or when $r^{(BC)} \rightarrow \infty$, or both. However, the parameters used to define the potential of the isolated diatomic AB are not necessarily equal to those used to describe the interaction between A and B in the vicinity of atom C. Hence, it is appropriate to consider parameters that are themselves slowly changing functions of the coordinates.

Smoothly varying parameter values as a function of inter-atomic distances have been adopted in a previous work [10], where logical binary switching functions have been introduced. Also in the present work we shall consider all parameters introduced so far to be smoothly varying functions of the bond lengths $r^{(AC)}$ and $r^{(BC)}$.

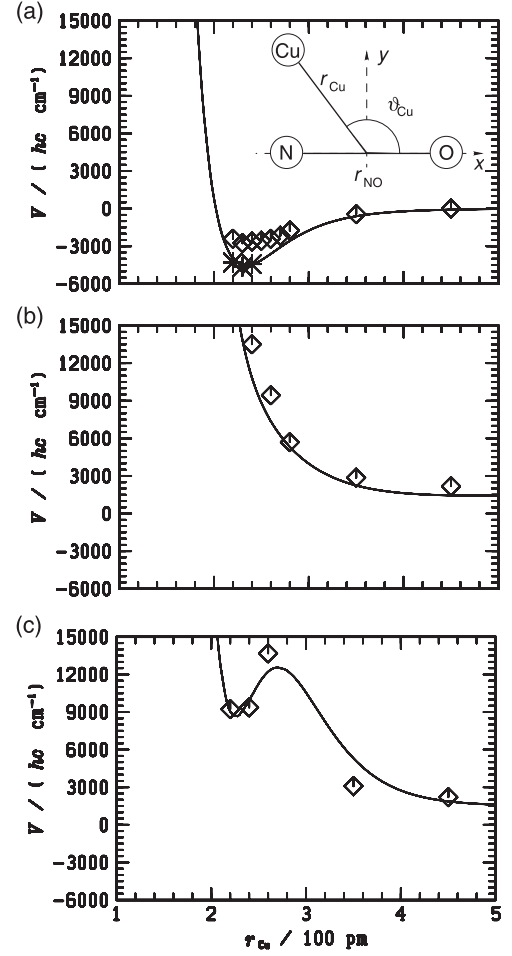


Figure 2. One-dimensional sections of the PES for the CuNO system along the r_{Cu} coordinate (see the inset in panel (a)). Legend: (a) $r_{NO} = 115$ pm and $\theta_{Cu} = 140^\circ$; (b) $r_{NO} = 121$ pm and $\theta_{Cu} = 0^\circ$; (c) $r_{NO} = 121$ pm and $\theta_{Cu} = 180^\circ$; * CCSD(T)-AVTZDK; $\diamond$ MRCI-ECP.

Let P be a parameter. Then, P may adopt four different values as a function of $r^{(AC)}$ and $r^{(BC)}$:

$$P = \begin{cases} P[0] & \text{if } r^{(AC)} \ll \infty \text{ and } r^{(BC)} \ll \infty \\ P[iA] & \text{if } r^{(AC)} \rightarrow \infty \text{ and } r^{(BC)} \ll \infty \\ P[iB] & \text{if } r^{(AC)} \ll \infty \text{ and } r^{(BC)} \rightarrow \infty \\ P[\infty] & \text{if } r^{(AC)} \rightarrow \infty \text{ and } r^{(BC)} \rightarrow \infty \end{cases}.$$

The smooth variation of parameters can be achieved with one-dimensional switching functions

$$S_p^{(i)}(r) = \exp\left(-\left[\frac{R_{sw}^{(i)}}{r}\right]^{N_{sw}^{(i)}}\right), \quad (12)$$

$$S_q^{(i)}(r) = 1 - S_p^{(i)}(r), \quad (13)$$

as in [10] (see e.g. Figure 2 therein), where $R_{sw}^{(i)}$ and $N_{sw}^{(i)}$ are switching parameters pertaining to bond of atom i with C

(i.e. $i = A, B$). The final two-dimensional switching function is then given as

$$\begin{aligned} P(r^{(AC)}, r^{(BC)}) = & P[0] S_q^{(A)}(r^{(AC)}) S_q^{(B)}(r^{(BC)}) \\ & + P[iA] S_p^{(A)}(r^{(AC)}) S_q^{(B)}(r^{(BC)}) \\ & + P[iB] S_q^{(A)}(r^{(AC)}) S_p^{(B)}(r^{(BC)}) \\ & + P[\infty] S_p^{(A)}(r^{(AC)}) S_p^{(B)}(r^{(BC)}). \end{aligned} \quad (14)$$

With the exception of two parameters, all parameters will be switched according to Equation (14). The parameter R_{sw} acts as a ‘divisor bond length’ between the bound and dissociated fragments. Normally, $R_{sw} \gg R_e$, such that R_e maintains its interpretation as an equilibrium bond length. To ensure adequacy with the form of the weak interaction between two fragments, N_{sw} may be fixed to the value of 6.

Each of the parameters introduced in the previous two sections will hence have four limiting values. However, this increased flexibility is not necessary for all parameters. For instance, if P is a parameter intervening in the two-body potential of bond AC, it is necessary to define limiting values only when $r^{(BC)} < \infty$ and $r^{(BC)} \rightarrow \infty$. Thus, we may set $P[iA] = P[0]$ and $P[iB] = P[\infty]$, in this case. Accordingly, $P[iB] = P[0]$ and $P[iA] = P[\infty]$ for parameters intervening in the two-body potential of bond BC. The possibility of having four limiting values for a given parameter will be fully exploited in the three-body potential, which we will relate to bond AB, as described in the next section.

Parameter R_e is varied differently from Equation (14). This differentiation is important for an increased flexibility in the description of the quadratic force field related to the potential, as outlined in [10]. The equilibrium bond length used in the two-body potentials vary specifically as

$$\begin{aligned} R_e^{(AC)}(r^{(BC)}) = & R_e^{(AC)}[0] + (R_e^{(AC)}[\infty] \\ & - R_e^{(AC)}[0]) \tanh(A_r^{(BC)}(r^{(BC)} - R_e^{(BC)}[0])), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} R_e^{(BC)}(r^{(AC)}) = & R_e^{(BC)}[0] + (R_e^{(BC)}[\infty] \\ & - R_e^{(BC)}[0]) \tanh(A_r^{(AC)}(r^{(AC)} - R_e^{(AC)}[0])). \end{aligned} \quad (16)$$

The equilibrium angle is not varied.

3.4. Total potential

The total potential of a triatomic system ABC having a distinguished central bonding atom C is given here as

$$\begin{aligned} V(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta) = & v_{2b}^{(AC)}(r^{(AC)}) + v_{2b}^{(BC)}(r^{(BC)}) \\ & + v_{3b}(r^{(AC)}, r^{(BC)}, \vartheta), \end{aligned} \quad (17)$$

where $r^{(AC)}$ and $r^{(BC)}$ are the AC and BC bond lengths, respectively, and ϑ is the ACB bond angle, as defined in the previous sections.

For X being either A or B, each two-body potential $v_{2b}^{(XC)}$ needs eight parameters to be defined: $V_e^{(XC)}$, $B^{(XC)}$, $A^{(XC)}$, $R_e^{(XC)}$, $Z^{(XC)}$, $S^{(XC)}$, $E^{(XC)}$ and $R_6^{(XC)}$. Each parameter will have two limiting values, e.g. $V_e^{(XC)}[0]$ and $V_e^{(XC)}[\infty]$, depending on its use to describe the two-body interaction between atoms X and C in the presence ($[0]$) or in the absence ($[\infty]$) of a nearby third atom.

The three-body potential evolves, as discussed above, into the two-body potential $v_{2b}^{(AB)}$ for $r^{(AC)} \rightarrow \infty$ and $r^{(BC)} \rightarrow \infty$. We use hence the label ‘AB’ to identify its parameters. Each parameters will have four limiting values, e.g. $V_e^{(AB)}[0]$, $V_e^{(AB)}[iA]$, $V_e^{(AB)}[iB]$ and $V_e^{(AB)}[\infty]$. Some of these parameters will be given by analytical expressions involving other parameters (such as $R_e^{(AB)}$) or will be set to fixed values, rather than varied, as discussed below. In the ∞ -limiting case, eight of these parameters will acquire the interpretation of parameters pertaining to the two-body interaction potential for the isolated AB molecule.

4. Results and preliminary discussion

4.1. Copper nitrosyl

For the CuNO system, we choose N as the central atom C, Cu is atom A and O is atom B. The coordinates used to define molecular structures were defined in [26]: r_{Cu} , r_{NO} and θ_{Cu} (see also the inset in Figure 2(a)). These coordinates are close to the Jacobi coordinates for Cu + NO collisions and can also be easily transformed into the $r^{(AC)}$, $r^{(BC)}$ and ϑ coordinates defined in Section 3.

The CCSD(T)–AVTZDK and MRCI–ECP energies (see [26] for definitions) were merged in a single set of fit data. The reference energy for the MRCI–ECP data set was determined at the geometry $r_{Cu} = 450$ pm, $r_{NO} = 115$ pm and $\theta_{Cu} = 130^\circ$ to be $-326.0360 E_h$. The reference energy for the CCSD(T)–AVTZDK data is obtained as the sum of the Cu and NO energies, with $r_{NO} = 115$ pm: $-(1653.6693 + 129.7997) E_h = -1783.4690 E_h$. Following the accuracy assessment discussed in [26], we give the coupled cluster data an uncertainty (reciprocal weight) of $220 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$, and restrict their calculation to $r_{Cu}/\text{pm} \in [140, 260]$, $r_{NO}/\text{pm} \in [113, 121]$ and $\theta_{Cu} \in [120^\circ, 160^\circ]$. The multi-reference data were calculated at many geometries extending into the dissociation channels

$$(^1A') \text{CuNO} = (^2S) \text{Cu} + (^2\Pi) \text{NO}, \quad (18)$$

$$(^1A') \text{CuNO} = (^3P) \text{O} + (^3\Sigma^-) \text{CuN}, \quad (19)$$

$$(^1A') \text{CuNO} = (^4S) \text{N} + (^2\Pi) \text{CuO}. \quad (20)$$

At many geometries, successful convergence of the data was not possible, so that the sampled region is quite sparse. Also, because of the considerably lower accuracy of the MRCI data discussed in [26], they were weighted in the fit with an uncertainty about 10 times larger than that of the coupled cluster data (see above).

About 90 coupled cluster and 255 multi-reference energy points were used to fit the analytical forms. The adjustments were done in several steps. In a first step, some of the parameters were first fixed to reasonable values with a $\lambda = 100$ parameter in the Levenberg–Marquardt algorithm. Among these parameters are the equilibrium bond lengths $r_e^{(AC)} = r_e^{(CuN)} = 191$ pm, $r_e^{(BC)} = r_e^{(NO)} = 117$ pm and the equilibrium Cu–N–O angle $\vartheta_e = \vartheta_e^{(CuNO)} = 119.7^\circ$, which were determined from a separate adjustment of a quartic force field to the CCSD(T)-AVTZDK data alone in [26]. Also, the parameters describing the PES of the product molecules in the several dissociation limits mentioned above were obtained from separate fits of v_{2b} functions to electronic structure data of these molecules, which will be reported in a separate communication. These parameters were also fixed during the fit of the CuNO energy points (column $i = \infty$ in Table 1).

The result of this fit was then reused to also fit parameters that were initially fixed, but eventually some of the parameters could not be reasonably adjusted with the data at hand and were hence varied manually – the merit function did indeed not change much upon manual variation of these parameters. Finally, some of the parameters were varied with the extended Levenberg–Marquardt algorithm [38] under two external conditions: the quadratic force constants in the $r^{(CuN)}$ and $r^{(NO)}$ coordinates were constrained to the values from the aforementioned quartic force field.

The resulting parameter set is collected in Table 1. The parameter set is far from being unique and the number of decimal places also does not correspond to the statistical certainty that could be attributed to a given parameter. Rather, the quoted figures reproduce safely figures and tables. Because the set of converged energy points is limited in the domain where the NO bond is stretched, parameters entering the v_{3b} form in the intermediate limits ‘iA’ and ‘iB’ were also fixed. Here, they match the corresponding values of the CuNO (‘0’) limit, when $r^{(CuN)} \rightarrow \infty$ ($P[iA] = P[0]$), or the values of the CuO (‘ ∞ ’) limit, when $r^{(NO)} \rightarrow \infty$ ($P[iB] = P[\infty]$). Parameters that define the polynomial form of Equation (9) were not switched. We found that a polynomial expansion with $k_{\max}^{(p)} = 6$ terms is sufficient to obtain a satisfactory representation of the *ab initio* data. Smaller values of $k_{\max}^{(p)}$ yield potentials that look too much strained. A more extended polynomial, although possible, does not lead to any improvement and even generates artificial corrugation.

The weighted root-mean-square deviation of an adjustment of 16 parameters over roughly 350 energy points and

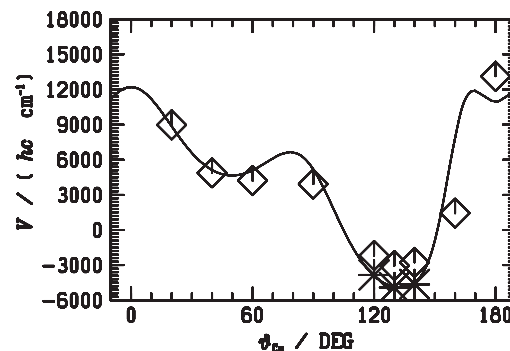


Figure 3. One-dimensional sections of the PES for the CuNO system along the θ_{Cu} coordinate for $r_{NO} = 115$ pm and $r_{Cu} = 230$ pm (see also Figure 2).

two external conditions is 633 hc cm^{-1} . This value is, by itself, not representative of the quality of the adjustment, which should rather be assessed by inspection of graphical outputs and the comparison with other available experimental and theoretical data.

Figure 2 shows one-dimensional sections of the PES along the r_{Cu} coordinate. In the top panel, the section at $r_{NO} = 115$ pm and $\theta_{Cu} = 140^\circ$ ($\vartheta \approx 128^\circ$) is shown with the position of the MRCI (marked with $\diamond$) and coupled cluster data (marked with $*$), as well as the values of the analytical function as a continuous line. The coupled cluster data have the strongest weight (the smallest uncertainty) and hence the analytical function is driven to go more closely through these points instead of the MRCI energy points, which are located roughly 1000 hc cm^{-1} above the coupled cluster values (the reason for the discrepancy between the MRCI and coupled cluster energies has been discussed in [26]). Despite the sparse number of coupled cluster energies in this section, the analytical form sketches the global behaviour of the PES as expected.

In the central and bottom panels of Figure 2, the sections at $r_{NO} = 121$ pm, $\theta_{Cu} = 0^\circ$ (Cu–O–N connectivity) and $\theta_{Cu} = 180^\circ$ (Cu–N–O connectivity) indicate the repulsive character of the potential at these linear structures. Interestingly, the electronic structure calculations seem to indicate the existence of a high lying local minimum in the connectivity Cu–N–O. We discuss characteristic points of the PES below.

In Figure 3, a section is shown along the bending coordinate θ_{Cu} at $r_{Cu} = 230$ pm and $r_{NO} = 115$ pm. The global minimum of the potential is close to the bottom of the potential well at an angle of about 130° . The scattered electronic structure data indicate the high degree of complexity of the potential energy function. Such a behaviour cannot be reproduced with a quartic force field [26]. Note that at $\theta_{Cu} = 0^\circ$ or 180° , the potential has the expected zero slope.

Figure 4 shows two-dimensional sections of the PES in the xy plane of the molecule. The geometric centre of the NO molecule is at the origin of the coordinate system.

Table 1. Parameters for the global PES of the lowest adiabatic state of CuNO.

	$i = 0$	$i = \text{iA}$	$i = \text{iB}$	$i = \infty$
$v_{2b}^{(\text{AC})}$ parameters				CuN
$V_e^{(\text{AC})}[i]/hc \text{ cm}^{-1}$	4866.1	a	b	22304.9
$r_e^{(\text{AC})}[i]/\text{\AA}$	1.91023	a	b	1.78170
$A_e^{(\text{AC})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	2.26324	a	b	1.49759
$B_e^{(\text{AC})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.13534	a	b	2.39290
$Z^{(\text{AC})}[i]$	1.00000	a	b	1.00000
$S^{(\text{AC})}[i]$	0.00000	a	b	0.45543
$E^{(\text{AC})}[i]$	0.00150	a	b	0.00186
$R_6^{(\text{AC})}[i]/\text{\AA}$	6.00000	a	b	4.00000
$v_{2b}^{(\text{BC})}$ parameters				NO
$V_e^{(\text{BC})}[i]/hc \text{ cm}^{-1}$	53112.1	b	a	53112.1
$r_e^{(\text{BC})}[i]/\text{\AA}$	1.17148	b	a	1.14214
$A_e^{(\text{BC})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	2.39286	b	a	2.75160
$B_e^{(\text{BC})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	1.53140	b	a	1.53140
$Z^{(\text{BC})}[i]$	1.00000	b	a	1.00000
$S^{(\text{BC})}[i]$	0.00000	b	a	0.00000
$E^{(\text{BC})}[i]$	0.00327	b	a	0.00327
$R_6^{(\text{BC})}[i]/\text{\AA}$	2.50000	b	a	2.50000
Switching parameters				
$R_{\text{sw}}^{(\text{AC})}[i]/\text{\AA}$	3.00000	a	a	a
$R_{\text{sw}}^{(\text{BC})}[i]/\text{\AA}$	2.50000	a	a	a
$A_r^{(\text{AC})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	3.00120	a	a	a
$A_r^{(\text{BC})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.10000	a	a	a
v_{3b} parameters				CuO
$V_e^{(\text{AB})}[i]/hc \text{ cm}^{-1}$	216.36	a	b	20823.7
$\vartheta_e[i]$	119.7°	—	—	—
$r_e^{(\text{AB})}/\text{\AA}$	c	a	b	1.75048
$A_e^{(\text{AB})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.36788	a	b	1.94641
$B_e^{(\text{AB})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	1.72360	a	b	1.00000
$Z^{(\text{AB})}[i]$	—	—	—	1.00000 ^d
$S^{(\text{AB})}[i]$	0.00000	a	b	0.00000
$E^{(\text{AB})}[i]$	0.00247	a	b	0.00301
$R_6^{(\text{AB})}[i]/\text{\AA}$	6.00000	a	b	3.50000
$F_1[i]$	8.97068	a	a	a
$D_1^{(\text{A})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.36788	a	a	a
$D_1^{(\text{B})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.36788	a	a	a
$F_2[i]$	−6.15675	a	a	a
$D_2^{(\text{A})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.36788	a	a	a
$D_2^{(\text{B})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.36788	a	a	a
$F_3[i]$	0.44696	a	a	a
$D_3^{(\text{A})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.38731	a	a	a
$D_3^{(\text{B})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.36788	a	a	a
$F_4[i]$	16.0029	a	a	a
$D_4^{(\text{A})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	2.20619	a	a	a
$D_4^{(\text{B})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.36788	a	a	a
$F_5[i]$	−15.1888	a	a	a
$D_5^{(\text{A})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	1.93704	a	a	a
$D_5^{(\text{B})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.36788	a	a	a
$F_6[i]$	2.90907	a	a	a
$D_6^{(\text{A})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	1.17316	a	a	a
$D_6^{(\text{B})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.36788	a	a	a

Notes:

^aSame value as in column $i = 0$.^bSame value as in column $i = \infty$.^c $r_e^{(\text{AB})} = \sqrt{r_e^{(\text{AC})^2} + r_e^{(\text{BC})^2} - 2r_e^{(\text{AC})}r_e^{(\text{BC})}\cos(\vartheta_e)} = 269.1 \text{ pm}$.^d $Z^{(\text{AB})}$ replaced by the $z(r^{(\text{AC})}, r^{(\text{BC})}, \vartheta)$ function, which has the asymptotic value 1.

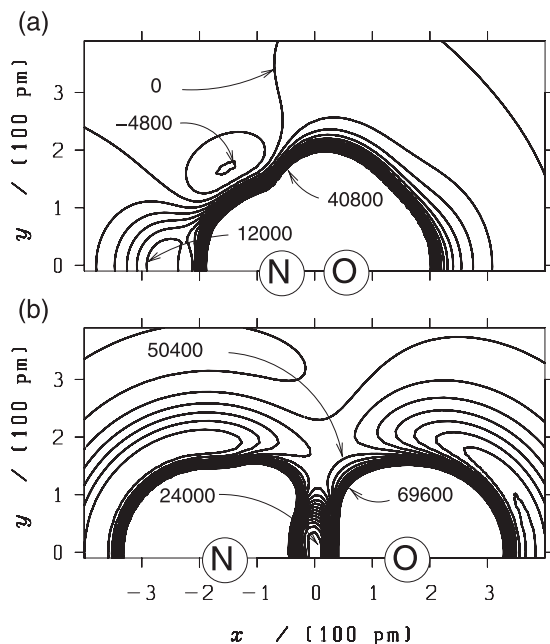


Figure 4. Two-dimensional sections of the PES for the CuNO system in the xy molecular plane. The origin of the coordinate system coincides with the geometric centre of the NO molecule, which defines the x -axis (see also Figure 2). Contour lines of iso-energetic points differ by 2400 hc cm^{-1} . Numbers give the values of energy contour lines in units of hc cm^{-1} . Panel (a) is for $r_{\text{NO}} = 115 \text{ pm}$, and panel (b) has $r_{\text{NO}} = 375 \text{ pm}$.

In the first section (panel (a)), one approaches the global minimum of the PES at approximately -5000 hc cm^{-1} for $x \approx -150 \text{ pm}$ and $y \approx 170 \text{ pm}$. The existence of a high lying local minimum can also be inferred from the well at approximately $10,000 \text{ hc cm}^{-1}$ at $x \approx -270 \text{ pm}$ and $y = 0$. The second section, with a very extended NO bond distance of 375 pm , indicates that a second high lying local minimum structure might exist at around $20,000 \text{ hc cm}^{-1}$, where the copper atom is enclosed by the nitrogen and oxygen atoms (in an ‘LS3 structure’, see [26]).

Characteristic points of the present PES are collected in Table 2. Apart from the aforementioned global and local minima, we also report, in this table, the asymptotic energies obtained for the three dissociation channels defined in Equations (18)–(20). The reaction enthalpies in Equations (18), (19) and (20) are, respectively, 58.4 , 481 and 379 kJ mol^{-1} , zero-point energies included in the harmonic approximation for the $^{63}\text{Cu}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ isotopologue. These enthalpies are unknown experimentally. The value for the $\text{Cu} + \text{NO}$ dissociation energy agrees with the currently best theoretical estimation from [26]. The NO binding energy from the present representation of the potential energy function of isolated NO in the ($^2\Pi$) ground state is 626 kJ mol^{-1} , which agrees perfectly with the value from the ‘HEAT’ data set [37]. The CuO binding energy in its ($^2\Pi$) ground state is 245 kJ mol^{-1} , which also agrees well with the experimental

data reported in [43] as well as with the theoretical value from [44]. The CuN binding energy in the ($^3\Sigma^-$) ground state is unknown experimentally. The value from the present theoretical work is 143 kJ mol^{-1} .

Saddle point ‘sp1’ links the global minimum (‘min’) with the higher lying local minimum ‘l-min-1’, the existence of which is inferred from Figure 4(a). Saddle point ‘sp2’ links the local minimum ‘l-min-2’ with the dissociation channel $\text{CuO} + \text{N}$. Saddle point ‘sp3’ links the channels $\text{NO} + \text{Cu}$ with $\text{CuO} + \text{N}$ and constitutes hence a barrier for the substitution of N by Cu on the present PES. All these saddle points are of first order. No first-order saddle point linking the global minimum and the local minimum ‘l-min-2’ was found. A second-order saddle point was found around $53,800 \text{ hc cm}^{-1}$.

Several remarks are appropriate here: the characteristic points with positive energies described in this table are interpolations of widely scattered energy points calculated *ab initio*; the latter are sparsely distributed in configuration space and suffer, apart from those values calculated at the coupled cluster level close to the equilibrium structure, from having a large uncertainty – hence, the values are at best indicative of the *qualitative* behaviour of the PES in these energy regions; also, in energy regions around $10,000 \text{ hc cm}^{-1}$ and above, electronically excited states exist in the asymptotic domain of the channel $\text{Cu} + \text{NO}$, which might become important for the nuclear dynamics in the vicinity of the characteristic points reported in the table.

We point out that the analytical representation developed in this work describes the *lowest* adiabatic PES of the system. This means that, in the reaction channel of Equation (20), the corresponding electronic state has triplet character, while it is of singlet character close to the three minima and the saddle point ‘sp1’ described in Table 2. In this sense the function represents the PES of a *post-spin-orbit adiabatised* electronic state. The saddle points ‘sp2’ and ‘sp3’ result from interpolations between the several asymptotic limits and the electronic spin at these points has mixed singlet and triplet character.

We now turn to the characterisation of the vibrational spectrum of CuNO around its equilibrium structure. Table 3 gives the wavenumbers of the fundamental and some overtone transitions that have been observed in matrix isolation [24, and references therein]. The theoretical values were obtained from a variational calculation described in Section 2. Here Jacobi coordinates r , R and γ were used at total angular momentum $J = 0$, where $r = r_{\text{NO}}$, R is the distance between the Cu atom and the NO centre-of-mass G_{NO} , and γ is the angle between the vectors pointing from G_{NO} to Cu and from G_{NO} to O, respectively. Harmonic oscillator DVR were used in r and R , with 13 and 45 points, respectively; 45 Legendre DVR points were used in γ . An energy threshold of $11,000 \text{ hc cm}^{-1}$ above the minimum was given. These settings allow us to obtain vibrational eigenvalues that are converged to within 1 cm^{-1} .

Table 2. Collection of key data regarding the topography of the present, global electronic ground-state PES for the CuNO system: geometries, energies and harmonic wavenumbers of stationary points. Geometries are given in terms of the coordinates defined in [26] (see also Figure 2), as well as Cartesian coordinates of the Cu atom – the origin of the coordinate system being the geometric centre of the NO molecule, which is aligned with the x -axis (i.e. $x(\text{O}) = -x(\text{N}) = r_{\text{NO}}/2$).

Site	(sym)	r_{Cu}/pm	r_{NO}/pm	θ_{Cu}	x_{Cu}/pm	y_{Cu}/pm	$\frac{V}{hc \text{ cm}^{-1}}$	$\frac{E_{\text{zp}}^a}{hc \text{ cm}^{-1}}$	$\frac{\tilde{\nu}_j^{(\text{harm})}}{\text{cm}^{-1}}$ ^b		
'min'	(C_s)	225.9	117.1	132.7°	-153.3	165.9	-5090	1161	1630	454	238
'l-min-1'	($C_{\infty v}$)	227.1	122.8	180°	-227.1	0.0	8571	1748	1671	659 ^c	508
'l-min-2'	($C_{\infty v}$)	2.2	374.2	0°	2.1	0.0	21,960	1748	812	612	87 ^c
'Cu + NO'	($C_{\infty v}$)	∞	115.0	0°	∞	∞	0	953	—	—	1906
'O + CuN'	($C_{\infty v}$)	$d + 178$	$d(\rightarrow \infty)$	180°	∞	∞	41,098	271	—	—	543
'N + CuO'	($C_{\infty v}$)	$d + 175$	$d(\rightarrow \infty)$	0°	∞	∞	32,400	422	—	—	844
'sp1'	(C_s)	235	124	170°	231	42.2	9692	968	1515	421	807i
'sp2'	($C_{\infty v}$)	45.0	505	0°	45.0	0.0	45,714	263	416	55 ^c	333i
'sp3'	($C_{\infty v}$)	430	228	0°	430	0	47,635	94	94	46 ^c	444i

Notes:

^aHarmonic zero-point energy obtained from the sum over all real frequencies.

^bNormal coordinates Q defined with respect to the stationary point; harmonic wavenumbers were calculated from second derivatives $\tilde{\nu}_j^{(\text{harm})} = 1/(2\pi c) \sqrt{\partial^2 V / (\partial Q_j^2)}$; negative second derivatives have imaginary wavenumbers; masses as in Table 3.

^cDoubly degenerate mode.

The agreement between the experimental and theoretical wavenumbers is acceptable, since the values derived from matrix isolation spectroscopy can vary by more than 100 cm^{-1} from gas-phase values [45]. Also the isotope shifts are in agreement. In [24], mode 2 was attributed to the stretching vibration of Cu against NO, while mode 1 was attributed to the bending motion. We have clear evidence from inspection of the vibrational wave functions expressed in Jacobi coordinates that the attribution must be inverted: mode 1 is the stretching mode (in R), while mode 2 is the bending mode (in γ). Note that the Jacobi coordinates are not very different from the valence coordinates, where N is the central binding atom of the complex. The isotope shifts confirm that N is indeed to be looked at as being the central atom, since mode 2 varies considerably upon replacement of ^{16}O by ^{18}O .

4.2. Water

For H_2O , oxygen is the central atom C, while A and B are hydrogen atoms. The molecule is described by the coordinates $r_1 = r^{(\text{AC})}$, $r_2 = r^{(\text{BC})}$ and ϑ , the HOH bond angle. Because of symmetry, parameters involving the AC bond must equal those of the BC bond. Details on the *ab initio* calculations are given in Section 2.

The following reactions take place in the *lowest* adiabatic PES:

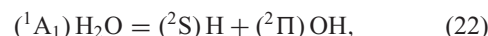
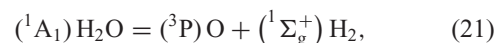


Table 3. Experimental and theoretical vibrational term values (in cm^{-1}) for several CuNO isotopologues. Experimental data from matrix isolation spectroscopy [24, and references therein]. Theoretical values from a variational calculation (see the text) at total angular momentum $J = 0$ using the PES derived in this work. Masses used are 14.003 070 u and 15.000 109 u for nitrogen-14 and nitrogen-15, 15.994 915 u and 17.999 161 u for oxygen-16 and oxygen-18 and 62.9296 u for copper-63.

Level ^a	Description	$^{63}\text{Cu}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$		$^{63}\text{Cu}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$		$^{63}\text{Cu}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	
		exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.
3 ¹	Cu–N stretching	278	240	269	232	277	238
2 ¹	Cu–N–O bending	452	448	450	442	440	438
2 ²		896	891 ^a	890	909	872	907
1 ¹	N–O stretching	1587	1610	1545	1567	1560	1582
1 ²		3142	3202	3061	3117	3088	3147

Note:

^aLevel attribution following the suggestion from [24]; we find that, for $^{63}\text{Cu}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, the level at 892 cm^{-1} is a strong resonance between 2² and 2¹3².

The reaction enthalpies are $\Delta_r H_0^\circ = 485.80 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the H_2 -elimination reaction of Equation (21), $\Delta_r H_0^\circ = 492.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the simple bond cleavage reaction of Equation (22) and $\Delta_r H_0^\circ = -6.32 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the H_2 -abstraction reaction (Equation (23)). These data are from [37]; the enthalpy of the OH bond cleavage corresponds to $D_0 = 41138 \text{ hc cm}^{-1}$, which is only 8 cm^{-1} lower than the currently best estimation of D_0 from high-resolution spectroscopy [46]. When zero-point energies are added (anharmonic values, from [37]), the following values are obtained for the dissociation energies in Equation (21) $D_e(r(21)) = 43,097 \text{ hc cm}^{-1}$ and $D_e(r(22)) = 43,940 \text{ hc cm}^{-1}$ in Equation (22). The lowest dissociation channel of water described by Equation (21) involves a spin change and the ‘*post-spin-orbit-adiabatised*’ PES should have a barrier. The second lowest dissociation channel, Equation (22), is barrierless – it goes over a conical intersection, if constrained to linear geometries [47,48]. The abstraction reaction described by Equation (23) has a lowest barrier at linearity in the triplet state, which is calculated in [49] to be about 4900 hc cm^{-1} above to the $\text{O} + \text{H}_2$ exit channel.

In order to account for all these reaction channels, we first adjusted separately the parameters that define the diatomic potentials v_{2b} of the OH and H_2 dissociation products. The columns $i = \infty$ in Table 4 list these values.

The remaining parameters were then adjusted to minimise the merit function in several steps. Throughout these steps, the parameters describing the equilibrium geometry ($r_e^{(\text{AC})} = r_e^{(\text{BC})}$ as well as ϑ_e) were fixed to the values obtained in [50] and the E as well as the R_6 parameters were internally correlated in the model such as to reproduce the C_6 coefficient in water, the magnitude of which was estimated in [51] from the London formula using atomic polarisabilities and ionisation potentials. The value resulting from the parameters given in Table 4 is $C_6(\text{H-OH}) = 0.677 \text{ aJ}\text{\AA}^6$. We note here that it was not possible to adjust the E and R_6 parameters unambiguously. Indeed, reasonable fits may also be obtained for $E \equiv 0$. This is in line with findings in [52], where the impact of forms bearing the asymptotic r^{-6} dependence on the general behaviour of the potential function is shown to be very small. However, as the actual form of the potential *has* the mentioned dependence because of general theoretical conjectures, irrespective of the capability of the parameters to be adjusted, we decided to fix and correlate the parameters as given above.

In the first step, the B , Z , S and $D_j^{(\text{A})}$ parameters were fixed to some reasonably set initial values and the adjustment was carried out with the $\lambda = 100$ value in the Levenberg–Marquardt algorithm. In the second step, these parameters were allowed to vary, together with the remaining variable parameters, with $\lambda = 1.1$. We emphasise the variation of the ‘intermediate’ parameters of the three-body potential v_{3b} . Their variability represents a powerful additional flexibility in the representation of the PES at quite

highly energetic configurations that are intermediate between the H_2O and $(^3\text{P})\text{O} + \text{H}_2$ limits. The ‘switching’ parameter R_{sw} was varied manually and the value $R_{\text{sw}} = 150 \text{ pm}$ was found to be optimal. In the polynomial expansion of Equation (9), $k_{\text{max}}^{(p)}$ could be limited to 2.

When we evaluated the quadratic force field resulting from this field, we found that it is too weak when compared with the quadratic force field from [50, Table XV therein, column V^{emp}]. In the third step, the adjustment was hence constrained to yield the quadratic force field from that work. This was done by determining analytically the quadratic force field terms of the present representation as functions of the adjustable parameters. These functions are highly complicated and we refrain from reproducing them here. The constrained fit was carried out with the extended version of the Levenberg–Marquardt algorithm [38].

The resulting representation of the PES was then used in the aforementioned variational program to calculate the anharmonic vibrational spectrum (at $J = 0$). For H_2O we used Radau vectors defined such that the oxygen atom is close to the canonical point, yielding two symmetrical Radau vector lengths r_1 and r_2 for the stretching coordinates. Harmonic oscillator DVR were used in r_1 and r_2 , each with 29 points, and 39 Legendre DVR points were used in γ , the angle between the two Radau vectors. An energy threshold of $50,000 \text{ hc cm}^{-1}$ above the minimum was given. These settings allow us to obtain vibrational eigenvalues that are generally converged to within 1 cm^{-1} for terms up to $20,000 \text{ cm}^{-1}$. The resulting term values fall systematically lower than the experimental values. However, we found that by manually upscaling the values of the quadratic force field from [50], we could obtain a rather satisfactory description in the lower region of the spectrum. The final parameter values are those reported in Table 4. Vibrational eigenvalues are reported in Table 6 and will be discussed below. The C_{2v} quadratic force field constants corresponding to the parameter values given in Table 4 are $F_{11} = 8.52344 \text{ aJ/\AA}^2$, $F_{12} = 0.375259 \text{ aJ/\AA}$, $F_{22} = 0.727258 \text{ aJ}$ and $F_{33} = 8.86312 \text{ aJ/\AA}^2$.

The weighted root-mean-square deviation of a final adjustment of 12 parameters over 1650 energy points and four external conditions is 630 hc cm^{-1} . More specifically, energies falling in the range from 0 to 5000 hc cm^{-1} are reproduced with an average error of 100 hc cm^{-1} ; the average error is 300 and 700 hc cm^{-1} for energies falling in the range of 5000 – $10,000$ and above $10,000 \text{ hc cm}^{-1}$, respectively. These errors and their distribution are comparable with the estimated uncertainties of the *ab initio* data discussed above. The quality of the fit will be assessed in the following by comparison of graphical outputs and the discussion of the characteristic points as well as of the vibrational spectrum.

Figures 5 and 6 show one-dimensional sections of the PES. The analytical function is drawn as a continuous line. Symbols indicate the position of the energy points for

Table 4. Parameters for the global PES of the lowest adiabatic state of H₂O.

	$i = 0$	$i = \text{iA}$	$i = \text{iB}$	$i = \infty$
$v_{2b}^{(\text{AC})}$ parameters				HO
$V_e^{(\text{AC})}[i]/hc \text{ cm}^{-1}$	29212.5	a	b	37374.4
$r_e^{(\text{AC})}[i]/\text{\AA}$	0.95870	a	b	0.96700
$A^{(\text{AC})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	2.67869	a	b	2.26626
$B^{(\text{AC})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.08386	a	b	1.37418
$Z^{(\text{AC})}[i]$	1.00000	a	b	1.00000
$S^{(\text{AC})}[i]$	0.00000	a	b	0.00000
$E^{(\text{AC})}[i]$	0.00063	a	b	0.00281
$R_6^{(\text{AC})}[i]/\text{\AA}$	3.50000	a	b	2.50000
Switching parameters				
$R_{\text{sw}}^{(\text{AC})}[i]/\text{\AA}$	1.50000	a	a	a
$A_r^{(\text{AC})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	3.81285	a	a	a
$v_{3b}^{(\text{AB})}$ parameters				HH
$V_e^{(\text{AB})}[i]/hc \text{ cm}^{-1}$	22942.2	13103.5	c	38279.9
$\vartheta_e[i]$	104.5°	—	—	—
$r_e^{(\text{AB})}/\text{\AA}$	d	0.56649	c	0.74140
$A^{(\text{AB})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.79198	0.94499	c	2.65000
$B^{(\text{AB})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.02415	0.45597	c	2.65000
$Z^{(\text{AB})}[i]$	—	—	—	1.00000 ^e
$S^{(\text{AB})}[i]$	0.00000	0.00000	c	0.00000
$E^{(\text{AB})}[i]$	0.00029	a	a	0.00131
$R_6^{(\text{AB})}[i]/\text{\AA}$	4.00000	4.00000	c	2.50000
$F_1[i]$	0.78771	2.87986	c	0.00000
$D_1^{(\text{A})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.13534	a	a	a
$F_2[i]$	−0.29986	−1.23094	c	0.00000
$D_2^{(\text{A})}[i]/\text{\AA}^{-1}$	0.13534	a	a	a

Notes:

^aSame value as in column $i = 0$.^bSame value as in column $i = \infty$.^cSame value as in column $i = \text{iA}$.^d $r_e^{(\text{AB})} = \sqrt{r_e^{(\text{AC})^2} + r_e^{(\text{BC})^2} - 2r_e^{(\text{AC})}r_e^{(\text{BC})}\cos(\vartheta_e)} = 151.6 \text{ pm}$.^e $Z^{(\text{AB})}$ replaced by the $z(r^{(\text{AC})}, r^{(\text{BC})}, \vartheta)$ function, which has the asymptotic value 1.

several electronic states and the two different levels of theory used in this work. The merging of the CCSD(T) and MRCI points succeeds well. In the top panel of Figure 5, at a bent geometry, the analytical function follows smoothly

the MRCI points of the lowest $^1\text{A}'$ state toward dissociation; the closed lying excited states shown in this figure converge toward the same asymptote while keeping the order $E(^3\text{A}'') \leq E(^1\text{A}'') \leq E(^3\text{A}')$. For linear geometries (Figure 5(b)),

Table 5. Collection of key data regarding the topography of the present, global electronic ground-state PES for the water molecule. Geometries, energies and harmonic wavenumbers of stationary points. Geometries are given in terms of the coordinates r_1 and r_2 , the two OH bond lengths, and ϑ , the HOH angle. We also give the Cartesian coordinates of H atom number 1, supposing that H atom 2 is located on the positive x -axis, while the oxygen atom is at the origin of the coordinate system. See also legend to the footnotes of Table 2. Masses used to calculate normal wave numbers are from Table 6.

Site	(sym)	r_1/pm	r_2/pm	ϑ	x_{H_1}/pm	y_{H_1}/pm	$\frac{V}{hc \text{ cm}^{-1}}$	$\frac{E_{\text{zp}}^a}{hc \text{ cm}^{-1}}$	$\frac{\tilde{\nu}_j^{(\text{harm})b}}{\text{cm}^{-1}}$		
'min'	(C_{2v})	95.9	95.9	104.5°	−24.0	92.8	0	4780	4013	3871	1676
'H + OH'	($C_{\infty v}$)	∞	96.0	0°	∞	∞	43,934	1854	—	—	3707
'O + H ₂ '	($C_{\infty v}$)	$d + 74.14$	$d(\rightarrow \infty)$	0°	∞	∞	43,081	2198	—	—	4395
'sp1'	(C_{2v})	167.9	167.9	50.9°	138.3	95.3	48,830	2306	2977	1636	1379i
'sp2'	($C_{\infty v}$)	254.8	139.4	0°	254.8	0.0	54,561	878	1260	248 ^c	2554i
'sp3'	($D_{\infty h}$)	96.7	96.7	180°	96.7	0.0	11,770	3832	3965	3699	1645i ^c

Table 6. Experimental and theoretical vibrational term values (in cm^{-1}) for $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$. Masses used in column ‘this work’ are 15.994915 u for oxygen-16 and 1.007825 u for hydrogen-1. Label A is the symmetric and label B is the anti-symmetric species upon hydrogen permutation.

Level ^a	Label	Exp.	Ref.	Theory			
				[19] ^b	[6] or [54] ^c	[55]	this work
2 ¹	A	1594.75	[6]	1596		1596.4	1595.5
2 ²	A	3151.63	[6]	3148		3154.5	3153.7
1 ¹	A	3657.05	[6]	3656		3657.4	3661.0
3 ¹	B	3755.93	[6]	3754		3755.9	3757.7
2 ³	A	4666.79	[6]	4672		4670.9	4670.7
1 ¹ 2 ¹	A	5234.98	[6]	5235		5236.8	5222.7
2 ¹ 3 ¹	B	5331.27	[6]	5331		5332.9	5308.7
2 ⁴	A	6134.02	[6]	6270		6139.6	6140.1
1 ¹ 2 ²	A	6755.09	[6]	6774		6778.3	6749.8
2 ² 3 ¹	B	6871.52	[6]	6874		6874.3	6825.8
1 ²	A	7201.54	[6]	7261		7202.5	7210.2
1 ¹ 3 ¹	B	7249.82	[6]	7316		7250.4	7250.9
3 ²	A	7445.05	[6]	7472		7444.9	7450.6
2 ⁵	A	7542.44	[6]	—		7550.4	7551.1
1 ¹ 2 ³	A	8273.98	[6]	—		8278.9	8238.1
2 ³ 3 ¹	B	8373.85	[6]	—		8377.9	8305.6
1 ² 2 ¹	A	8761.58	[6]	—		8763.7	8745.5
1 ¹ 2 ¹ 3 ¹	B	8807.00	[6]	—		8808.9	8780.6
2 ⁶	A	8869.95	[6]	—		8880.9	8882.7
2 ¹ 3 ²	A	9000.14	[6]	—		9001.6	8963.7
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮
2 ⁷	A	10086	[55]		10086 ^c	10100	10099
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮
3 ₁	A	10600	[6]		10600	10600	10637
3 ₂	B	10613	[6]		10613	10614	10646
3 ₃	A	10869	[6]		10869	10870	10922
3 ₄	B	11032	[6]		11032	11032	11023
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮
2 ⁸	A	11254	[55]		11253 ^c	11267	11217
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮
2 ⁹	A	12534	[55]		12533 ^c	12546	12404
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮
2 ¹⁰	A	—			13857 ^c	13870	13736
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮
4 ₁	A	13828	[6]		13828	13828	13948
4 ₂	B	13831	[6]		13831	13831	13948
4 ₃	A	14221	[6]		14221	14222	14337
4 ₄	B	14318	[6]		14318	14319	14401
4 ₅	A	14538	[6]		14538	14537	14533
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮
2 ¹¹	A	—			15295 ^c	15307	15183
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮
2 ¹²	A	—			16824 ^c	16834	16716
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮
5 ₁	A	16898	[55] ^c		16890 ^c	16897	17150
5 ₂	B	16899	[55] ^c		—	16898	17150
5 ₃	A	17458	[6]		17458	17458	17672
5 ₄	B	17496	[6]		17496	17495	17685
5 ₅	A	17748	[6]		17748	17748	17915
5 ₆	B	—	[6]		17949 ^c	17947	17957
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮

Notes:

^aLevel attributions from the analysis of wave functions determined in this work, where available; attributions indicate the most important normal mode product state; when such a clear attribution is not possible, i.e. due to a very strong mixing of modes in the wave function, the ‘polyad’ structure label N_j is given, following [8], where $N = m + n + k/2$; here, m and n are the ‘local mode’ quantum numbers related to the OH stretching overtones, and k is the quantum number of the bending mode (normal mode 2); for the polyad states given in this table, the bending quantum number k is 0 and $j = 1, \dots, N + 1$.

^bTheoretical values in this column are from [19]; theoretical values from [6] or [54] are not given explicitly here and agree within 0.1 cm^{-1} or better with the experimental value.

^cValues indicated with the superscript ^c are from [54], where the value 16890 cm^{-1} is given as the experimental band centre of the 5₁ state.

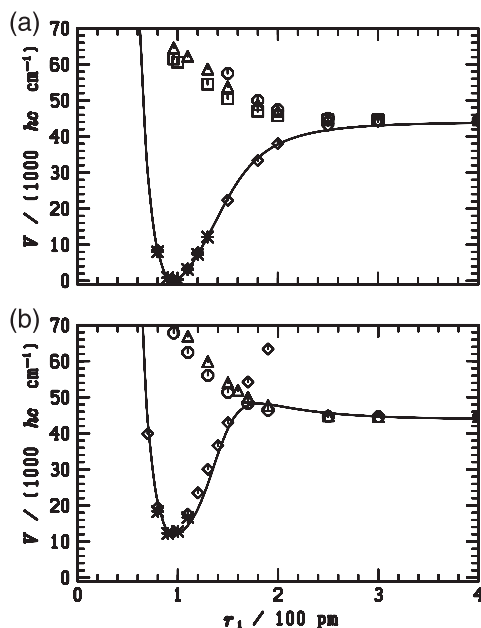


Figure 5. One-dimensional sections of the PES for the H_2O molecule along the r_1 coordinate. Legend: (a) $r_2 = 96$ pm and $\vartheta = 105^\circ$; * CCSD(T) – $^1\text{A}'$; $\diamond$ MRCI – $^1\text{A}'$; $\circ$ MRCI – $^3\text{A}'$; $\triangle$ MRCI – $^1\text{A}''$; $\square$ MRCI – $^3\text{A}''$; (b) $r_2 = 96$ pm and $\vartheta = 180^\circ$; * CCSD(T) – $^1\Sigma^+$; $\diamond$ MRCI – $^1\Sigma^+$; $\circ$ MRCI – $^3\Pi$; $\triangle$ MRCI – $^1\Pi$.

the $^1\text{A}'$ state becomes a Σ^+ state which correlates with the $^2\Sigma^+$ excited state of OH, and the $^1\text{A}''$ state becomes one component of a Π state (the other component being the second $^1\text{A}'$ state). There is hence a conical intersection which, for $r_2 = 96$ pm, occurs at about $r_1 = 155$ pm. In the same region, there is a $^3\Pi$ state interfering. The analytical function can be interpreted as a model either for a post-spin-orbit adiabatised PES or for the smoothed cone of the conical intersection in this region.

The smoothed cone is also visible in the two-dimensional section of Figure 7(a), which shows contour

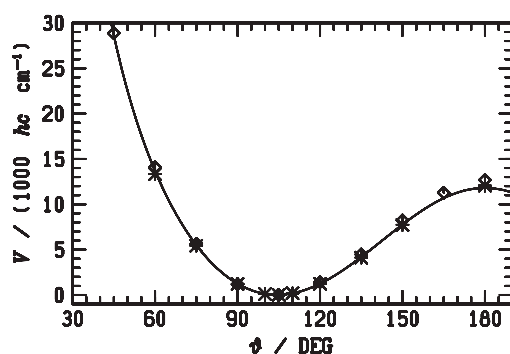


Figure 6. One-dimensional section of the PES for the H_2O molecule along the HOH bond angle ϑ at OH bond lengths of 96 pm (see also Figure 5(a)).

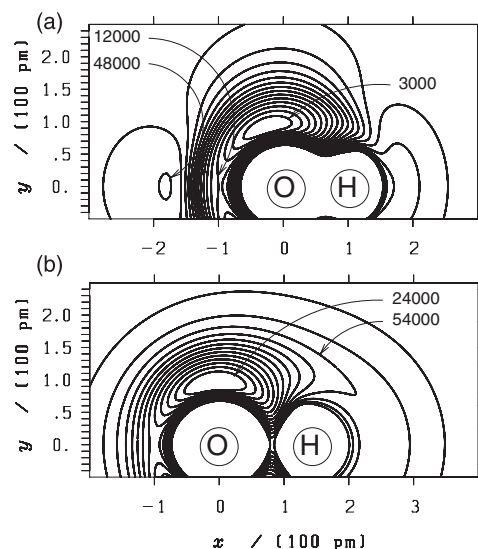


Figure 7. Two-dimensional sections of the PES for the water monomer in the xy molecular plane. The coordinates indicate the position of the first H atom. The oxygen atom is positioned at the origin of the coordinate system. The second H atom is located on the positive x -axis. Contour lines of iso-energetic points differ by 3000 hc cm^{-1} . Numbers give the values of energy contour lines in units of hc cm^{-1} . (a) $r_2 = 96$ pm; (b) $r_2 = 145$ pm.

lines of iso-energetic points as a function of the Cartesian coordinates of hydrogen atom 1 drawn in the molecular plane at a frozen distance of 96 pm between hydrogen atom 2 and the oxygen atom. These figures indicate also the presence of several characteristic points which are summarised in Table 5. The barrier to linearity ('sp3') at $11,770$ hc cm^{-1} is about a factor of 1.055 larger than the perhaps best current theoretical estimation [14].

From Table 5, we see that the asymptotic energy for the reaction channel of Equation (22) is only 6 hc cm^{-1} above the value obtained from the HEAT data set [37]. When the difference of harmonic zero-point energies is subtracted, one obtains $D_0 = 41,008$ hc cm^{-1} . The anharmonic zero point energies from the present variational calculations are 4679 hc cm^{-1} for H_2O and 1825 hc cm^{-1} for the OH radical in their respective ground states. The subtraction of the anharmonic zero-point energy difference yields $D_0 = 41,080$ hc cm^{-1} , which is an acceptable value compared to the result obtained from the HEAT data set as well as with the experimental value $41,146$ hc cm^{-1} from [46]. Apart from the rescaling of the MRCI points used for the adjustment, no additional constraint was imposed on the parameters with regard to the asymptotic energies.

The minimum energy paths starting at the saddle points 'sp1' and 'sp2' were calculated by point-wise numerical evaluation of the gradient; starting directions given by the eigenvector of the Hessian matrix with the largest imaginary frequency. The results are shown in Figure 8. The saddle point 'sp1' at $q_r = 0$ in Figure 8(a) approaches the

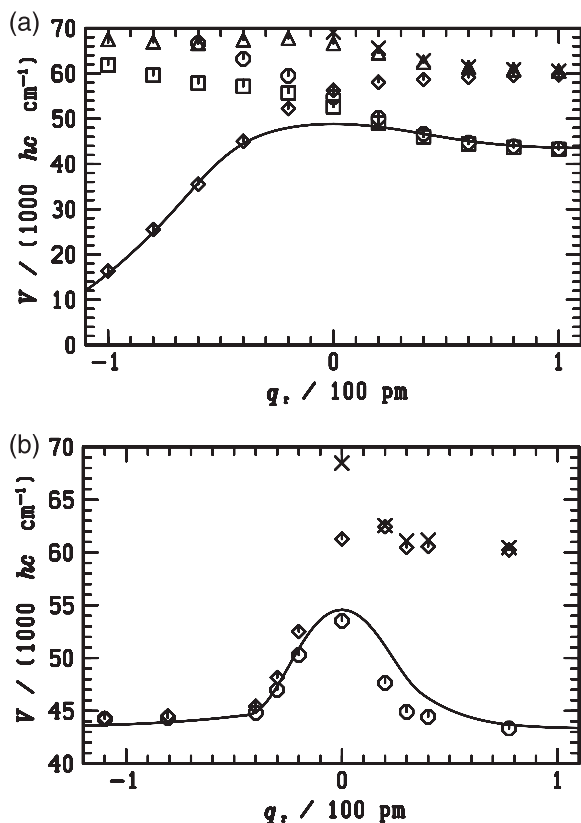


Figure 8. One-dimensional sections of the PES for the H_2O molecule along the minimum paths for the H_2 -elimination (reaction (21), panel (a)), and the for the H_2 -abstraction (reaction (23), panel (b)); symbols indicate energy points calculated *ab initio* after the adjustment procedure and serve as testing points. Legend: (a) H_2 elimination (C_{2v}); $q < 0$ (1A_1) H_2O ; $q > 0$ (^3P) $\text{O} + (^1\Sigma_g^+)\text{H}_2$; $\diamond$ MRCI- 1A_1 ; $\circ$ MRCI- 3A_1 ; $\triangle$ MRCI- 1B_1 ; $\square$ MRCI- 3B_1 ; $\times$ MRCI- 1A_1 - second state; (b) H_2 -abstraction ($C_{\infty v}$); $q < 0$ ($^2\Pi$) $\text{OH} + (^2\Sigma)$ H ; $q > 0$ (^3P) $\text{O} + (^1\Sigma_g^+)\text{H}_2$; $\diamond$ MRCI- $^1\Sigma^+$; $\circ$ MRCI- $^3\Pi$; $\times$ MRCI- $^1\Pi$.

minimal energy point of the crossing seam between the sets of the lowest singlet and triplet energy points. The analytical function describes nicely the lowest energy points. The minimum path turns out to conserve C_{2v} symmetry. The reaction coordinate q_r measures the accumulated distance from the concerted variation of the position of all particles along the minimum reaction path. Negative values of q_r give the direction of the H_2O minimum, and positive values give that of the (^3P) $\text{O} + \text{H}_2$ fragments. The energy profile from left to right describes hence the H_2 -elimination reaction of Equation (21). Energy points were calculated *ab initio a posteriori* and were not used to adjust the parameters of the analytical function.

Similarly, for the H_2 -abstraction reaction of Equation (23), shown in Figure 8(b) from left to right, the energy points calculated *ab initio* were not used in the adjustment procedure. The analytical function models very well the cal-

culated energy profile on the triplet state – singlet and triplet energies may be considered to be approximately degenerate in the ($^2\Pi$) $\text{OH} + (^2\Sigma)\text{H}$ limit for negative values of q_r , the spin-orbit splitting being 226 hc cm^{-1} [53]. The barrier energy from left to right is $10,618 \text{ hc cm}^{-1}$ (9642 hc cm^{-1} with harmonic zero-point energy correction), which is about a factor of two larger than the barrier calculated in [49]. The present, scaled MRCI energy data yield a ^1D to ^3P energy difference of roughly $16,100 \text{ hc cm}^{-1}$ on the oxygen atom, which agrees with the experimental value [53], when the spin-orbit splitting is neglected. It is worth mentioning that Davidson corrected energies yield a barrier for the H_2 abstraction that is roughly 1000 hc cm^{-1} smaller than the value given in Figure 8(b).

We now turn to the discussion of the vibrational spectrum of H_2O . Table 6 gives the complete set of wavenumbers up to $10,000 \text{ cm}^{-1}$. Experimental band centres are from the compilations given in [6] and [54]. The theoretical values were obtained from a variational calculation using Radau coordinates as explained above. Convergence is to within 1 cm^{-1} or better for all wavenumbers from the present work reproduced in this table. Differences to experimental values are smaller than 4 cm^{-1} for the first five levels and somewhat larger for higher levels, but never exceedingly large. The predictability of the potential is quite modest, when compared to the values obtained from recent models determined from *ab initio* calculations [14,55], or spectroscopically [6,54]. On average, it performs better than the representation proposed in [19], with which it can be best compared both because of the underlying concept and the relatively similar number of adjustable parameters - about 25, here, in contrast to 480, in [6] and alike. We shall review this performance in the general discussion in Section 5.

In spite of their lower accuracy, the calculated term values shown in Table 6 allowed us to achieve a qualitatively safe analysis of the wave functions and the corresponding label attribution. We concentrate here on the levels of nearly degenerate states having a constant value of $N = n + m$, where n and m are the *local mode* quantum numbers of the OH stretching vibrations introduced by Lawton and Child in a Faraday discussion meeting of the Royal Chemical Society [56]. These authors introduced the notation $|(n, m)^\pm\rangle = (|m, n\rangle \pm |n, m\rangle) / \sqrt{2}$ (for $n > m$) and $|(n, n)^+\rangle = |n, n\rangle$. This notation has been extensively used for water, in particular in [46], for high lying states, because local modes seem to represent better the nodal structure of the vibrational levels which appear in pairs of symmetric (A) or anti-symmetric (B) species with respect to the permutation of the two hydrogen atoms, rather than in the *normal mode* picture of spatially delocalised states, adopted, for instance, in the lower part of the spectrum in Table 6. The energy splitting in a pair decreases with increasing energy, by which the localisation along one of the bonds is augmented.

Martin Quack made a comment, in the same discussion [57], where he put forward the concept of a *global vibrational state*, which is a superposition state resulting from strong anharmonic resonances between the nearly degenerate states, rather than normal or local mode states. The investigation of strongly anharmonic resonances between the CH stretching and bending vibrations in substituted methane molecules and other compounds has been one of the main activities in his group since then (see, for instance, the reviews in [58,59]), and the concept of the CH-stretching and bending polyad quantum number N has become central to the work of many of his future co-workers. In water, the aforementioned level of N nearly degenerate states might be extended to a larger set of $N = m + n + k/2$ close lying states, where k is the quantum number of the bending mode. We found that, quite in agreement with [60], the local mode coupling scheme for $k = 0$ is pertinent to all states below $20,000 \text{ hc cm}^{-1}$, and that energy flow out of the OH stretching manifold is relatively poor (but not absent). Pure bending states remain quite isolated because the 2:1 resonance condition lacks to be satisfied (see Table 6). Nevertheless, for the states defining ‘pure-OH-stretching’ polyads $N = 3$ and 4 (with $N = n + m$ and $k = 0$), the coupling among the local mode states is strong, and a state notation such as that introduced in [8] for the overtone spectrum of CHD_3 , where the $N + 1$ states of such a polyad would be labelled $N_1, \dots, N_{N+1}$, depending on their relative energy order, might be more representative of the physical situation – possibly with an additional discrimination of A and B blocks. The levels in Table 6 follow this pattern well, with somewhat similar energy splittings as the experimental levels. For polyad $N = 5$, however, the local mode picture seems to become more representative of the nodal distribution, with a pair level splitting converging to values that are clearly smaller than 1 cm^{-1} .

The results from Table 6 are qualitatively in line with other results published so far, and we believe that this agreement can be extended to the dissociation region. In Figure 9, we show a two-dimensional contour plot of the potential in the (r_1, ϑ) space. Contour lines are indeed very similar to those presented in Figure 2 of [6], or Figure 4(b) of [55], in particular, when the sections at $12,000$, $17,000$ and $47,000 \text{ hc cm}^{-1}$ are compared – in Figure 2 of [6], as well as in Figure 4(b) of [55], the values given correspond to the wavenumbers of the eigenstates, to which the zero-point energy of about 5000 hc cm^{-1} must be added to obtain the value of the contour line.

5. General discussion

The quality of a PES, or of its functional representation, is ultimately assessed by means of the accuracy of here-with calculated vibrational term values or reaction cross sections. While no attempt has been made, in the present work, to calculate reaction cross sections for the title sys-

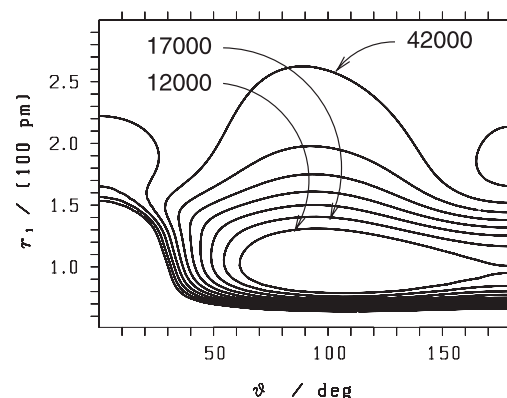


Figure 9. Two-dimensional section of the PES for the water molecule system as a function of r_1 and ϑ for $r_2 = 96 \text{ pm}$. Contour lines of iso-energetic points differ by 5000 hc cm^{-1} . Numbers give the values of energy contour lines in units of hc cm^{-1} . See also Figure 2 in [6] for a direct comparison.

tems, the obtained vibrational spectra of the water molecule are clearly less accurate than those calculated from the currently best available representations. In this section, we discuss this issue in the general context of the fitting of PES representations and give a special account of the status of the water molecule, without aiming at giving a thorough review for this benchmark system.

PES representations that are accurate with respect to vibrational term values are traditionally chosen to be polynomial expansions around the lowest molecular equilibrium structure. Such functional forms have been used, for example, in the work of Halonen and Carrington [60], which reproduced parts of the vibrational spectrum to up to $18,000$ with a root-mean-square deviation of 5.4 cm^{-1} (for 54 terms). As another example, we recall here the work of Polyansky et al. [22], which was later improved by an extended expansion [61] (about 1 cm^{-1} for 63 vibrational band origins to up to $25,000 \text{ cm}^{-1}$). In these examples, expansion coefficients are determined directly from adjustments to experimental rovibrational line positions. In other examples, the expansion coefficients are obtained from the adjustment to *ab initio* calculated energy points. Both the quality of the *ab initio* data and the flexibility of the expansion in describing these data will influence the quality of the calculated vibrational spectrum. Specifically for the water molecule, the progress achieved in the past 20 years is impressive. Among the more recent PES derived purely from *ab initio* calculations, we mention the work of Barletta et al. [14] and Császár et al. [55]. Some values from [55] are reported in Table 6. Both PES were obtained from multi-reference configuration interaction calculations and include core and valence correlation, as well as effects from scalar relativistic corrections – in [14], effects from quantum electrodynamics and diagonal Born–Oppenheimer corrections have also been included. For brevity, we do not reproduce in Table 6

values from [14], which are similar to those from [55]. The analytical representation from [55] is given there as based on flexible functions defined in [52], although it is not clear which functions are meant. It allows anyway to obtain vibrational term values up to the dissociation threshold. The calculated dissociation energy is reported there to be 37 cm^{-1} below the experimental value from [46].

Despite this enormous progress, pure *ab initio* derived PES do not yield vibrational term values that reach spectroscopic accuracy. Additional experimental refinement was necessary to reduce the size of residuals. In the PES derived by Partridge and Schwenke [50], line positions and intensities were used to refine a polynomial expansion representation initially determined from *ab initio* points calculated at the multi-reference configuration interaction and coupled cluster level of theory (the latter to account for core correlation). The resulting representation yields root-mean-square deviations for 105 vibrational term values up to $25,000\text{ cm}^{-1}$ of about 0.3 cm^{-1} . A slightly different fitting strategy has been used by Shirin et al. [15], Bubukina et al. [54] and finally in the aforementioned work of Polyansky et al. [6]. The latter is based on the original work from [50] and yields a root-mean-square deviation of about 0.1 cm^{-1} for 146 vibrational term values up to $40,000\text{ cm}^{-1}$. It also yields resonance states observed just above the dissociation threshold. See also Table 1 in [6] for a more complete overview and the present status of spectroscopically determined PES for the water molecule.

So far, none of these representations of the water molecule have been used, to our knowledge, for scattering calculations, because they are not easily extrapolated to the asymptotic regions of scattering states, as they are set up as polynomial expansions which have a theoretically limited definition range. Despite the fact that the more recent representations do reproduce vibrational term values up to the dissociation, yielding highly accurate dissociation energies and allowing us even to rationalise resonance states above that, they are not necessarily fully global. It is not clear, for instance, how they would describe the reaction defined in Equation (23), or the full singlet variant thereof [21,62], which take place in the same energy region as the simple bond cleavage. PES representations that are used in scattering calculations have mainly been derived from *ab initio* calculations, and we mention here the calculations in [48,49]. It is not clear whether the latter can also be used to faithfully reproduce vibrational (overtone) spectra.

Fusing representations that would guarantee a high level of accuracy of spectroscopic data and that would simultaneously account for reactions [62,63] was very elegantly accomplished by Varandas and collaborators [20,21,64]. These global representations do not allow us to reproduce vibrational term values at the same level of accuracy than the aforementioned representations from [6,55], as they used older forms from [22,61] for the spectroscopically relevant parts. It could be that, if recast on the basis of

the more recent polynomial forms, these energy switched forms could be rendered significantly more accurate. However, the switching is somewhat critical. As can be seen from Figure 9 in [21] – the effect is even more pronounced in Figure 4 from [20] – the representation of the OH bond cleavage reaction yields a barrier when the H–OH angle is in the vicinity of its value at equilibrium, quite in contrast to the result from the present work shown in Figure 5(a). That barrier seems to be artificial. The switching of parameters between different regions of configuration space, either via an energy criterion as used in [20,21,64] or using a geometrical criterion as implemented here, bears the risk of creating artificial features on the PES. As a general rule, the fewer the adjustable parameters, the easier it is to avoid artificial features. As demonstrated by the several sections of the PES of water in Section 4.2, in particular the sections of Figure 8, where the shown *ab initio* data were not used to adjust the parameters, the present global representation of this PES has indeed no apparent artificial corrugation and represents faithfully the behaviour of the PES expected from the *ab initio* calculations.

Restricting the number of adjustment parameters not only helps to obtain smooth functions, but it can also prove to be crucial for the fitting of a PES representation directly to vibrational term values, as demonstrated by Lewerenz and Quack in the aforementioned work [8], where the whole overtone spectrum of CHD_3 was modelled by a three-dimensional representation of the PES for the CH stretching and bending vibrations that used only seven adjustable parameters while giving a quantitatively poor, yet qualitatively correct reproduction of the *ab initio* calculated PES for this system.

The strategy developed in this work to derive global representations of PES follows the concept of Lewerenz and Quack. The accuracy of the representation is modest, because both fit to the primary data used to derive the PES, as the primary data themselves do not correspond to the state-of-the-art criteria discussed above. We recall that, while only 25 parameters are used for the water molecule PES in this work (13 parameters actually for the $i = 0$, iA and iB limits in Table 4), the representation from [6] makes it necessary to use about 480 parameters. The *ab initio* methods used in this work are themselves of modest quality when compared to the methods used, for instance, in [14,55]. However, at the moment, more elaborate methods can hardly be improved for systems such as copper nitrosyl, and the current data enable us to draw a physically sound idea of the PES. Also, no attempt was yet made to adjust the representations developed in this work directly to experimental values from spectroscopy or thermodynamics. The modest accuracy of the water vibrational spectrum from the present representation stems from a simple try-and-error procedure related to the scaling of and the conditioning to the quadratic force field. Also, no attempt was made to condition the dissociation energy to the

experimental value. In this respect, the achieved deviation of 65 cm^{-1} from the experimental value is not too bad, either. We trust that if the experimental band centres were used as additional elements in the merit function, or if energy points from more accurate *ab initio* calculations were used, the predictive power of the present, very compact representation could be considerably improved, perhaps at the price of an increased number of adjustable parameters for the sake of a more flexible analytical form. An increase of flexibility can be easily obtained, e.g. by adding terms in the polynomial expansion of Equation (9), or in the damping functions $d_k^{(A)}(r^{(AC)})$ or $d_k^{(B)}(r^{(BC)})$ in Equation (11).

We mention finally that the functional forms of the two- and three-body potentials developed in this work can easily be incorporated as building blocks of representations of PES of larger polyatomic molecules following ideas from previous work [10,17]. For instance, the v_{2b} term in Equation (2) may replace the $f_{s(XY)}$ term in Equation (2) of [10]; the x_{ij} coordinate defined in Equation (19) of the latter may be replaced by the v_{3b} term in Equation (7), or related expressions that can be used in symmetry adapted [18] polynomials such as those given in Equations (26)–(28) in [17]. Further work following these ideas is foreseen.

6. Conclusions

Global analytical representations of PES for the motion of the nuclei in molecular environments should meet the following criteria: they should be flexible enough to account for the different types and scales of interactions encountered in molecular systems; they should be robust to avoid unnecessary and unphysical corrugation in regions of the nuclear configuration that are poorly sampled with data; they should be compact as to avoid inflation of correlated adjustable parameters; and they would ideally be used to describe in a realistic way experimental observables from quite distinct domains, namely (bound state) vibrational spectroscopy and (continuum state) scattering experiments.

Examples of analytical representations that satisfy all these criteria are rare. A prominent example is the global PES of water from Sorbie and Murrell [19]. This function served as prototype function in later developments (see, for instance, [1,4,5], and references therein), but it has the inconvenience of bearing cusps, hence of not being analytical in the full configuration space. Furthermore, its form is rather rigid and it probably does not easily account for complex interaction patterns. Indeed, there is a need to develop further global analytical representations that could be used to describe in a compact way both bound states and continuum states properties of a general molecule.

In the present work, such a new development is proposed. It is based on a combination of two- and three-body terms which, by themselves, constitute robust terms of the type of the Morse potential [12]. The two-body terms are novel extensions of the original Morse function, which yield

a more realistic description of the potential in both limits of zero and infinite distances between the interacting atoms or molecular fragments – at the dissociation asymptote, the theoretically expected r^{-6} behaviour for neutral bond cleavage is naturally recovered. The three-body interaction term introduces an original embedding of the angular dependency in an otherwise typical two-body functional form; the new expression is a very robust, yet flexible function.

The general formula is then applied to the very different case studies of the water monomer and the copper nitrosyl complex. For the latter, the proposed analytical representation yields the first global PES. The agreement between calculated vibrational spectra and values from matrix isolation spectroscopy is very satisfactory. The currently best estimate of the binding energy from previous *ab initio* calculations [26] is well captured by the analytical formulae, as well as the complicated form of the bending potential.

The high degree of flexibility of the analytical formula is demonstrated by its overall relatively successful adjustment as a global PES of the adiabatic lowest electronic state of the water monomer. The very compact representation obtained in this paper is adequate to be used for the simulation of H and OH scattering in mixed singlet and triplet channels at low relative translational energies. As a new aspect, the H_2 -abstraction reaction in Equation (23) can be modelled with a representation of the PES that approaches qualitatively data from overtone spectroscopy. Reaction barriers as well as dissociation energies and vibrational term values are well grasped, even if the calculated values are not state of the art. The adjustment was limited here to data from modest quality *ab initio* calculations, for the sake of brevity. We trust that if higher quality data are used, or if the deviations of calculated vibrational term values from experimental band centres are explicitly included into the merit function, the quality of the present representation of the water monomer PES may be systematically improved in a way that was somewhat paved by previous work of Martin Quack and co-workers [8–10]. The special analytical form proposed here is adequate for this purpose, because of its compactness, robustness and flexibility.

Acknowledgements

We thank Région Alsace, CNRS as well as the French Ministry for Research for financial support. This work has benefited also from a grant obtained from the French ‘Agence Nationale pour la Recherche’, ANR projet blanc 720 1 ‘DYQUMA’.

References

- [1] J.N. Murrell, S. Carter, S.C. Farantos, P. Huxley, and A.J.C. Varandas, *Potential Energy Functions* (Wiley, New York, 1984).
- [2] A.J.C. Varandas, *Adv. Chem. Phys.* **74**, 255 (1988).
- [3] G.C. Schatz, in *Advances in Molecular Electronic Structure Theory*, edited by T.H. Dunning, Jr. (JAI Press Inc., Greenwich, Connecticut, 1990), Vol. **1**, pp. 85–127.

- [4] T. Hollebeek, T.-S. Ho, and H. Rabitz, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **50**, 537 (1999).
- [5] R. Marquardt and M. Quack, in *Handbook of High Resolution Spectroscopy*, edited by M. Quack and F. Merkt (John Wiley, Chichester, 2011), Chap. 13, pp. 511–550.
- [6] O.L. Polyansky, N.F. Zobov, I.I. Mizus, L. Lodi, S.N. Yurchenko, J. Tennyson, A.G. Csaszar, and O.V. Boyarkin, *Phil. Trans. R. Soc. A* **370**, 2728 (2012).
- [7] H.-R. Dübal and M. Quack, *J. Chem. Phys.* **81**, 3779 (1984).
- [8] M. Lewerenz and M. Quack, *J. Chem. Phys.* **88**, 5408 (1988).
- [9] M. Quack and M.A. Suhm, *J. Chem. Phys.* **95**, 28 (1991).
- [10] R. Marquardt and M. Quack, *J. Chem. Phys.* **109**, 10628 (1998).
- [11] B. Kuhn, T.R. Rizzo, D. Luckhaus, M. Quack, and M. Suhm, *J. Chem. Phys.* **111**, 2565 (1999).
- [12] P.M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [13] H. Müller, R. Franke, S. Vogtner, R. Jaquet, and W. Kutzelnigg, *Theor. Chem. Acc.* **100**, 85 (1998).
- [14] P. Barletta, S.V. Shirin, N.F. Zobov, O.L. Polyansky, J. Tennyson, E.F. Valeev, and A.G. Csaszar, *J. Chem. Phys.* **125**, 204307 (2006).
- [15] S.V. Shirin, O.L. Polyansky, N.F. Zobov, P. Barletta, and J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **118**, 2124 (2003).
- [16] T.-S. Ho and H. Rabitz, *J. Phys. Chem.* **97**, 13447 (1993).
- [17] R. Marquardt, K. Sagui, W. Klopper, and M. Quack, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8439 (2005).
- [18] R. Marquardt and K. Sagui, *Mol. Phys.* **105**, 1157 (2007).
- [19] K. Sorbie and J. Murrell, *Mol. Phys.* **29**, 1387 (1975).
- [20] A.J.C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **105**, 3524 (1996).
- [21] A.J.C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **107**, 867 (1997).
- [22] O.L. Polyansky, P. Jensen, and J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **101**, 7651 (1994).
- [23] G. Juzeliunas and D.L. Andrews, *Adv. Chem. Phys.* **112**, 357 (2000).
- [24] L. Krim, X. Wang, L. Manceron, and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **109**, 10264 (2005).
- [25] D. Sülzle, H. Schwarz, K.H. Moock, and J.K. Terlouw, *Int. J. Mass Spec. and Ion. Proc.* **108**, 269 (1991).
- [26] B.M. Krishna and R. Marquardt, *J. Chem. Phys.* **136**, 244303 (2012).
- [27] R. Marquardt and M. Quack, *J. Phys. Chem. A* **108**, 3166 (2004).
- [28] E. Gindensperger, A. Haegy, C. Daniel, and R. Marquardt, *Chem. Phys.* **374**, 104 (2010).
- [29] H.-J. Werner and P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- [30] P.J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988).
- [31] P.J. Werner, H.J. Knowles, *Theoretica Chimica Acta* **78**, 175 (1990).
- [32] R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P.J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, F.R. Manby, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and H.-J. Werner, Molpro, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P.J. Knowles, version 2009.1, (University College, Cardiff, UK, 2009).
- [33] Molpro, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K.R. Shamasundar, T.B. Adler, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A.W. Lloyd, R.A. Mata, A.J. May, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, D.P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and M. Wang, version 2010.1, (University College, Cardiff, UK, 2010).
- [34] T.H. Dunning, Jr, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [35] R.A. Kendall, T.H. Dunning, Jr, and R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [36] M.J.O. Deegan and P.J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 321 (1994).
- [37] A. Tajti, P.G. Szalay, A.G. Csaszar, M. Kallay, J. Gauss, E.F. Valeev, B.A. Flowers, J. Vazquez, and J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **121**, 11599 (2004).
- [38] R. Marquardt, *J. Math. Chem.* **50**, 577 (2012).
- [39] M. Mladenović, *J. Chem. Phys.* **112**, 1070 (2000).
- [40] V. Špirko and P.R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **95**, 381 (1982).
- [41] P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 438 (1989).
- [42] H. Furue, J.F. LeBlanc, P.D. Pacey, and J.M. Whalen, *Chem. Phys.* **154**, 425 (1991).
- [43] O. Appelblad and A. Lagerqvist, *Physica Scripta* **10**, 307 (1974).
- [44] D. Hippe and S. Peyerimhoff, *Mol. Phys.* **76**, 293 (1992).
- [45] M.E. Jacox, *Chem. Soc. Rev.* **31**, 108 (2002).
- [46] M. Grechko, P. Maksyutenko, T.R. Rizzo, and O.V. Boyarkin, *J. Chem. Phys.* **133**, 081103 (2010).
- [47] G. Durand and X. Chapuisat, *Chem. Phys.* **96**, 381 (1985).
- [48] A.J. Dobbyn and P.J. Knowles, *Mol. Phys.* **91**, 1107 (1997).
- [49] S. Rogers, D. Wang, A. Kuppermann, and S. Walch, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2308 (2000).
- [50] H. Partridge and D.W. Schwenke, *J. Chem. Phys.* **106**, 4618 (1997).
- [51] Y.K. Kang and M.S. Jhon, *Theor. Chim. Acta* **61**, 41 (1982).
- [52] L. Lodi, O. Polyansky, and J. Tennyson, *Mol. Phys.* **106**, 1267 (2008).
- [53] C.E. Moore, *Tables of Spectra of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, and Oxygen Atoms and Ions*. CRC Series in Evaluated Data in Atomic Physics (CRC Press, Boca Raton, 1993).
- [54] I. Bubukina, N. Zobov, O. Polyansky, S. Shirin, and S. Yurchenko, *Opt. Spectrosc.* **110**, 160 (2011).
- [55] A.G. Császár, E. Mátyus, T. Szidarovszky, L. Lodi, N.F. Zobov, S.V. Shirin, O.L. Polyansky, and J. Tennyson, *J. Quant. Spec. Rad. Transfer* **111**, 1043 (2010).
- [56] M.S. Child and R.T. Lawton, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71**, 273 (1981).
- [57] M. Quack, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71**, 359 (1981).
- [58] M. Quack, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 839 (1990).
- [59] R. Marquardt and M. Quack, in *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, edited by J. Moore and N. Spencer (IOP Publishing, Bristol, 2001), Vol. I, Chap. A3.13, pp. 897–936.
- [60] L. Halonen and T. Carrington, Jr, *J. Chem. Phys.* **88**, 4171 (1988).
- [61] O.L. Polyansky, P. Jensen, and J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **105**, 6490 (1996).
- [62] A. Varandas, A. Voronin, A. Riganelli, and P. Caridade, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 325 (1997).
- [63] A. Varandas, A. Voronin, P. Caridade, and A. Riganelli, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 331 (2000).
- [64] A.J.C. Varandas, A.I. Voronin, and P.J.S.B. Caridade, *J. Chem. Phys.* **108**, 7623 (1998).

Chapitre 11

$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$, un système modèle pour l'étude de la liaison hydrogène

Dans ce chapitre, seront présentés les travaux réalisés au cours de cette thèse quant au développement d'une nouvelle surface d'énergie potentielle (SEP) analytique pour les complexe formé par une molécule d'eau et une molécule de fluorure d'hydrogène. Cette nouvelle SEP analytique se base en partie sur les travaux présentés aux Chapitres 9 et 10. Ces travaux de développement d'une SEP analytique pour $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ n'ont pas encore fait l'objet d'une publication et sont encore en cours de finalisation.

Dans le complexe $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$, la molécule d'eau et la molécule de fluorure d'hydrogène sont liées par liaison hydrogène. D'après la définition de l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) : "La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène d'une molécule ou d'un fragment moléculaire $\text{X} - \text{H}$ dans lequel X est plus électronégatif que H, et un atome ou un groupe d'atome dans la même molécule ou une molécule différente, dans laquelle il existe une preuve de la formation de liaison." [179]. Bien que la liaison hydrogène soit connue depuis un siècle (d'après Pauling [180], la première mention date de 1912 [181]), son étude continue de faire l'objet de nombreux travaux expérimentaux comme théoriques [182].

Le complexe $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ est un système prototype de choix pour l'étude de la dynamique de la liaison hydrogène du point de vue quantique, et ce jusqu'au transfert du proton. Avec seulement cinq atomes, il est envisageable de mener une étude de la dynamique de ce complexe en prenant en compte les neuf degrés de liberté dans les limites des capacités actuelles de calculs de dynamique quantique moléculaire [183, 184]. Pour effectuer

une telle étude, l'obtention préalable d'une SEP analytique, idéalement globale, spectroscopiquement précise est requise. Au cours de cette thèse, des travaux concernant le développement d'une telle représentation analytique ont été effectués. Les travaux présentés dans la suite de ce chapitre concernent le développement d'une représentation analytique locale de la SEP de H₂O...HF autour de la géométrie d'équilibre, première étape dans le développement d'une représentation globale.

Dans la section 11.1, les notations géométriques nécessaires pour se repérer sur la SEP et utilisées dans le développement du potentiel analytique seront tout d'abord présentées. Ensuite, dans la section 11.2, les formules de ce potentiel seront développées. Dans la section 11.3, la méthodologie utilisée pour l'application du potentiel au système H₂O...HF et sa comparaison aux valeurs expérimentales sera présentée. Les résultats de cette étude seront exposés dans la section 11.4. Enfin, dans la section 11.5, des conclusions seront tirées de ce travail et les perspectives concernant sa poursuite seront évoquées.

11.1 Définition du système

Un système penta-atomique, tel que H₂O...HF, possède $3 \times 5 - 6 = 9$ degrés de libertés internes. Afin de décrire l'ensemble des géométries d'un tel système et ainsi pouvoir se repérer sur sa surface d'énergie potentielle, il faut donc définir un système de neuf coordonnées internes indépendantes. Le système de neuf coordonnées utilisé pour l'étude du complexe H₂O...HF est présenté figure 11.1. Il est composé de quatre longueurs, trois angles polaires et deux angles dièdres.

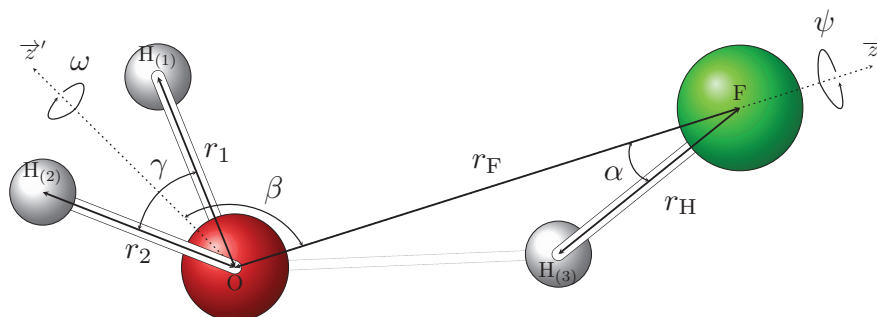


FIGURE 11.1: Système de neuf coordonnées internes utilisé pour décrire le complexe H₂O...HF.

Les neuf coordonnées internes sont définies comme suit :

- r_F est la distance entre l'atome d'oxygène O et l'atome de fluor F,
- r_H est la distance entre l'atome de fluor F et l'atome d'hydrogène H₍₃₎ du monomère HF,

- r_1 est la distance entre l'atome d'oxygène O et l'atome d'hydrogène H₍₁₎ du monomère H₂O,
- r_2 est la distance entre l'atome d'oxygène O et l'atome d'hydrogène H₍₂₎ du monomère H₂O,
- γ est l'angle de cisaillement entre les deux liaisons OH du monomère H₂O,
- β est l'angle de pliage du monomère H₂O par rapport à l'axe OF, l'angle entre l'axe bissecteur du monomère H₂O (axe z' sur la figure 11.1) et l'axe OF,
- α est l'angle de cisaillement du monomère HF par rapport à l'axe OF (axe z sur la figure 11.1),
- ω est l'angle entre la normale au monomère H₂O et l'axe OF. Il décrit la rotation du monomère H₂O autour de l'axe z' ,
- ψ est l'angle dièdre entre le plan OH₍₃₎F et le plan formé par l'axe OF et l'axe bissecteur du monomère H₂O. Il décrit la rotation du monomère HF autour de l'axe OF.

Pour des raisons de commodité lors de la définition du potentiel, les coordonnées cartésiennes des atomes dans un repère orthonormé de référence, appelé "*complx*" défini ci-après, seront également employées. Ce repère de référence est défini comme suit :

- l'origine du repère est confondu avec l'atome d'oxygène,
- l'axe z est colinéaire à l'axe O – F, avec $z_F > 0$ (comme représenté sur la figure 11.1),
- le plan (xz) est défini par l'axe z et l'axe bissecteur du monomère H₂O (l'axe z' de la figure 11.1), avec l'axe z' orienté selon les x positifs,
- l'axe y est l'axe perpendiculaire aux axes x et z , tel que (x, y, z) soit un système direct (dextrogyre).

Ces coordonnées cartésiennes sont calculées à partir des coordonnées polaires (r_I ; ϑ_I ; φ_I) (rayon ; colatitude ; longitude) pour chaque atome I selon la formule suivante :

$$\mathbf{r}_I = r_I \begin{pmatrix} \sin \vartheta_I \cos \varphi_I \\ \sin \vartheta_I \sin \varphi_I \\ \cos \vartheta_I \end{pmatrix}. \quad (11.1)$$

Les coordonnées polaires des atomes du système sont données en fonction des coordonnées internes de la façon suivante :

- O : (0 ; 0 ; 0),
- F : (r_F ; 0 ; 0),
- H₍₃₎ : ($r_3 = \sqrt{r_F^2 + r_H^2 - 2r_F r_H \cos \alpha}$; $\vartheta_3 = \arccos\left(\frac{r_F^2 + r_3^2 - r_H^2}{2r_F r_3}\right)$; $\varphi_3 = \psi$),
- H₍₂₎ : (r_2 ; $\vartheta_2 = \arccos(\cos \beta \cos \frac{\gamma}{2} + \sin \beta \sin \frac{\gamma}{2} \sin \omega)$;
 $\varphi_2 = -\text{sgn}(\cos \omega) \arccos\left(\frac{\cos \beta \cos \vartheta_2 - \cos \frac{\gamma}{2}}{\sin \beta \sin \vartheta_2}\right)$),

- $H_{(1)} : (r_1 ; \vartheta_1 = \arccos(\cos \beta \cos \frac{\gamma}{2} - \sin \beta \sin \frac{\gamma}{2} \sin \omega) ;$
 $\varphi_1 = \text{sgn}(\cos \omega) \arccos\left(\frac{\cos \beta \cos \vartheta_1 - \cos \frac{\gamma}{2}}{\sin \beta \sin \vartheta_1}\right),$
 où $\text{sgn}(x)$ est la fonction signe de x .

11.2 Définition du potentiel analytique

Bien qu'étant de nature principalement électrostatique, la liaison hydrogène présente un certain caractère covalent [185]. Partant de ce constat, le potentiel analytique développé pour le complexe H₂O...HF est construit sur deux types de contributions reposant sur le type d'interaction mise en jeu dans les liaisons décrites : $V = V_{\text{cov}} + V_{\text{ele}}$. Un potentiel "covalent" V_{cov} , basé sur des potentiels à deux et trois corps similaires à ceux présentés Chapitre 10 et publiés dans [21], sert à décrire les interactions covalentes au sein des monomères H₂O et HF. Il est à noter qu'un potentiel du type covalent sera également utilisé pour décrire une partie de la liaison hydrogène intermoléculaire. Un potentiel "électrostatique", V_{ele} , basé sur les formules physiques des interactions électroniques intermoléculaires telles que décrites dans [36], sert à décrire la partie électrostatique de la liaison hydrogène.

Une approche similaire, consistant également en la combinaison entre un potentiel "covalent" et un potentiel "électrostatique", a été proposée par Quack et Suhm [56] pour le système (HF)₂. La forme du potentiel proposée ici est plus compacte et se base sur une dérivation analytique des termes électrostatiques en fonction de la géométrie du complexe.

11.2.1 Partie "covalente"

Dans le modèle proposé ici, la partie "covalente" du potentiel analytique peut être divisée en deux systèmes à trois corps : la molécule de H₂O, d'une part, et le système O...H₍₃₎F impliqué dans la liaison hydrogène, d'autre part. Le potentiel de chacun de ces systèmes est adapté de l'expression (9.1) (équation (17) de [21]). Le potentiel développé ici n'étant, dans un premier temps, pas destiné à avoir un caractère global, seules les valeurs des paramètres dans la limite [0] seront considérés (*cf.* Équation (14) de l'article [21]). En outre, aucune fonction de commutation ne sera employée. Les potentiels seront également légèrement simplifiés en considérant à chaque fois $S \equiv 0$ et $E \equiv 0$. Les potentiels "covalents" utilisés ici seront donc définis, en considérant le système triatomique ABC

centré en A :

$$V^{(\text{BAC})}(r^{(\text{AB})}, r^{(\text{AC})}, \vartheta^{(\text{BAC})}) = v_{2b}^{(\text{AB})}(r^{(\text{AB})}) + v_{2b}^{(\text{AC})}(r^{(\text{AC})}) + v_{3b}^{(\text{BAC})}(r^{(\text{AB})}, r^{(\text{AC})}, \vartheta^{(\text{BAC})}), \quad (11.2)$$

où le potentiel à deux corps $v_{2b}(r)$ défini comme :

$$v_{2b}(r) = V_e e^{-B \frac{(r-r_e)^3}{r^2}} e^{-A(r-r_e)} \left(e^{-B \frac{(r-r_e)^3}{r^2}} e^{-A(r-r_e)} - 2Z \right), \quad (11.3)$$

où $r^{(IJ)}$ désigne la distance entre I et J , $\vartheta^{(\text{BAC})}$ désigne l'angle polaire formé par les axes (AB) et (AC); V_e , A , B et r_e sont des paramètres ajustables. On considèrera de plus que $Z \equiv 1$ dans les potentiels à deux corps.

Les potentiels à trois corps seront définis à partir des potentiels à deux corps en considérant $r = r^{(\text{BC})} = \sqrt{r^{(\text{AB})^2} + r^{(\text{AC})^2} - 2r^{(\text{AB})}r^{(\text{AC})}\cos\vartheta^{(\text{BAC})}}$ et en remplaçant le paramètre Z par la fonction $z(r^{(\text{AB})}, r^{(\text{AC})}, \vartheta^{(\text{BAC})})$ telle que définie dans l'équation (9.8) :

Le système H₂O est centré en O. Il sera exprimé comme fonction explicite des distances $r^{(\text{OH}_{(1)})} \equiv r_1$, $r^{(\text{OH}_{(2)})} \equiv r_2$ et $r^{(\text{HH})} \equiv r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\gamma}$ et de l'angle $\vartheta^{(\text{HOH})} \equiv \gamma$. Les deux liaisons OH de la molécule H₂O étant équivalentes, les paramètres associées à chacune de ces liaisons seront égaux : $V_e^{(\text{OH}_{(1)})} = V_e^{(\text{OH}_{(2)})} = V_e^{(\text{OH})}$, $A^{(\text{OH}_{(1)})} = A^{(\text{OH}_{(2)})} = A^{(\text{OH})}$, $B^{(\text{OH}_{(1)})} = B^{(\text{OH}_{(2)})} = B^{(\text{OH})}$, $r_e^{(\text{OH}_{(1)})} = r_e^{(\text{OH}_{(2)})} = r_e^{(\text{OH})}$ et $D_k^{(\text{H}_{(1)})} = D_k^{(\text{H}_{(2)})} = D_k^{(\text{H})}$.

Le système O...H₍₃₎F est centré en H₍₃₎. Il sera exprimé comme fonction explicite des distances $r^{(\text{HF})} \equiv r_H$, $r^{(\text{HO})} \equiv r_3 = \sqrt{r_H^2 + r_F^2 - 2r_Hr_F\cos\alpha}$ et $r^{(\text{OF})} \equiv r_F$ et de l'angle $\vartheta^{(\text{OHF})} \equiv \delta = \arccos\left(\frac{r_H^2 + r_3^2 - r_F^2}{2r_Hr_3}\right)$ (cf. Figures 11.1 et 11.2).

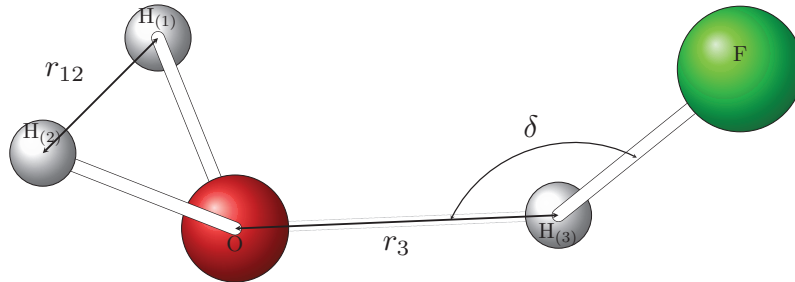


FIGURE 11.2: Définition des coordonnées r_{12} , r_3 et δ .

11.2.2 Partie "électrostatique"

11.2.2.1 Expression exacte

Pour la description des interactions faibles entre les deux monomères, quatre termes électrostatiques sont inclus dans la forme analytique du potentiel : l'interaction entre les dipôles permanents de H₂O et de HF ($V_{\mu\mu}$), l'interaction entre le quadrupôle de H₂O et le dipôle de HF ($V_{\mu\Theta}$), l'induction dipolaire (V_{ind}) et la dispersion (V_{dis}). Les formes analytiques de ces différents potentiels sont basées sur celles présentées dans [36] :

$$V_{\mu\mu} = -T_{\alpha\beta}\mu_{\alpha}^{\text{H}_2\text{O}}\mu_{\beta}^{\text{HF}}, \quad (11.4)$$

$$V_{\mu\Theta} = -\frac{1}{3}T_{\alpha\beta\gamma}\mu_{\alpha}^{\text{H}_2\text{O}}\Theta_{\beta\gamma}^{\text{HF}}, \quad (11.5)$$

$$V_{\text{ind}} = -\frac{1}{2}\left(\mu_{\beta}^{\text{HF}}T_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\alpha'}^{\text{H}_2\text{O}}(0)T_{\alpha'\beta'}\mu_{\beta'}^{\text{HF}} + \mu_{\beta}^{\text{H}_2\text{O}}T_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\alpha'}^{\text{HF}}(0)T_{\alpha'\beta'}\mu_{\beta'}^{\text{H}_2\text{O}}\right), \quad (11.6)$$

$$V_{\text{dis}} = -\frac{\hbar}{\pi}T_{\alpha\beta}T_{\alpha'\beta'}\int_0^{+\infty}\alpha_{\alpha\alpha'}^{\text{HF}}(i\nu)\alpha_{\beta\beta'}^{\text{H}_2\text{O}}(i\nu)d\nu. \quad (11.7)$$

Dans les expressions précédentes, la convention de sommation d'Einstein a été utilisée par soucis de clareté (quand un indice apparaît deux fois, on considère la sommation sur les valeurs possibles de cet indice). μ^A représente le vecteur moment dipolaire de A, Θ^A la matrice moment quadrupolaire de A, $\alpha^A(0)$ la matrice polarisabilité statique de A, $\alpha^A(i\nu)$ la matrice polarisabilité dynamique de A à la fréquence imaginaire $i\nu$, $\hbar$ est la constante de Plank réduite. Les indices α , α' , β , β' et γ correspondent aux trois vecteurs cartésiens de base x , y et z . $T_{\alpha\beta}$ et $T_{\alpha\beta\gamma}$ sont définis comme suit :

$$T_{\alpha\beta} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\nabla_{\alpha}\nabla_{\beta}\frac{1}{R} = \frac{3R_{\alpha}R_{\beta} - R^2\delta_{\alpha\beta}}{4\pi\epsilon_0 R^5} \quad (11.8)$$

$$T_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\nabla_{\alpha}\nabla_{\beta}\nabla_{\gamma}\frac{1}{R} = -\frac{15R_{\alpha}R_{\beta}R_{\gamma} - 3R^2(R_{\alpha}\delta_{\beta\gamma} + R_{\beta}\delta_{\alpha\gamma} + R_{\gamma}\delta_{\alpha\beta})}{4\pi\epsilon_0 R^7}, \quad (11.9)$$

où ϵ_0 est la constante électrique et $\mathbf{R}$ est le vecteur reliant l'isobarycentre C de la molécule d'H₂O à l'isobarycentre C' de la molécule de HF, construit comme suit :

$$\begin{aligned} & \begin{cases} \mathbf{v}_{\text{H}(1)\text{C}} + \mathbf{v}_{\text{H}(2)\text{C}} + \mathbf{v}_{\text{OC}} &= \mathbf{0} \\ \mathbf{v}_{\text{H}(3)\text{C}'} + \mathbf{v}_{\text{FC}'} &= \mathbf{0} \end{cases} \\ \Leftrightarrow & \begin{cases} \mathbf{v}_{\text{CO}} &= \frac{1}{3}(\mathbf{v}_{\text{H}(1)\text{O}} + \mathbf{v}_{\text{H}(2)\text{O}}) \\ \mathbf{v}_{\text{FC}'} &= \frac{1}{2}\mathbf{v}_{\text{FH}(3)} \end{cases} \\ \Leftrightarrow & \mathbf{R} = \mathbf{v}_{\text{CC}'} = \frac{1}{3}(\mathbf{v}_{\text{H}(1)\text{O}} + \mathbf{v}_{\text{H}(2)\text{O}}) + \mathbf{v}_{\text{OF}} + \frac{1}{2}\mathbf{v}_{\text{FH}(3)}, \end{aligned} \quad (11.10)$$

où $\mathbf{v}_{\text{AB}}$ désigne le vecteur reliant A à B

Moments dipolaires : Dans une première approximation, les valeurs absolues des moments dipolaires sont supposés ne pas dépendre de la géométrie des monomères ; seulement la direction en dépend. La norme μ^I du moment dipolaire $\boldsymbol{\mu}^I$ du monomère I est donc considérée comme constante par rapport à la géométrie du monomère.

Pour le monomère HF, la direction du moment dipolaire est colinéaire à l'axe de la molécule. En notant $\mathbf{e}^{\text{HF}} = \mathbf{r}_\text{H}/r_\text{H}$ le vecteur directeur de HF, le vecteur moment dipolaire de HF s'exprime comme suit :

$$\boldsymbol{\mu}^{\text{HF}} = \mu^{\text{HF}} \mathbf{e}^{\text{HF}} = \mu^{\text{HF}} \begin{pmatrix} \cos \psi \sin \alpha \\ \sin \psi \sin \alpha \\ -\cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (11.11)$$

Pour le monomère H₂O, la direction du moment dipolaire est colinéaire à l'axe formé par l'atome d'oxygène et l'isobarycentre des atomes d'hydrogène. Ce vecteur directeur $\mathbf{e}^{\text{H}_2\text{O}}$ est défini comme :

$$\mathbf{e}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{\|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2\|} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2}} \begin{pmatrix} r_1 \cos \varphi_1 \sin \vartheta_1 + r_2 \cos \varphi_2 \sin \vartheta_2 \\ r_1 \sin \varphi_1 \sin \vartheta_1 + r_2 \sin \varphi_2 \sin \vartheta_2 \\ r_1 \cos \vartheta_1 + r_2 \cos \vartheta_2 \end{pmatrix}. \quad (11.12)$$

Le vecteur moment dipolaire de H₂O s'exprime alors comme suit :

$$\boldsymbol{\mu}^{\text{H}_2\text{O}} = \mu^{\text{H}_2\text{O}} \mathbf{e}^{\text{H}_2\text{O}}. \quad (11.13)$$

Moment quadrupolaire de l'eau : La norme du tenseur moment quadrupolaire de H₂O a été considéré comme indépendant de la géométrie. Ses éléments de matrice sont définis comme suit, d'après [36] :

$$\Theta_{\alpha\beta}^{\text{H}_2\text{O}} = \Theta^{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{3}{2} e_{\alpha}^{\text{H}_2\text{O}} e_{\beta}^{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right). \quad (11.14)$$

Tenseurs polarisabilité : Dans une première approximation, les tenseurs polarisabilités (statique et dynamiques) sont considérés comme diagonaux dans le repère propre du monomère I associé, repère "complfix-I" :

$$\boldsymbol{\alpha}^{\text{H}_2\text{O},(\text{molfix-H}_2\text{O})} = \begin{pmatrix} \alpha_x^{\text{H}_2\text{O}} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y^{\text{H}_2\text{O}} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z^{\text{H}_2\text{O}} \end{pmatrix}. \quad (11.15)$$

Le monomère HF étant linéaire, sa polarisabilité peut être décomposée en une composante parallèle α_p^{HF} et une composante orthogonale α_o^{HF} à son axe.

$$\boldsymbol{\alpha}^{\text{HF},(\text{molfix-HF})} = \begin{pmatrix} \alpha_o^{\text{HF}} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_o^{\text{HF}} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_p^{\text{HF}} \end{pmatrix}. \quad (11.16)$$

Les paramètres α_o^{HF} et α_p^{HF} ainsi que $\alpha_x^{\text{H}_2\text{O}}$, $\alpha_y^{\text{H}_2\text{O}}$ et $\alpha_z^{\text{H}_2\text{O}}$ ont été considérés comme fixes, indépendants de la géométrie des monomères correspondants.

Afin d'utiliser ces tenseurs dans les expressions (11.6) et (11.7), il faudra les exprimer dans le repère "complfix".

Le repère "complfix-HF" ($\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$) est défini tel que l'axe $\tilde{z}$ soit confondu avec l'axe HF. Pour passer du repère "complfix" au repère "complfix-HF", il faut effectuer une rotation d'angle ψ autour de l'axe z puis une rotation d'un angle $(\pi - \alpha)$ autour du nouvel axe y . Pour exprimer le tenseur polarisabilité de HF dans le repère "complfix" ($\boldsymbol{\alpha}^{\text{HF},(\text{complfix})}$), la matrice de passage $\boldsymbol{\Lambda}^{\text{HF}} = \mathbf{R}_y^{(\alpha-\pi)} \mathbf{R}_z^{(-\psi)}$ sera utilisée, avec $\mathbf{R}_i^{(\theta)}$ la matrice de rotation d'un angle θ autour de l'axe i .

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Lambda}^{\text{HF}} &= \begin{pmatrix} -\cos \alpha & 0 & -\sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \alpha & 0 & -\cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -\cos \alpha \cos \psi & -\cos \alpha \sin \psi & -\sin \alpha \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ \sin \alpha \cos \psi & \sin \alpha \sin \psi & -\cos \alpha \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (11.17)$$

$$\boldsymbol{\alpha}^{\text{HF},(\text{complfix})} = \boldsymbol{\Lambda}^{\text{HF}t} \boldsymbol{\alpha}^{\text{HF},(\text{molfix-HF})} \boldsymbol{\Lambda}^{\text{HF}}, \quad (11.18)$$

Le repère "complfix-H₂O" (x'', y'', z'') est défini tel que l'axe z'' soit colinéaire au vecteur $\mathbf{e}^{\text{H}_2\text{O}}$ et le plan ($y''z''$) est le plan de la molécule. Pour passer du repère "complfix" au repère "complfix-H₂O", il faut effectuer une rotation d'angle β autour de l'axe y , puis d'un angle ω autour du nouvel axe z et enfin d'un angle $\epsilon = \text{sgn}(r_1 - r_2) \left(\arccos \left(\frac{r_2 + r_1 \cos \gamma}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos \gamma}} \right) - \frac{\gamma}{2} \right)$ autour du nouvel axe x . Pour exprimer le tenseur polarisabilité de H₂O, la matrice de passage $\boldsymbol{\Lambda}^{\text{H}_2\text{O}} = \mathbf{R}_x^{(-\epsilon)} \mathbf{R}_z^{(-\omega)} \mathbf{R}_y^{(-\beta)}$ sera utilisée.

$$\begin{aligned}
\mathbf{\Lambda}^{\text{H}_2\text{O}} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \epsilon & \sin \epsilon \\ 0 & -\sin \epsilon & \cos \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \omega & \sin \omega & 0 \\ -\sin \omega & \cos \omega & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos \beta \cos \omega & \sin \omega & -\sin \beta \cos \omega \\ \sin \beta \sin \epsilon - \cos \beta \sin \omega \cos \epsilon & \cos \omega \cos \epsilon & \sin \beta \sin \omega \cos \epsilon + \sin \beta \sin \epsilon \\ \cos \beta \sin \omega \sin \epsilon + \sin \beta \cos \epsilon & -\cos \omega \sin \epsilon & \cos \beta \cos \epsilon - \sin \beta \sin \omega \sin \epsilon \end{pmatrix},
\end{aligned} \tag{11.19}$$

$$\boldsymbol{\alpha}^{\text{H}_2\text{O},(\text{complfix})} = \mathbf{\Lambda}^{\text{H}_2\text{O}^t} \boldsymbol{\alpha}^{\text{H}_2\text{O},(\text{molfix}-\text{H}_2\text{O})} \mathbf{\Lambda}^{\text{H}_2\text{O}}. \tag{11.20}$$

11.2.2.2 Expression effective

Les différentes composantes de la partie "électrostatique" du potentiel peuvent être exprimées de manière effective comme somme de fonctions dépendant angulairement des coordonnées du système et radialement de R à une puissance négative. Les expressions (11.4), (11.5), (11.6) et (11.7) seront utilisées en variant certains coefficients comme des paramètres effectifs.

Interaction dipôle-dipôle : En développant l'expression (11.4) à l'aide des expressions (11.8), (11.11) et (11.13), le potentiel d'interaction dipôle-dipôle peut être exprimé de manière effective comme suit :

$$V_{\mu\mu} = -d_{\mu\mu} \mathcal{D}_{\mu\mu}, \tag{11.21}$$

avec $d_{\mu\mu}$ un paramètre effectif du potentiel théoriquement égal à $\frac{\mu^{\text{H}_2\text{O}} \mu^{\text{HF}}}{4\pi\epsilon_0}$ et $\mathcal{D}_{\mu\mu}$ une fonction des coordonnées du système variant radialement en R^{-3} .

Interaction entre le quadrupôle de H₂O et le dipôle de HF : En développant l'expression (11.5) à l'aide des expressions (11.9), (11.11) et (11.14), le potentiel d'interaction entre le quadrupôle de H₂O et le dipôle de HF peut être exprimé de manière effective comme suit :

$$V_{\mu\Theta} = -d_{\mu\Theta} \mathcal{D}_{\mu\Theta}, \tag{11.22}$$

avec $d_{\mu\Theta}$ un paramètre effectif du potentiel théoriquement égal à $\frac{\Theta^{\text{H}_2\text{O}} \mu^{\text{HF}}}{12\pi\epsilon_0}$ et $\mathcal{D}_{\mu\Theta}$ une fonction des coordonnées du système variant radialement en R^{-4} .

Induction dipolaire : En développant l'expression (11.6) à l'aide des expressions (11.8), (11.11), (11.13), (11.18) et (11.20), le potentiel d'induction dipolaire peut être exprimé de manière effective comme suit :

$$V_{\text{ind}} = -(a_o^{(s)} \mathcal{A}_o^{(s)} + a_p^{(s)} \mathcal{A}_p^{(s)} + a_x^{(s)} \mathcal{A}_x^{(s)} + a_y^{(s)} \mathcal{A}_y^{(s)} + a_z^{(s)} \mathcal{A}_z^{(s)}), \quad (11.23)$$

avec les $a_i^{(s)}$ des paramètres effectifs du potentiel théoriquement égaux à $\frac{\mu'^2 \alpha_i^I}{2(4\pi\epsilon_0)^2}$, où $I = \text{HF}$ et $J = \text{H}_2\text{O}$ si $i \in \{o, p\}$ et $I = \text{H}_2\text{O}$ et $J = \text{HF}$ si $i \in \{x, y, z\}$, et les $\mathcal{A}_i^{(s)}$ des fonctions des coordonnées du système variant radialement en R^{-6} .

Dispersion : En développant l'expression (11.7) à l'aide des expressions (11.8), (11.18) et (11.20) et en considérant les intégrales des polarisabilités dynamiques sur les fréquences imaginaires comme des polarisabilités effectives, le potentiel de dispersion peut être exprimé de manière effective comme suit :

$$V_{\text{dis}} = -(a_{ox}^{(d)} \mathcal{A}_{ox}^{(d)} + a_{oy}^{(d)} \mathcal{A}_{oy}^{(d)} + a_{oz}^{(d)} \mathcal{A}_{oz}^{(d)} + a_{px}^{(d)} \mathcal{A}_{px}^{(d)} + a_{py}^{(d)} \mathcal{A}_{py}^{(d)} + a_{pz}^{(d)} \mathcal{A}_{pz}^{(d)}), \quad (11.24)$$

avec les $a_{ij}^{(d)}$ des paramètres effectifs du potentiel théoriquement égaux à $\frac{\hbar \int_0^{+\infty} \alpha_i^{\text{HF}}(i\nu) \alpha_j^{\text{H}_2\text{O}}(i\nu) d\nu}{\pi(4\pi\epsilon_0)^2}$, où $i \in \{o, p\}$ et $j \in \{x, y, z\}$, et les $\mathcal{A}_{ij}^{(d)}$ des fonctions des coordonnées du système variant radialement en R^{-6} .

11.3 Méthodologie

11.3.1 Calcul des énergies électroniques *ab initio*

Le calcul des énergies électroniques de l'état fondamental a été effectué au niveau de théorie CCSD(T) en utilisant les formules tirées de la Référence [173], telles qu'implémentées dans la suite de programmes MOLPRO [31]. Pour ces calculs, une version réduite de la base *augmented correlation-consistent polarized triple- ζ* (aug-cc-pVT) de Dunning *et al.* [177, 178] a été utilisée. La base aug-cc-pVTZ contient, pour les atomes d'hydrogène, un jeu de 5 fonctions primitives s, 2 p et 1 d contractées en 3 s, 2 p et 1 d et, pour l'atome d'oxygène et l'atome de fluor, un jeu de 10 fonctions primitives s, 5 p, 2 d et 1 f contractées en 4 s, 3 p, 2 d et 1 f. Dans la version réduite de cette base utilisée ici, notée RVTZ, les fonctions d des atomes d'hydrogène ont été enlevées, ainsi que les fonctions f de l'atome d'oxygène et du fluor.

Une première collection de 10 128 points à travers l'espace des géométries a été préliminairement calculée par Dr. Natalia Zvereva-Loëte de l'Université de Bourgogne à Dijon, dans le cadre d'une collaboration. Une collection de 3 631 points supplémentaires a été calculée au cours de cette thèse, portant le nombre total de géométries calculées à 13 759.

La correction de contrepoids (CP) de Boys et Bernardi [186] a été appliquée pour corriger l'erreur de superposition de base (BSSE). L'énergie CCSD(T) ainsi obtenue s'exprime de la façon suivante :

$$E_{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}}^{(\text{CP})} = E_{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}} - E_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{HF})} - E_{\text{HF}}^{(\text{H}_2\text{O})} + E_{\text{H}_2\text{O}} + E_{\text{HF}}, \quad (11.25)$$

où $E_{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}}^{(\text{CP})}$ est l'énergie corrigée CP du système, $E_{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}}$ l'énergie non-corrigée du système, $E_I^{(J)}$ l'énergie du monomère I artificiellement stabilisé par la présence de la base du monomère J , I et J étant à la même géométrie que dans le complexe, et E_I l'énergie du monomère I isolé à la même géométrie que dans le complexe.

Les énergies CCSD(T) relatives utilisées dans la suite de cette étude ont été obtenues par $E^{(\text{rel-CP})} = E^{(\text{CP})} - E_1^{(\text{ref-CP})}$, où $E_1^{(\text{ref-CP})} = -176.6591 E_h$ est l'énergie de référence, corrigée de CP, calculée pour le système aux coordonnées ($r_F = 2.651 \text{ \AA}$; $r_H = 0.938 \text{ \AA}$; $r_1 = 0.961 \text{ \AA}$; $r_2 = 0.961 \text{ \AA}$; $\gamma = 105.1^\circ$; $\beta = 131.3^\circ$; $\omega = 0.0^\circ$; $\alpha = 1.6^\circ$; $\psi = 180.0^\circ$). Cette géométrie correspond au point de plus basse énergie parmi les 13 759 points calculés avec la méthode décrite ci-dessus et est en accord avec la géométrie d'équilibre calculée par Demaison et Liévin [35] (*cf.* Tableau 11.1).

TABLE 11.1: Géométries d'équilibre de H₂O...HF calculées au niveau CCSD(T)

(Les distances sont exprimées en Å et les angles en °)								
Base d'orbitales	r_F	r_H	$r_1 = r_2$	γ	β	ω	α	ψ
RVTZ ^a	2.651	0.938	0.961	105.1	131.3	0.0	1.6	180.0
aug-cc-pVDZ ^b	2.6646	0.9403	0.9672	104.723	129.007	0.000	1.593	180.000
aug-cc-pVTZ ^b	2.6477	0.9372	0.9625	105.137	130.090	0.000	1.653	180.000
aug-cc-pVQZ ^b	2.6446	0.9341	0.9598	105.357	131.904	0.000	1.638	180.000
aug-cc-pv5Z ^b	2.6477	0.9335	0.9593	105.402	132.030	0.000	1.632	180.000
SEP analytique ^a	2.677	0.929	0.960	105.9	131.5	0.0	5.6	180.0

Notes :

^a Cette étude, *cf.* sous-section 11.4.2 ci-dessous.

^b Référence [35].

11.3.2 Ajustement des paramètres effectifs du modèle aux énergies électroniques *ab initio*

L'ajustement des paramètres effectifs du modèle aux énergies électroniques *ab initio* a été réalisé en utilisant un algorithme de Levenberg-Marquardt étendu [32]. Plusieurs collections de géométries différentes ont été utilisées pour l'ajustement, décrit ci-après. Au cours de l'ajustement, des poids, inversement proportionnels à une incertitude sur l'énergie, ont été attribués aux différentes géométries¹. Une incertitude de 100 $hc\text{ cm}^{-1}$ a été attribuée aux géométries d'énergie relative inférieure à 100 $hc\text{ cm}^{-1}$, une incertitude de 200 $hc\text{ cm}^{-1}$ à celles entre 100 $hc\text{ cm}^{-1}$ et 500 $hc\text{ cm}^{-1}$, une incertitude de 500 $hc\text{ cm}^{-1}$ à celles entre 500 $hc\text{ cm}^{-1}$ et 1 000 $hc\text{ cm}^{-1}$, une incertitude de 1 000 $hc\text{ cm}^{-1}$ à celles entre 1 000 $hc\text{ cm}^{-1}$ et 5 000 $hc\text{ cm}^{-1}$ et une incertitude de 2 000 $hc\text{ cm}^{-1}$ à celles supérieures à 5 000 $hc\text{ cm}^{-1}$.

Un premier ajustement des paramètres intermoléculaires du modèle a été effectué sur une collection de 3 584 géométries d'énergie relative inférieure à 9 000 $hc\text{ cm}^{-1}$ et pour lesquelles la géométrie des monomères est fixée à la géométrie à l'équilibre ($r_H = 0.938\text{ Å}$; $r_1 = r_2 = 0.961\text{ Å}$; $\gamma = 105,1^\circ$). Les paramètres intramoléculaires ont d'abord été fixés à des valeurs raisonnables. Pour la molécule d'H₂O, les paramètres ont été fixés aux valeurs obtenues, pour la molécule isolée, au Chapitre 10 et publiées dans [21], les paramètres de la géométrie d'équilibre de H₂O ont été fixés égaux à ceux de la référence dans le complexe. Pour la molécule de HF, les paramètres ont été fixés à partir de données expérimentales pour la molécule isolée compilées dans [187] ($D_{e,\text{HF}} = 49200hc\text{ cm}^{-1}$ et $a_{e,\text{HF}} = 2.26\text{ Å}^{-1}$). La longueur d'équilibre de HF a été fixée égale à celle de la référence dans le complexe. Lors des premiers ajustements, les paramètres correspondant à la partie "valence" intermoléculaire ont été éteints et seuls les paramètres de la partie "électrostatique" ont été ajustés. Les paramètres intermoléculaires de la partie "valence" ont ensuite été progressivement ajustés. Dans un second temps, les géométries pour lesquelles les monomères ne sont pas à l'équilibre ont été ajoutés, portant le nombre de géométries à 10 576. Les paramètres intramoléculaires ont alors été relaxés lors de l'ajustement. Un ajustement plus fin autour du minimum global a finalement été effectué. Pour cela, seules les 9 013 géométries d'énergie relative inférieure à 5 000 $hc\text{ cm}^{-1}$ ont été retenues.

1. Il est à noter que, avec l'algorithme utilisé, les valeurs absolues des incertitudes n'influent pas sur le résultat de l'ajustement. Ce sont les rapports des incertitudes entre elles qui influenceront sur le résultat.

11.3.3 Calcul du spectre vibrationnel

Plusieurs modèles ont été utilisés pour le calcul du spectre vibrationnel du système $^1\text{H}_2\text{}^{16}\text{O}\dots^1\text{H}^{19}\text{F}$.

11.3.3.1 Calcul harmonique

En première approximation, un calcul harmonique à 9 dimensions des nombres d'onde de vibration a été effectué.

Pour cela, le minimum d'énergie de la SEP analytique a tout d'abord été déterminé. L'algorithme utilisé pour la recherche de points stationnaires est basé sur l'approche de Banerjee *et al.* [188]. Ensuite, un calcul du champ de force quadratique est réalisé en coordonnées cartésiennes. Le champ de force ainsi obtenu est utilisé dans un calcul aux valeurs propres [189] pour le calcul des fréquences normales en fonction des masses atomiques. $3 \times 5 = 15$ valeurs sont alors obtenues. Six d'entre elles doivent être nulles et correspondent aux trois translations et aux trois rotations de l'ensemble du système. Les neuf autres correspondent aux modes normaux de vibration du système.

Les masses des atomes utilisées pour ce calcul sont $m_{^1\text{H}} = 1.007825$ u, $m_{^{16}\text{O}} = 15.9994$ u et $m_{^{19}\text{F}} = 18.99840$ u, où u est l'unité de masse atomique unifiée ($1 \text{ u} = 1.660538782 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$).

11.3.3.2 Modèle anharmonique à trois dimensions $V_{3\text{D}}^{\alpha\text{B}1}$

Un modèle approché à trois dimensions a été utilisé pour le calcul anharmonique des nombres d'onde correspondant aux modes normaux de vibration faisant intervenir le système O...HF. Dans ce modèle, le monomère H₂O a été identifié à une particule de masse $m_{\text{H}_2\text{O}} = 2m_{^1\text{H}} + m_{^{16}\text{O}} = 18.010564$ u centrée en O.

Pour ces calculs, un jeu de coordonnées de Jacobi a été utilisé. Ce dernier est défini comme suit :

- $\mathbf{r}$ est le vecteur reliant F et H₍₃₎,
- $\mathbf{R}$ est le vecteur reliant O et le centre de masse de HF,
- ϑ est l'angle entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{R}$.

Le même programme utilisé dans le Chapitre 10 et la Référence [21] est employé ici pour le calcul vibrationnel anharmonique. Des représentation en variables discrètes (DVR) de l'oscillateur harmonique ont été utilisées en r et en R avec, respectivement, 9 et 17 points. Une DVR de Legendre en ϑ a été utilisée avec 31 points. Un seuil d'énergie à $10\,000 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ au dessus du minimum a été donné.

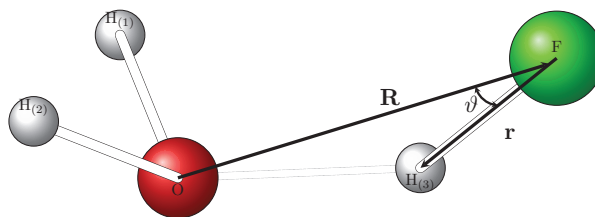


FIGURE 11.3: Vecteurs et coordonnées de Jacobi utilisées dans le modèle $V_{3D}^{\alpha B_1}$.

Dans ce modèle, seules les coordonnées r_F , r_H et α interviennent dans le calcul des coordonnées de Jacobi et influent donc directement sur les modes de vibration observés. Les autres coordonnées ont été fixées aux valeurs d'équilibre suivantes : $r_1 = r_2 = 0.961 \text{ \AA}$, $\gamma = 105.1^\circ$, $\beta = 131.3^\circ$ et $\psi = 180.0^\circ$.

Dans la suite, ce modèle sera appelé modèle $V_{3B}^{\alpha B_1}$, où α indique que les coordonnées de Jacobi utilisées font intervenir directement la coordonnée α et B_1 indique que, dans une convention C_{2v} , on s'intéresse au mode de pliage hors du plan du point col C_{2v} (système plan).

11.4 Résultats

11.4.1 Ajustement du potentiel

Les paramètres du potentiel présentés dans le Tableau 11.2 ont été obtenus par ajustement sans contrainte sur 10 576 points d'énergie *ab initio* inférieure à $9000 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ comme décrit en sous-section 11.3.2. L'écart quadratique moyen pondéré obtenu pour cet ajustement est de $216 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$. Plus spécifiquement, les énergies de moins de $200 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ sont reproduites avec une erreur moyenne de moins de $60 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$, les énergies comprises entre 200 et $2500 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ avec une erreur moyenne de moins de $200 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$, celles entre 2500 et $7000 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ avec une erreur moyenne de moins de $500 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ et celles entre 7000 et $9000 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ avec une erreur moyenne de moins de $1200 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$.

TABLE 11.2: Paramètres de la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental de H₂O...HF

Covalence H ₂ O		Covalence O...H ₍₃₎ F		Electrostatique	
Paramètres de $v_{2b}^{(OH)}$		Paramètres de $v_{2b}^{(HO)}$		Paramètre de $V_{\mu\mu}$	
$V_e^{(OH)}/hc$ cm ⁻¹	29212.4	$V_e^{(HO)}/hc$ cm ⁻¹	1220.04	$d_{\mu\mu}/hc$ cm ⁻¹ Å ³	18248.7
$r_e^{(OH)}/\text{Å}$	0.96100	$r_e^{(HO)}/\text{Å}$	a	Paramètre de $V_{\mu\Theta}$	
$A^{(OH)}/\text{Å}^{-1}$	2.67869	$A^{(HO)}/\text{Å}^{-1}$	1.40779	$d_{\mu\Theta}/hc$ cm ⁻¹ Å ⁴	0.15499
$B^{(OH)}/\text{Å}^{-1}$	0.83860	$B^{(HO)}/\text{Å}^{-1}$	0.00000	Paramètres de V_{ind}	
Paramètres de $v_{3b}^{(HOH)}$		Paramètres de $v_{2b}^{(HF)}$		$a_o^{(s)}/hc$ cm ⁻¹ Å ⁶	168719.
$V_e^{(HH)}/hc$ cm ⁻¹	22942.1	$V_e^{(HF)}/hc$ cm ⁻¹	47140.2	$a_p^{(s)}/hc$ cm ⁻¹ Å ⁶	24393.9
$\gamma_e/^\circ$	105.100	$r_e^{(HF)}/\text{Å}$	0.92707	$a_x^{(s)}/hc$ cm ⁻¹ Å ⁶	177029.
$r_e^{(HH)}/\text{Å}$	b	$A^{(HF)}/\text{Å}^{-1}$	1.97828	$a_y^{(s)}/hc$ cm ⁻¹ Å ⁶	172820.
$A^{(HH)}/\text{Å}^{-1}$	0.79198	$B^{(HF)}/\text{Å}^{-1}$	0.00000	$a_z^{(s)}/hc$ cm ⁻¹ Å ⁶	143422.
$B^{(HH)}/\text{Å}^{-1}$	0.02415	Paramètres de $v_{3b}^{(OHF)}$		Paramètres de V_{dis}	
$F_1^{(HOH)}$	0.78771	$V_e^{(OF)}/hc$ cm ⁻¹	651.926	$a_{ox}^{(d)}/hc$ cm ⁻¹ Å ⁶	0.07192
$D_1^{(H)}/\text{Å}^{-1}$	0.13534	$\delta_e/^\circ$	c	$a_{oy}^{(d)}/hc$ cm ⁻¹ Å ⁶	17611.1
$F_2^{(HOH)}$	-0.29986	$r_e^{(OF)}/\text{Å}$	2.82070	$a_{oz}^{(d)}/hc$ cm ⁻¹ Å ⁶	313454.
$D_2^{(H)}/\text{Å}^{-1}$	0.13534	$A^{(OF)}/\text{Å}^{-1}$	1.81461	$a_{px}^{(d)}/hc$ cm ⁻¹ Å ⁶	147715.
		$B^{(OF)}/\text{Å}^{-1}$	0.00000	$a_{py}^{(d)}/hc$ cm ⁻¹ Å ⁶	366517.
		$F_1^{(OHF)}$	0.22307	$a_{pz}^{(d)}/hc$ cm ⁻¹ Å ⁶	202366.
		$D_1^{(O)}/\text{Å}^{-1}$	1.68619		
		$D_1^{(F)}/\text{Å}^{-1}$	0.00000		
		$F_2^{(OHF)}$	-0.21987		
		$D_2^{(O)}/\text{Å}^{-1}$	0.00000		
		$D_2^{(F)}/\text{Å}^{-1}$	0.00000		
		$F_3^{(OHF)}$	-0.05606		
		$D_3^{(O)}/\text{Å}^{-1}$	1.81067		
		$D_3^{(F)}/\text{Å}^{-1}$	0.00000		

Notes :

$$^a r_e^{(HO)} = \sqrt{r_e^{(OF)^2} + r_e^{(HF)^2} - 2r_e^{(OF)}r_e^{(HF)}\cos\alpha_e} = 1.89363 \text{ Å}, \text{ avec } \alpha_e = 0.0^\circ$$

$$^b r_e^{(HH)} = r_e^{(OH)}\sqrt{2 - 2\cos\gamma_e} = 1.82240 \text{ Å}$$

$$^c \delta_e = \arccos\left(\frac{r_e^{(HF)^2} + r_e^{(HO)^2} - r_e^{(OF)^2}}{2r_e^{(HF)}r_e^{(HO)}}\right) = 180.000^\circ$$

11.4.2 Analyse graphique et numérique du potentiel

La Figure 11.4 montre plusieurs coupes à une dimension de la SEP autour de la géométrie d'équilibre obtenue au niveau CCSD(T) avec la base RVTZ. La coordonnée ζ définit un

mouvement concerté des trois atomes d'hydrogène du système passant de la géométrie C_s au point col C_{2v} :

$$\begin{cases} \omega(\zeta) = \zeta \\ \alpha(\zeta) = \alpha_0 \cos^2 \zeta \\ \beta(\zeta) = \beta_0 \cos^2 \zeta + 180^\circ \sin^2 \zeta \end{cases}, \quad (11.26)$$

où $\alpha_0 = 1.6^\circ$ et $\beta_0 = 131.3^\circ$ sont les valeurs respectives de α et β à l'équilibre.

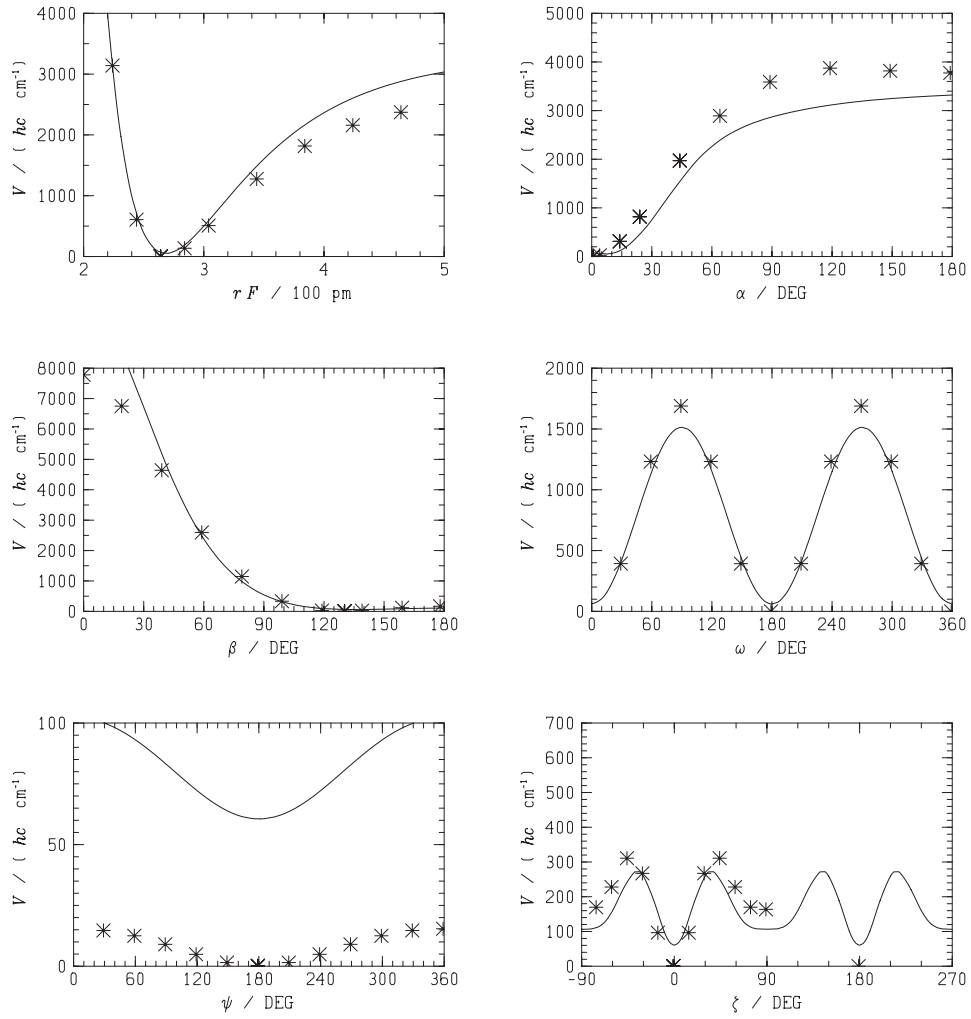


FIGURE 11.4: Coupes unidimensionnelles de la SEP de H₂O...HF autour de la géométrie d'équilibre

$$\begin{aligned} (r_F = 2.651 \text{ \AA}, r_H = 0.938 \text{ \AA}, r_1 = 0.961 \text{ \AA}, r_2 = 0.961 \text{ \AA}, \\ \gamma = 105.1^\circ, \beta = 131.3^\circ, \omega = 0.0^\circ, \alpha = 1.6^\circ, \psi = 180.0^\circ) \end{aligned}$$

Dans la Figure 11.4, les astérisques représentent les points *ab initio* sur lesquels a été ajusté le potentiel analytique, représenté quant à lui par les courbes en trait plein. Ce

dernier reproduit de manière qualitative la SEP du complexe H₂O...HF autour de la géométrie d'équilibre.

La géométrie d'équilibre correspondant au minimum d'énergie de la SEP analytique a été déterminée par recherche de points stationnaires de la fonction analytique. L'algorithme utilisé est basé sur l'approche de Banerjee *et al.* [188]. La géométrie ainsi obtenue est la suivante $r_F = 2.677 \text{ \AA}$, $r_H = 0.929 \text{ \AA}$, $r_1 = r_2 = 0.960 \text{ \AA}$, $\gamma = 105.9^\circ$, $\beta = 131.5^\circ$, $\omega = 0.0^\circ$, $\alpha = 5.6^\circ$, $\psi = 180.0^\circ$. La valeur de l'énergie en ce point est de $3.5 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$.

La géométrie obtenue ci-dessus pour le minimum de la surface d'énergie potentielle est très proche du minimum d'énergie évaluée au niveau CCSD(T) et servant de référence. Il est assez difficile d'obtenir une géométrie d'équilibre précise car le potentiel est très plat dans cette région de l'espace des géométries. La Figure 11.5 illustre les très faibles variations de l'énergie autour de cette géométrie avec la coupe bidimensionnelle de la SEP en fonction de α et β pour toutes les autres coordonnées fixées aux valeurs obtenues ci-dessus.

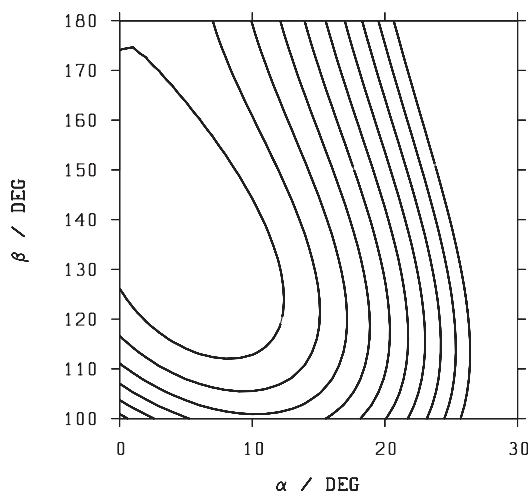


FIGURE 11.5: Coupe bidimensionnelle de la SEP analytique de H₂O...HF en fonction de α et β autour de son minimum.

($r_F = 2.677 \text{ \AA}$, $r_H = 0.929 \text{ \AA}$, $r_1 = r_2 = 0.960 \text{ \AA}$, $\gamma = 105.9^\circ$, $\omega = 0.0^\circ$, $\psi = 180.0^\circ$)

L'algorithme d'ajustement utilisé [32] permet de réaliser des ajustements sous contrainte. S'il est possible de dériver l'expression analytique de la géométrie minimisant le potentiel en fonction des paramètres ajustables, celle-ci pourrait alors être utilisée pour contraindre l'ajustement.

La première ligne d'isopotential est à $50 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ et la dernière à $500 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$.

Les intervalles représentent une différence de $50 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$.

On note sur la coupe à deux dimensions de la Figure 11.5, la barrière d'inversion de H₂O...HF, passage par le point col ($\alpha = 0.0^\circ$, $\beta = 180.0^\circ$), est comprise entre 50 et

100 hc cm⁻¹. Cette observation est également faite dans la coupe en ζ de la Figure 11.4, où le point col C_{2v} est atteint pour $\zeta = 90^\circ$. En dépit de la faible variation du potentiel dans l'espace des coordonnées α et β , il est néanmoins intéressant de constater qu'il suit très bien les points calculés *ab initio* de la coupe ζ , ce qui est attribuable à la forme analytique compliquée des équations (11.23) et (11.24).

11.4.3 Spectre vibrationnel

À partir de la géométrie d'équilibre obtenue avec le potentiel analytique, un calcul des modes normaux de vibration et des nombres d'onde harmoniques de vibration a été effectué. Une représentation schématique des neuf modes normaux de vibration de H₂O...HF est présentée dans la Figure 11.6. Ces modes normaux peuvent être définis approximativement comme suit :

- mode 1 : Étirement symétrique du monomère H₂O , principalement décrit par la coordonnée $r_1 + r_2$,
- mode 2 : Étirement de la liaison HF, principalement décrit par la coordonnée r_H ,
- mode 3 : Cisaillement du monomère H₂O , principalement décrit par la coordonnée γ ,
- mode 4 : Balancement symétrique en C_s , mais hors du plan du point col C_{2v} , principalement décrit par la coordonnée α mais corrélée à β ,
- mode 5 : Balancement asymétrique en C_s , mais hors du plan du point col C_{2v} , principalement décrit par la coordonnée β mais corrélée à $-\alpha$,
- mode 6 : Étirement du dimère, principalement décrit par la coordonnée r_F ,
- mode 7 : Étirement asymétrique du monomère H₂O , principalement décrit par la coordonnée $r_1 - r_2$,
- mode 8 : Balancement asymétrique en C_s , ou torsion dans le plan du point col C_{2v} , principalement décrit par la coordonnée ω et ψ variant dans le même sens,
- mode 9 : Balancement symétrique en C_s , ou torsion dans le plan du point col C_{2v} , principalement décrit par la coordonnée ω et ψ variant en sens contraire.

À l'équilibre, le système H₂O...HF est de symétrie C_s , il serait donc logique de noter les modes normaux de vibration suivant leur étiquette de symétrie A' ou A''. Dans les travaux de Bulychev *et al.* [39] et de Kisiel *et al.* [37, 38], une convention de type C_{2v} a été utilisée pour la notation des termes vibrationnels. Par soucis de comparaison, les modes normaux seront exposés également en terme des espèces de symétrie du groupe C_{2v} .

La convention choisie pour la définition des axes du repère cartésien dans ce travail, présentée en section 11.1, est la même que celle utilisée par Kisiel *et al.* [37, 38] mais elle diffère cependant de la convention de Bulychev *et al.* [39].

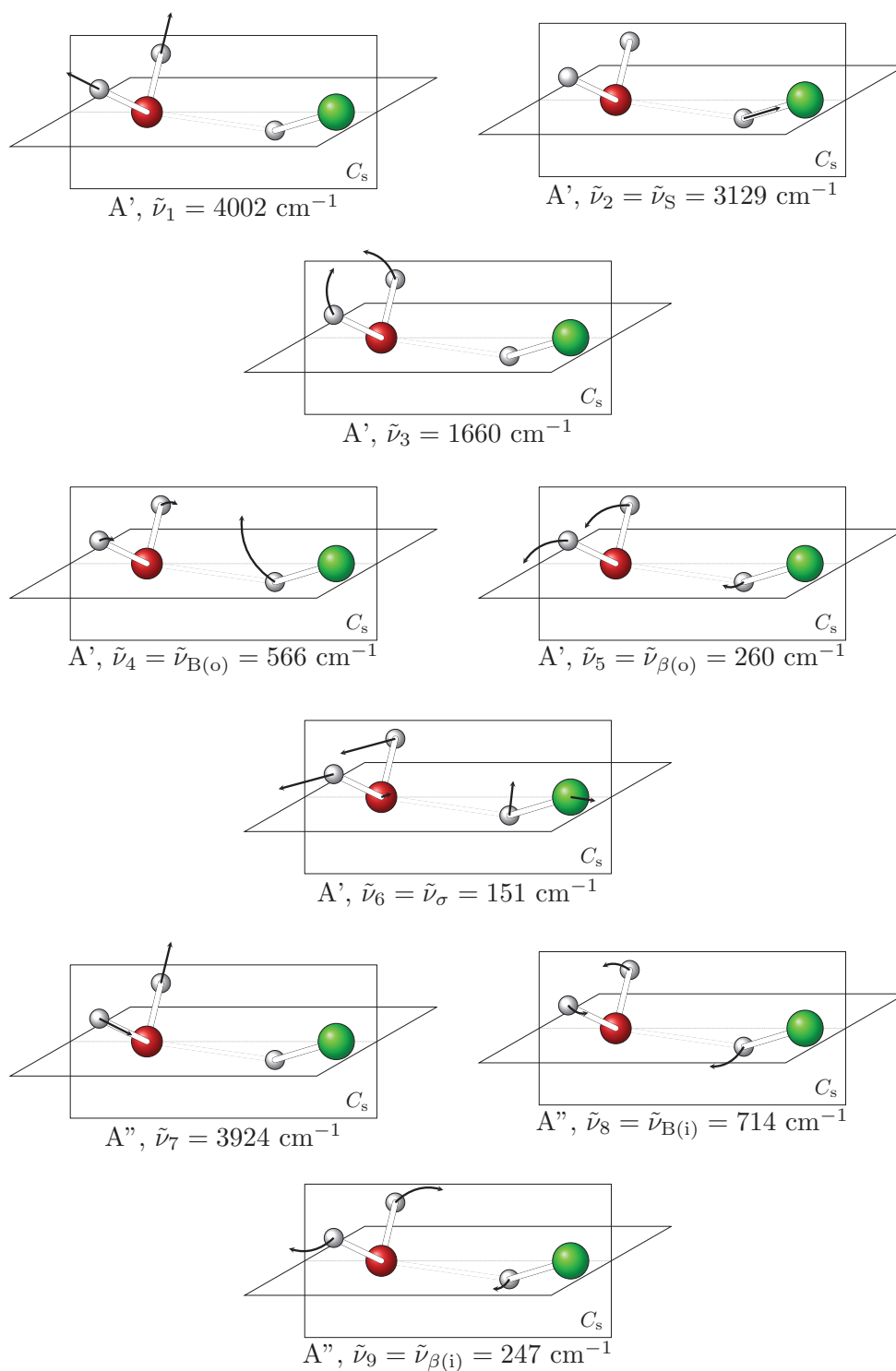


FIGURE 11.6: Modes normaux de vibration du système H₂O...HF.
 Étiquette de symétrie, nombre d'onde harmonique (notation standard et notation de Kisiel *et al.* [37, 38])

Dans ce travail comme dans ceux de Kisiel *et al.* [37, 38], le plan d'équilibre C_s est le plan (xz). Dans le travail présenté ici, le plan du point col C_{2v} est le plan (yz) alors

qu'il est le plan (xz) dans les travaux de Bulychev *et al.* . Ainsi, les modes de pliage A' en C_s , hors du plan du point col, notés (o) par Kisiel *et al.* [37, 38], seront B₁ selon la convention utilisée ici, mais B₂ selon la convention de Bulychev *et al.* et inversement pour les modes de pliage A'' dans le plan du point col, notés (i) par Kisiel *et al.*. La numérotation des modes de vibration proposées par Bulychev *et al.* ne respecte pas non plus la notation standard [190].

Les modes de pliage, A' et A'' confondus, sont notés, respectivement, β et B dans la notation de Kisiel *et al.* [37, 38] et ν_5 et ν_6 dans celle de Bulychev *et al.* [39].

Afin de se repérer dans les notations, un récapitulatif des différentes notations pour les modes de vibration de H₂O...HF est fait dans le Tableau 11.3. On rappelle que la numérotation des modes utilisée ici se base sur le groupe C_s (en gras dans le Tableau 11.3).

TABLE 11.3: Transitions fondamentales de vibration (en cm⁻¹) expérimentales et théoriques pour ¹H₂¹⁶O...¹H¹⁹F.

C_s		C_{2v} ^a		Bulychev <i>et al.</i> [39]	Kisiel <i>et al.</i> [37, 38]	Exp. [Réf.]	Théorie ^b	
Γ^c	# ^d	Γ^c	# ^d				Harm.	$V_{3B}^{\alpha B_1}$
A'	1	A ₁	1	—	—	—	4002	—
A'	2	A ₁	2	ν_1	S	3649[39]	3129	3503
A'	3	A ₁	3	—	—	—	1660	—
A'	4	B ₁	5	$\nu_5(B_2)$	B(o)	666[33]	566	896
A'	5	B ₁	6	$\nu_6(B_2)$	$\beta(o)$	64[37]	260	—
A'	6	A ₁	4	ν_3	σ	176[37]	151	209
A''	7	B ₂	7	—	—	—	3924	—
A''	8	B ₂	8	$\nu_5(B_1)$	B(i)	696[33]	714	—
A''	9	B ₂	9	$\nu_6(B_1)$	$\beta(i)$	157[37]	247	—

Notes :

^a Les espèces de symétrie C_{2v} suivent la convention présentée dans cet article en section 11.1.

^b Ce travail.

^c Espèce de symétrie dans le groupe considéré.

^d Numéro du mode dans la notation standard [190] associée au groupe de symétrie considéré.

Le modèle $V_{3D}^{\alpha B_1}$ présenté en 11.3.3.2 permet de calculer les nombres d'onde vibrationnels des états décrits par les modes normaux 2, 4 et 6. Le mode normal de vibration 4 est principalement décrit par la coordonnée α mais fortement à β , la description des états vibrationnels le faisant intervenir ne sera donc que partielle.

D'après l'analyse faite dans la Figure 5 de l'article [39] de Bulychev *et al.*, les balancements hors du plan du point col C_{2v} (modes A' 5 et 6) seraient faiblement couplés tandis que les balancements dans le plan du point col C_{2v} (modes A'' 8 et 9) seraient fortement couplés. On peut alors espérer qu'un modèle réduit à trois dimensions qui préserve la symétrie A' pourrait décrire raisonnablement la structure vibrationnelle.

Pour l'obtention des états vibrationnels faisant intervenir les autres modes, plusieurs autres modèles ont été envisagés :

- Le modèle $V_{3D}^{\beta B_1}$ pour lequel le système à trois corps considéré est constitué de l'atome d'oxygène, de H₂, considéré comme une seule particule de masse $m_{H_2} = 2m_{1H}$ au milieu de HH, et de HF, considéré comme une seule particule de masse $m_{HF} = m_{1H} + m_{19F}$ située à la place de l'atome de fluor. Ce modèle permet d'accéder aux états décrits par les modes de vibration 1 et 5 ainsi que 6.
- Les modèles $V_{3D}^{\alpha B_2}$ et $V_{3D}^{\beta B_2}$ qui diffèrent, respectivement, des modèles $V_{3D}^{\alpha B_1}$ et $V_{3D}^{\beta B_1}$ par la valeur de ψ fixée à 90.0° au lieu de 180.0°, permettant ainsi de décrire le pliage dans le plan et ainsi d'étudier les états faisant intervenir simultanément les modes de vibration 8 et 9.

Des travaux concernant l'implémentation et l'application de ces modèles sont en cours.

Le Tableau 11.3 compile les nombres d'onde de vibration calculés dans l'approximation harmonique et à l'aide du modèle $V_{3B}^{\alpha B_1}$ ainsi que les valeurs expérimentales [33, 37, 39].

Les nombres d'ondes harmoniques de vibration calculés à partir de la SEP analytique diffèrent significativement des valeurs expérimentales, ce qui n'est pas surprenant puisque l'approche harmonique n'est qu'une approximation au deuxième ordre. Quatre modes de vibration sont décrits par ce modèle avec une déviation de moins de 15 % par rapport à la valeur expérimentale : les modes 4 et 8 de balancement, avec une déviation respective de 15 % et de 3 %, le mode 6 d'étirement du dimère, avec une déviation de 14 %, et le mode 2 d'étirement de la liaison HF, avec une déviation de 14 %. Les modes 5 et 9 de balancement sont quant à eux très mal décrits, avec une déviation respective de 306 % et de 57 %. L'ordre des modes de vibration en fonction de l'énergie diffère également de l'ordre expérimental. On peut par exemple noter que le mode 1 d'étirement symétrique de la molécule d'eau est plus haut en énergie que le mode 7 d'étirement asymétrique. Lors de l'étude précédente de la molécule d'eau [21], le même comportement avait été observé : le mode d'étirement symétrique était plus haut en énergie que le mode d'étirement asymétrique lors du calcul harmonique et l'ordre inverse avait été rétabli lors du calcul anharmonique, en accord avec l'expérience.

Les valeurs anharmoniques présentées pour le modèle $V_{3b}^{\alpha B_1}$ dans le Tableau 11.3 sont convergées dans le cadre du modèle de dimensionnalité réduite. Les déviations par rapport aux valeurs expérimentales ne sont plus que de 4 % pour le mode 2 et 19 % pour le mode 6. Le mode 4 représente un mouvement de balancement hors du plan du point col C_{2v} couplant un mouvement en α et un mouvement en β , or, dans le modèle $V_{3B}^{\alpha B_1}$, la coordonnée β est gelée et donc le couplage des deux mouvements ne sera pas forcément décrit. Ceci peut expliquer la forte différence encore constatée par rapport à la valeur expérimentale.

Pour une description plus complète du spectre vibrationnel, il serait intéressant d'appliquer les autres modèles mentionnés en 11.3.3.2. Une étude plus précise et plus complète du spectre nécessiterait de pouvoir effectuer des calculs à neuf dimensions. Une collaboration avec Dr. Fabien Gatti de l'Université Montpellier 2 a été initiée pour réaliser de tels calculs à l'aide du programme MCTDH [191].

11.5 Conclusions et perspectives

Une nouvelle représentation analytique de la surface d'énergie potentielle de H₂O...HF a été développée en se basant sur une description couplée covalente et électrostatique de la liaison hydrogène inter-moléculaire. Le potentiel tel que développé ici apporte une description locale qualitative de la SEP *ab initio* du complexe. Cette description n'est que semi-quantitative. La formule développée au cours de cette thèse nécessite donc quelques améliorations. Pour améliorer cette description, plusieurs stratégies sont envisagées. Une flexibilité supplémentaire du potentiel pourrait être apportée en augmentant le développement multipolaire des monomères (*e.g.* ajout du moment quadrupolaire de HF, extension aux moments octopolaires). Un tel développement multipolaire a déjà été proposé pour le dimère de HF par Quack et Suhm [56]. Pour ajouter de la flexibilité supplémentaire au potentiel, les normes des multipôles et des polarisabilités, qui ont été considérées constantes, peuvent être variées en fonction de la géométrie propre de chaque monomère (*e.g.* fonction de Mecke [192–194]).

L'algorithme de Levenberg-Marquardt étendu utilisé pour l'ajustement des paramètres du modèle peut être utilisé pour un ajustement sous contraintes. Il serait alors intéressant d'ajouter des contraintes spectroscopiques, thermodynamiques et électrostatiques dans des ajustements ultérieurs.

Un calcul du spectre vibrationnel à l'aide d'un modèle à trois dimensions a été effectuée sans grand succès. Les modes normaux de vibration du complexe faisant intervenir des mouvements concertés des deux monomères, les modèles à trois dimensions proposés dans la sous-section 11.4.3 pour le calcul du spectre ne peuvent pas décrire proprement les modes de balancements concertés. Une alternative serait, par exemple, d'utiliser un modèle à trois dimensions décrivant des mouvements concertés des atomes d'hydrogène. Sur le même principe que le modèle $V_{3B}^{\alpha B_1}$, un modèle $V_{3B}^{\zeta B_1}$, défini comme le premier en substituant α par ζ , pourrait être envisagé. Pour une meilleure description, il faudra utiliser un modèle à neuf dimensions.

L'objectif à long terme visé par ces travaux est l'obtention d'une représentation analytique globale de la SEP du complexe H₂O...HF pour l'étude de la dynamique de la

liaison hydrogène du point de vue quantique jusqu'au transfert de proton. Beaucoup de travail reste à faire sur ce modèle pour atteindre ce caractère global. Une première étape consistera en l'ajout de fonctions de commutations, présentées au Chapitre 9, telles que celles développées par Marquardt et Quack [23]. Une étape supplémentaire sera de considérer l'interchangeabilité des trois atomes d'hydrogène en les décrivant par les mêmes fonctions.

Enfin, une fois développé, ce modèle pourra non seulement être utilisé pour l'étude de la dynamique de la liaison hydrogène au niveau quantique mais il est aussi envisagé de l'appliquer à d'autres systèmes similaire de type H₂Y...HX où Y pourra être un atome d'oxygène ou de soufre, par exemple, et X un halogène. Il devrait également être possible d'appliquer ce même modèle à des systèmes non plus liés par une liaison hydrogène mais par liaison halogène [195], beaucoup moins bien connue. Des calculs préliminaires sur le complexe H₂O...ClF sont en cours.

Chapitre 12

HF₂⁻, un exemple limite de la liaison hydrogène

Dans ce chapitre, les travaux effectués dans le cadre de cette thèse concernant le développement d'une nouvelle surface d'énergie potentielle (SEP) analytique pour l'anion HF₂⁻ sont présentés. Le développement de cette nouvelle SEP se base sur la même approche que celle utilisée pour la SEP analytique du complexe H₂O...HF présentée au Chapitre 11 précédent. Ces travaux n'ont pas encore fait l'objet d'une publication et sont encore en cours de réalisation.

L'anion bifluorure HF₂⁻ est un système isoélectronique au complexe H₂O...HF ne présentant que trois degrés de liberté. Malgré ce nombre réduit de degré de liberté interne, ce système est extrêmement compliqué à décrire. C'est, en effet, un système atypique. Avec une énergie de liaison d'environ 15 400 *hc* cm⁻¹ [196], c'est le système connu présentant la liaison hydrogène la plus forte. Il est même considéré que ce système est lié par une liaison à trois centres et quatre électrons [197].

Malgré de nombreuses études théoriques de HF₂⁻ [198–209], le calcul précis de spectre rovibrationnel reste très compliqué et aucun spectre complet n'a encore été publié. Le travail théorique le plus complet concernant le spectre vibrationnel publié à l'heure actuelle a été proposé récemment par Sebald *et al.* [200].

Au cours de cette thèse, le développement d'une nouvelle SEP analytique de HF₂⁻ a été entrepris. Dans la suite de ce chapitre, ce développement sera présenté. Dans la section 12.1, une description de la géométrie du système sera apportée afin de pouvoir se repérer sur la SEP. Ensuite, en section 12.2, la formule du nouveau potentiel analytique sera développée. Dans la section 12.3, la méthodologie suivie pour l'application

du potentiel analytique au système HF₂⁻ sera précisée. Les résultats de cette étude seront présentés en section 12.4. Enfin, en section 12.5, des conclusions seront tirées sur ce développement, qui n'est pas encore complet, et les perspectives en découlant seront mentionnées.

12.1 Définition du système

HF₂⁻ étant un système triatomique, il est nécessaire de définir un système de trois coordonnées indépendantes afin de décrire l'ensemble de ses géométries et ainsi se repérer sur sa surface d'énergie potentielle. Le système de coordonnées choisi pour cette étude est un système de coordonnées de valence similaire à celui utilisé pour l'étude de H₂O au Chapitre 10, (r_1, r_2, ϑ) où :

- r_1 désigne la distance entre l'atome d'hydrogène H et l'atome de fluor F₍₁₎ (qui sera défini comme l'atome de fluor le plus proche de l'hydrogène si le système est asymétrique),
- r_2 désigne la distance entre l'atome d'hydrogène H et l'atome de fluor F₍₂₎ (qui sera défini comme l'atome de fluor le plus éloigné de l'hydrogène si le système est asymétrique),
- ϑ désigne l'angle entre les deux liaisons HF.

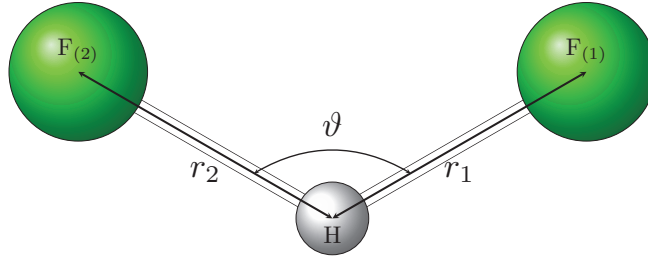


FIGURE 12.1: Système de trois coordonnées de valence utilisé pour décrire le système HF₂⁻

Pour des raisons de commodité lors du développement du potentiel, les coordonnées cartésiennes des atomes dans un référentiel défini ci-après seront également employées. Le système HF₂⁻ étant triatomique, les trois atomes seront toujours situés dans un même plan (xy) , la troisième coordonnée cartésienne z sera donc nulle pour tous les atomes. Le repère sera donc défini tel que suit :

- l'origine est confondue avec le milieu du segment [F₍₁₎H],
- l'axe x est défini colinéaire à la liaison HF₍₁₎ de telle sorte que $x_H > 0$ et $x_{F(1)} < 0$,
- l'axe y est défini de telle sorte que $y_{F(2)} > 0$,
- l'axe z est défini de telle sorte que le système (x, y, z) soit direct (dextrogyre).

Les coordonnées cartésiennes des trois atomes sont alors les suivantes :

- F₍₁₎ : $(-\frac{r_1}{2}, 0, 0)$,

- H : $(\frac{r_1}{2}, 0, 0)$,

- F₍₂₎ : $(R \cos \alpha, R \sin \alpha, 0)$,

avec $R = \sqrt{(\frac{r_1}{2})^2 + r_2^2 - r_1 r_2 \cos \vartheta}$ la distance entre F₍₂₎ et le milieu de [F₍₁₎H] et $\alpha = \arccos \frac{(r_1/2)^2 + R^2 - r_2^2}{r_1 R}$.

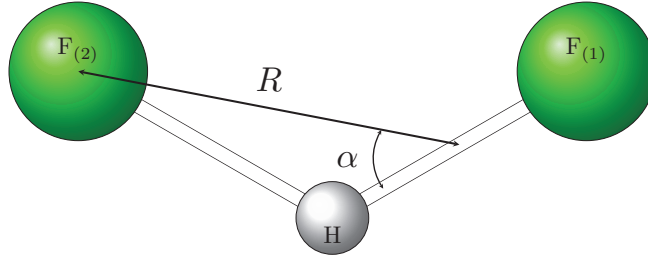


FIGURE 12.2: Définition des coordonnés R et α

12.2 Formule analytique du potentiel

En raison du caractère présumé à la fois fort et faible des liaisons HF dans ce système, la stratégie adoptée pour le développement de la surface analytique de potentiel repose sur une approche similaire à celle employée pour le complexe $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$. Le potentiel se décomposera donc en une partie "covalente" V_{cov} et une partie "électrostatique" V_{ele} .

$$V = V_{\text{cov}} + V_{\text{ele}}. \quad (12.1)$$

Dans ce rapport, les expressions analytiques pour ces deux potentiels seront développés mais seulement la partie "covalente" sera ajustée.

12.2.1 Partie "covalente"

Le potentiel utilisé pour la description de la partie "covalente" du potentiel de HF_2^- est similaire à celle utilisée pour H_2O dans l'étude réalisée au cours de cette thèse (cf. Chapitre 10 et l'article [21]). Le potentiel pour un système triatomique ABC centré en A développé au Chapitre 9 sera appliqué au système HF_2^- centré en H avec $r^{(\text{AB})} = r_1$, $r^{(\text{AC})} = r_2$ et $\vartheta^{(\text{BAC})} = \vartheta$. Le potentiel V_{cov} sera donc exprimé par l'expression (9.1) (expression (17) de [21]).

12.2.2 Partie "électrostatique"

En première approximation, pour l'expression de la partie "électrostatique" du potentiel, le système a été simplifié en considérant, dans un premier temps, que les atomes H et F₍₁₎ constituent une molécule HF en interaction avec un anion F⁻ (F₍₂₎).

12.2.2.1 Expression exacte

Trois contributions électrostatiques ont été considérées dans le développement de ce potentiel : l'interaction entre le moment dipolaire de HF et la charge de F⁻ $V_{\mu q}$, l'induction V_{ind} et la dispersion V_{dis} . Les formules analytiques des différents potentiels seront celles tirées de la référence [36] :

$$V_{\mu q} = -T_{\alpha} \mu_{\alpha}^{\text{HF}} q^{\text{F}^{-}}, \quad (12.2)$$

$$V_{\text{ind}} = -\frac{1}{2} \left(q^{\text{F}^{-}} T_{\alpha} \alpha_{\alpha\alpha'}^{\text{HF}}(0) T_{\alpha'} q^{\text{F}^{-}} + \mu_{\beta}^{\text{HF}} T_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\alpha'}^{\text{F}^{-}}(0) T_{\alpha'\beta'} \mu_{\beta'}^{\text{HF}} \right), \quad (12.3)$$

$$V_{\text{dis}} = -\frac{\hbar}{\pi} T_{\alpha\beta} T_{\alpha'\beta'} \int_0^{\infty} \alpha_{\alpha\alpha'}^{\text{HF}}(i\nu) \alpha_{\beta\beta'}^{\text{F}^{-}}(i\nu) d\nu. \quad (12.4)$$

Dans les expressions précédentes, la convention de sommation d'Einstein a été utilisée par soucis de clarté (quand un indice apparaît deux fois, on considère la sommation sur les valeurs possibles de cet indice). $q^{\text{F}^{-}}$ représente la charge de l'anion F⁻ (ici, $q^{\text{F}^{-}} = -e$), μ^{HF} le vecteur moment dipolaire de HF, $\alpha^{\text{A}}(0)$ la matrice polarisabilité statique du monomère A et $\alpha^{\text{A}}(i\nu)$ sa matrice polarisabilité dynamique à la fréquence imaginaire $i\nu$. Les indices α, β, α' et β' correspondent aux trois coordonnées cartésiennes (x, y, z) . T_{α} et $T_{\alpha\beta}$ sont définis comme suit :

$$T_{\alpha} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla_{\alpha} \frac{1}{R} = -\frac{R_{\alpha}}{4\pi\epsilon_0 R^3}, \quad (12.5)$$

$$T_{\alpha\beta} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} \frac{1}{R} = \frac{3R_{\alpha}R_{\beta} - R^2\delta_{\alpha\beta}}{4\pi\epsilon_0 R^5}. \quad (12.6)$$

Le vecteur $\mathbf{R}$ est le vecteur reliant le milieu du segment [F₍₁₎H] à F₍₂₎ (*i.e.* le vecteur position de F₍₂₎ dans le repère présenté en section 12.1). Ce vecteur se réduit donc à :

$$\mathbf{R} = R \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (12.7)$$

Moment dipolaire de HF₂⁻ : En première approximation, il a été considéré que la norme μ^{HF} du vecteur moment dipolaire de HF n'est pas fonction de la distance

inter-atomique. En notant $\mathbf{e}^{\text{HF}} = \mathbf{r}_1/r_1$, le vecteur moment dipolaire s'exprime donc comme :

$$\boldsymbol{\mu}^{\text{HF}} = \mu^{\text{HF}} \mathbf{e}^{\text{HF}} = \mu^{\text{HF}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (12.8)$$

Matrices polarisabilité : En première approximation, les matrices polarisabilité ont été considérés diagonales dans les repères propres de chacun des deux monomères et indépendants de la géométrie en intensité.

F⁻ étant un ion mono-nucléaire, sa polarisabilité est isotrope. Sa matrice polarisabilité sera donc :

$$\boldsymbol{\alpha}^{\text{F}^-} = \begin{pmatrix} \alpha_i^{\text{F}^-} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_i^{\text{F}^-} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_i^{\text{F}^-} \end{pmatrix}. \quad (12.9)$$

HF étant linéaire, dans sa polarisabilité sera identique dans toutes les directions perpendiculaires à l'axe de la molécule. Cet axe correspondant à l'axe x du repère défini précédemment, la matrice polarisabilité de HF sera donc :

$$\boldsymbol{\alpha}^{\text{HF}} = \begin{pmatrix} \alpha_p^{\text{HF}} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_o^{\text{HF}} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_o^{\text{HF}} \end{pmatrix}. \quad (12.10)$$

12.2.2.2 Expression effective

Les trois contributions à la partie "électrostatique" de ce potentiel peuvent être exprimées de manière effective comme somme de fonctions dépendant des paramètres du système pondérées par des paramètres effectifs dont les expressions théoriques peuvent être reliées aux grandeurs électrostatiques décrites précédemment.

Interaction charge-dipôle : En introduisant les équations (12.5), (12.7) et (12.8) dans l'équation (12.2), on peut exprimer le potentiel d'interaction charge-dipôle de la manière suivante :

$$V_{\mu q} = \frac{d_{\mu q} \cos \alpha}{R^2}, \quad (12.11)$$

où $d_{\mu q}$ est un paramètre effectif théoriquement égal à $\frac{\mu^{\text{HF}} q^{\text{F}^-}}{4\pi\epsilon_0}$.

Induction : En introduisant les équations (12.5), (12.6), (12.7), (12.8), (12.9) et (12.10) dans l'équation (12.3), on obtient l'expression suivante pour le potentiel d'induction :

$$V_{\text{ind}} = -\frac{1}{2} \left(a_p^{(s)} \frac{\cos^2 \alpha}{R^4} + a_o^{(s)} \frac{\sin^2 \alpha}{R^4} + a_i^{(s)} \frac{3 \cos^2 \alpha + 1}{R^6} \right), \quad (12.12)$$

où $a_o^{(s)}$, $a_p^{(s)}$ et $a_i^{(s)}$ sont des paramètres effectifs théoriquement égaux à, respectivement, $\frac{q^{F-2} \alpha_o^{\text{HF}}(0)}{(4\pi\epsilon_0)^2}$, $\frac{q^{F-2} \alpha_p^{\text{HF}}(0)}{(4\pi\epsilon_0)^2}$ et $\frac{\mu^{\text{HF}^2} \alpha_i^{F-}(0)}{(4\pi\epsilon_0)^2}$.

Dispersion : Si on considère les intégrales des polarisabilités dynamiques sur les fréquences imaginaires comme des polarisabilités effectives et en introduisant les équations (12.6), (12.7), (12.9) et (12.10) dans l'équation (12.4), on obtient l'expression du potentiel de dispersion suivante :

$$V_{\text{dis}} = - \left(a_{ip}^{(d)} \frac{3 \cos^2 \alpha + 1}{R^6} + a_{io}^{(d)} \frac{3 \sin^2 \alpha}{R^6} \right), \quad (12.13)$$

où $a_{ip}^{(d)}$ et $a_{io}^{(d)}$ sont des paramètres effectifs théoriquement respectivement égaux à $\frac{\hbar \int_0^{+\infty} \alpha_i^{F-}(i\nu) \alpha_p^{\text{HF}}(i\nu) d\nu}{\pi(4\pi\epsilon_0)^2}$ et $\frac{\hbar \int_0^{+\infty} \alpha_i^{F-}(i\nu) \alpha_o^{\text{HF}}(i\nu) d\nu}{\pi(4\pi\epsilon_0)^2}$.

12.2.2.3 Symétrisation du potentiel électrostatique

La version du potentiel "électrostatique" présenté ci-dessus traite les deux atomes de fluor de manière différente, or ceux-ci sont équivalents. Ce potentiel doit donc être symétrisé de manière à ce que la contribution de chacun des deux atomes de fluor soit identique lorsque ceux-ci sont équidistants de l'atome d'hydrogène. Pour ce faire, la formule suivante est proposée :

$$V_{\text{ele}}^{\text{sym}} = \frac{w_1(r_1, r_2)}{w_1(r_1, r_2) + w_2(r_1, r_2)} V_{\text{ele}}(\mathbf{R}_1) + \frac{w_2(r_1, r_2)}{w_1(r_1, r_2) + w_2(r_1, r_2)} V_{\text{ele}}(\mathbf{R}_2), \quad (12.14)$$

où r_1 et r_2 représentent les distances entre H et F₍₁₎ et entre H et F₍₂₎ respectivement, $\mathbf{R}_2$ est le vecteur reliant le milieu de HF₍₁₎ à F₍₂₎, correspondant au vecteur $\mathbf{R}$ tel que défini dans la section 12.1, et $\mathbf{R}_1$ est le vecteur reliant le milieu de HF₍₂₎ à F₍₁₎, correspondant à ce même vecteur $\mathbf{R}$ en inversant les rôles des deux atomes de fluor. Les coefficients $w_i(r_1, r_2)$ sont des fonctions de commutation à deux variables définies par :

$$w_1(r_1, r_2) = S_q(r_1) S_p(r_2), \quad (12.15)$$

$$w_2(r_1, r_2) = S_p(r_1) S_q(r_2), \quad (12.16)$$

où $S_q(r)$ et $S_p(r) = 1 - S_q(r)$ sont des fonctions de commutation à une variable telles que développées par Marquardt et Quack [23] et déjà utilisées dans le Chapitre 9 (sous-section 9.1.3). Ces fonctions font appel à un paramètre ajustable.

12.3 Méthodologie

12.3.1 Calcul des énergies électroniques *ab initio*

Le calcul des énergies électroniques du plus bas état adiabatique a été effectué au niveau de théorie CCSD(T) en utilisant les formules tirées de la Référence [173], telle qu'implémentées dans la suite de programmes MOLPRO [31]. Pour ces calculs, une version réduite de la base *augmented correlation-consistent polarized triple- ζ* ("aug-cc-pVTZ") développée par Dunning *et al.* [177, 178] a été utilisée. La bas aug-cc-pVTZ contient, pour l'atome d'hydrogène, un jeu de 5 fonctions primitives s, 2 p et 1 d contractées en 3 s, 2 p et 1 d et, pour les atomes de fluor, un jeu de 10 s, 5 p, 2 d et 1 f contractées en 4 s, 3 p, 2 d et 1 f. Dans la version réduite employée dans cette étude, la fonction f de l'atome d'hydrogène a été omise, ainsi que les fonctions f des atomes de fluor.

Une collection de 4008 points à travers l'espace des géométries a été calculé au cours de cette thèse.

Les énergies CCSD(T) relatives utilisées dans la suite de cette étude ont été obtenues par $E^{(\text{rel-CC})} = E^{(\text{CC})} - E^{(\text{ref-CC})}$, où $E^{(\text{ref-CC})} = -200.1197 E_h$ est l'énergie de référence, calculée pour le système aux coordonnées ($r_1 = r_2 = 1.150 \text{ \AA}$; $\vartheta = 180.0^\circ$). Cette valeur correspond au point de plus basse énergie parmi les 4008 points calculés avec la méthode ci-dessus. L'énergie de dissociation en $F^- + HF$ qui en résulte vaut $19\,500 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$.

12.3.2 Ajustement des paramètres effectifs du modèle aux énergies *ab initio*

L'ajustement des paramètres effectifs du modèle aux énergies électronique *ab initio* a été réalisé en utilisant un algorithme de Levenberg-Marquardt étendu [32]. Au cours de l'ajustement, des poids, inversement proportionnels à une incertitude sur l'énergie ont été attribués aux différentes géométries du système¹. Une incertitude de $100 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ a été attribuée aux géométries d'énergie relative inférieure à $3\,000 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$, une incertitude de $200 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ à celles d'énergie comprise entre $3\,000$ et $6\,000 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$,

1. Il est à noter que, avec l'algorithme utilisé, les valeurs absolues des incertitudes n'influent pas sur le résultat de l'ajustement. Ce sont les rapports des incertitudes entre elles qui influenceront sur le résultat.

une de 400 $hc\text{ cm}^{-1}$ à celles d'énergie comprise entre 6 000 et 9 000 $hc\text{ cm}^{-1}$ et une de 800 $hc\text{ cm}^{-1}$ à celles comprises entre 9 000 et 12 000 $hc\text{ cm}^{-1}$. Les géométries d'énergie relative supérieure à 12 000 $hc\text{ cm}^{-1}$ n'ont pour l'instant pas été prises en compte dans les ajustements.

Un premier ajustement des paramètres de la partie "covalente" du potentiel a été effectué sur une collection de 279 géométries d'énergie inférieures à 6 000 $hc\text{ cm}^{-1}$ en ne considérant pas la commutation des paramètres des potentiels v_{2b} et v_{3b} . Seuls les paramètres de la limite [0] ont alors été variés. Après obtention d'un premier jeu de paramètres satisfaisant, un deuxième ajustement sur une collection de 716 géométries d'énergie inférieure à 12 000 $hc\text{ cm}^{-1}$ a été effectué. Pour cet ajustement, les paramètres de la limite [0] ont tout d'abord été fixés aux valeurs obtenues précédemment, la commutation des paramètres du potentiel à deux corps a été prise en compte et ces derniers ont été variés. Les paramètres de la limite [0] ont ensuite été réajustés. Les paramètres du potentiel à trois corps ont enfin été ajustés et autorisés à commuter en fixant les paramètres du potentiel à deux corps. Aucun ajustement de la partie "électrostatique" du potentiel n'a encore été réalisé. La partie "électrostatique" a été implémentée mais quelques améliorations sont encore nécessaires.

12.4 Résultats

12.4.1 Ajustement du potentiel

Un premier ajustement des paramètres du potentiel "covalent" a été obtenu comme décrit en sous-section 12.3.2. L'écart quadratique moyen pondéré obtenu par cet ajustement est de 327 $hc\text{ cm}^{-1}$. Ce potentiel n'est pas optimal.

La Figure 12.3 montre plusieurs coupes de la SEP de HF₂⁻ autour de sa géométrie d'équilibre, obtenue au niveau CCSD(T). Dans cette figure, la coordonnée γ désigne l'angle (FFH) entre l'axe FF et l'axe FH. La coordonnée r_F désigne la distance entre les deux atomes de fluor : elle représente donc l'étirement symétrique de l'anion. La coordonnée r_H désigne la distance entre l'hydrogène et le milieu des atomes de fluor : elle représente donc l'étirement asymétrique de l'anion.

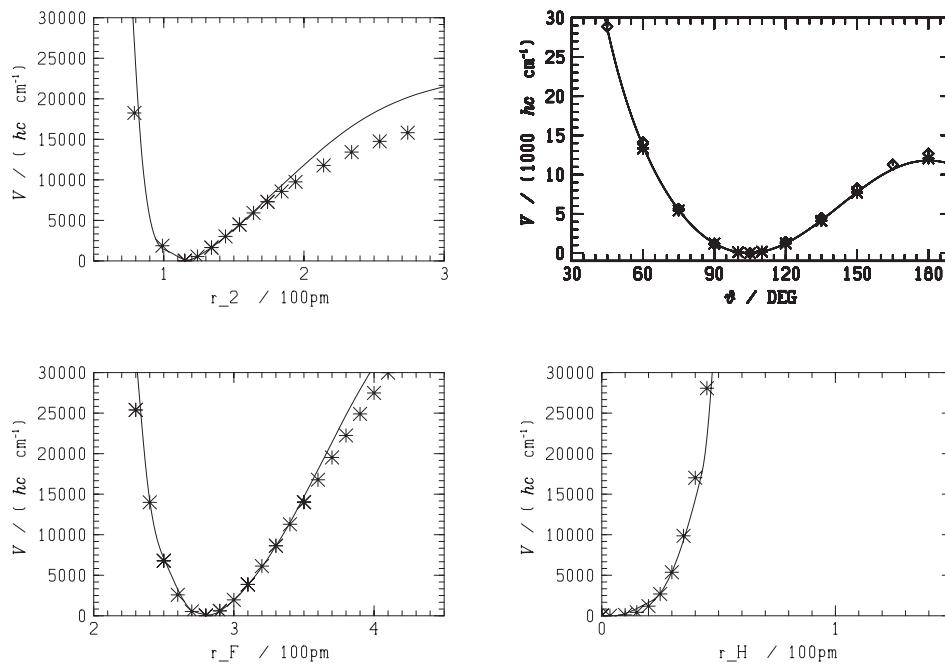


FIGURE 12.3: Coupes unidimensionnelles de la SEP de HF₂⁻ autour de la géométrie d'équilibre

$$(r_1 = 1.150 \text{ \AA}, r_2 = 1.150 \text{ \AA}, \vartheta = 180^\circ)$$

Dans la Figure 12.3, les astérisques représentent les points *ab initio* et les traits pleins représentent le potentiel analytique. Ce dernier reproduit de manière qualitative la SEP de HF₂⁻ autour de sa géométrie d'équilibre pour des variations de l'énergie n'excédant pas 12 000 $hc \text{ cm}^{-1}$. Sur les coupes présentées dans la Figure 12.3, le potentiel analytique reproduit même quantitativement la SEP *ab initio*, ce qui n'est pas forcément le cas sur le reste de celle-ci.

12.5 Conclusion et perspectives

Une nouvelle représentation analytique de la surface d'énergie potentielle de HF₂⁻ a été proposée, partiellement basée sur les travaux présentés dans le Chapitre 9. Ce potentiel, dans sa version préliminaire actuelle, apporte une description locale qualitative et presque quantitative suivant certaines coordonnées. Sur le même principe qu'évoqué au Chapitre 11, une partie "électrostatique" sera ajoutée par la suite à ce potentiel afin de décrire les interactions charge-dipôle, l'induction et la dispersion. Ce potentiel "électrostatique" devrait permettre d'améliorer la description de la SEP, notamment le long des voies de dissociation d'un atome de fluor.

Il serait également intéressant d'étudier l'effet de l'ajout d'un potentiel "électrostatique" similaire à la formule développée pour la molécule H₂O et de voir quelle amélioration peut apporter l'ajout d'un tel terme dans la description des interactions entre les fragments le long des différents chemins réactionnels étudiés dans l'article [21].

Dans sa version telle que présentée en sous-section 12.2.2, le potentiel "électrostatique" proposé considère que HF₂⁻ est composé d'une molécule de HF et d'un anion F⁻. Cette vision est réaliste à grande distance mais à l'équilibre, la charge négative est délocalisée sur l'ensemble de l'anion et le modèle proposé n'est plus forcément valable. Les performances de ce modèle seront évaluées et s'il s'avère que ce modèle n'arrive pas à décrire la SEP de façon satisfaisante, même après symétrisation, un autre modèle devra être envisagé pour la partie électrostatique. Un modèle envisageable serait de considérer une charge partielle, fonction de la distance inter-fragment, sur chacun des deux fragments F^{δ(R)-} et HF^{(1-δ(R))-}, avec δ(R) allant de 0.5 lorsque l'anion est à l'équilibre à 1 lorsque les fragments sont infiniment éloignés.

Pour obtenir une meilleure description globale de la SEP, l'ajustement des paramètres sur des énergies plus hautes, supérieures à 12 000 *hc* cm⁻¹, est nécessaire. Des travaux seront menés dans ce sens.

Une fois le potentiel ajusté reproduisant la SEP *ab initio* de manière satisfaisante, un calcul du spectre vibrationnel sera envisagé. De par la linéarité du système HF₂⁻ [200], il faudra calculer le spectre pour différentes valeurs du nombre quantique de rotation *J* afin de décrire l'intégralité du spectre vibrationnel.

Enfin, il serait également intéressant d'appliquer cette nouvelle représentation analytique à d'autres systèmes HX₂⁻, où X est un halogène, ainsi qu'aux systèmes YX₂⁻, où X et Y sont deux halogènes différents. Des calculs préliminaires sur l'anion ClF₂⁻ sont en cours.

Chapitre 13

Ne...ClF, un exemple de liaison très faible

Dans ce chapitre, les travaux effectués au cours de cette thèse concernant le développement d’une représentation analytique de la surface d’énergie potentielle (SEP) du complexe Ne...ClF sont présentés. Le développement de cette SEP se base sur la même approche que celle utilisée pour la SEP de H₂O...HF, présentée au Chapitre 11, et pour HF₂⁻, présentée au Chapitre 12. Ces travaux sont encore en cours de réalisation.

Les gaz nobles, comme le néon, sont, de par leur configuration électronique, extrêmement stables. S’ils ne peuvent, généralement, pas former de molécules covalentes, ils peuvent former des complexes liés très faiblement avec de petites molécules comme FCl [210–214]. La dispersion est en général la principale force de liaison entre l’atome de gaz noble et les petites molécules.

Durant cette thèse, une étude du système Ne...ClF a été initiée par le développement d’une représentation analytique de sa SEP. Les travaux présentés dans ce chapitre décrivent l’expression de ce potentiel et les calculs préliminaires associés à son application au complexe.

13.1 Définition du système

Pour se repérer sur la SEP du système triatomique Ne...ClF, il est nécessaire de définir un système de trois coordonnées indépendantes afin de décrire l’ensemble des géométries possibles. Le système de coordonnées choisi pour cette étude est $(r_{\text{Ne}}, r_{\text{F}}, \vartheta)$ défini par :

- r_{Ne} est la distance entre l’atome de chlore Cl et l’atome de néon Ne,
- r_{F} est la distance entre l’atome de chlore Cl et l’atome de fluor F,

- ϑ est l'angle formé par les axes (ClNe) et (FCl).

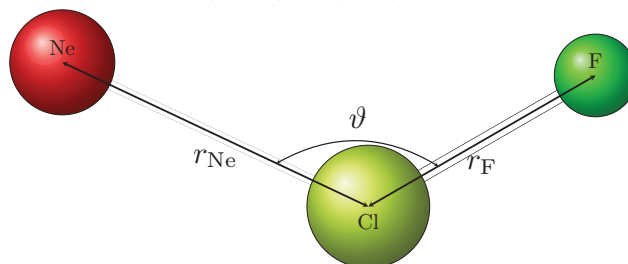


FIGURE 13.1: Système de trois coordonnées utilisé pour décrire le système Ne...ClF

Pour des raisons de commodité lors du développement du potentiel, les coordonnées cartésiennes des atomes dans un référentiel défini ci-après seront également employées.

Le repère suivant sera utilisé :

- l'origine est situé au milieu de la liaison ClF,
- l'axe x est défini colinéaire à la liaison ClF tel que $x_F > 0$ et $x_{Cl} > 0$,
- l'axe y est défini perpendiculaire à l'axe x de telle sorte que $y_{Ne} > 0$,
- l'axe z est défini orthogonal au plan (xy) tel que le système (x, y, z) soit direct (dextrogyre).

Les coordonnées cartésiennes des trois atomes seront alors :

- F : $(\frac{r_F}{2}, 0, 0)$,
- Cl : $(-\frac{r_F}{2}, 0, 0)$,
- Ne : $(R \cos \alpha, R \sin \alpha, 0)$,

avec $R = \sqrt{(\frac{r_F}{2})^2 + r_{Ne}^2 - r_F r_{Ne} \cos \vartheta}$ la distance entre Ne et le milieu de la liaison ClF et $\alpha = \arccos \frac{(r_F/2)^2 + R^2 - r_{Ne}^2}{r_F R}$.

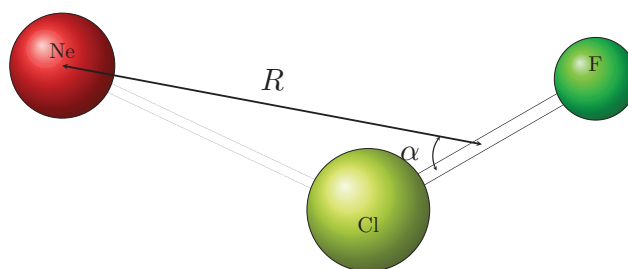


FIGURE 13.2: Définition des coordonnées R et α

13.2 Formule analytique du potentiel

La liaison entre Ne et ClF est très faible. La forme analytique proposée sera composée d'un potentiel "covalent" à deux corps décrivant la liaison covalente ClF et d'un potentiel

"électrostatique" décrivant l'interaction faible entre Ne et ClF.

$$V = v_{2b}^{(\text{ClF})}(r_F) + V_{\text{ele}}. \quad (13.1)$$

Le potentiel à deux corps utilisé est celui développé au Chapitre 9 et publié dans [21] :

$$\begin{aligned} v_{2b}^{(\text{ClF})}(r_F) = & V_e \left(e^{-B \frac{(r_F - r_{F,e})^3}{r_F^2}} \left(e^{-A(r_F - r_{F,e})} \left(e^{-A(r_F - r_{F,e}) - B \frac{(r_F - r_{F,e})^3}{r_F^2}} - 2Z \right) + S \right) \right. \\ & \left. + E \left(e^{-\left(\frac{R_6}{r_F}\right)^6} - 1 \right) \right). \end{aligned} \quad (13.2)$$

Le potentiel "électrostatique" sera composé de deux contributions : l'induction V_{ind} et la dispersion V_{dis} . Leurs expressions sont celles tirées de la Référence [36].

$$V_{\text{ele}} = V_{\text{ind}} + V_{\text{dis}} \quad (13.3)$$

$$\text{avec } V_{\text{ind}} = -\frac{1}{2} \mu_{\beta}^{\text{FCl}} T_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\alpha'}^{\text{Ne}}(0) T_{\alpha'\beta'} \mu_{\beta'}^{\text{FCl}}, \quad (13.4)$$

$$V_{\text{dis}} = -\frac{\hbar}{\pi} T_{\alpha\beta} T_{\alpha'\beta'} \int_0^{+\infty} \alpha_{\alpha\alpha'}^{\text{Ne}}(i\nu) \alpha_{\beta\beta'}^{\text{FCl}}(i\nu) d\nu. \quad (13.5)$$

Dans les expressions précédentes, la convention de sommation d'Einstein a été utilisée par soucis de clareté. μ^{FCl} représente le moment dipolaire de FCl, $\alpha^{\text{Ne}}(0)$ et $\alpha^{\text{ClF}}(0)$ les matrices polarisabilité statiques de, respectivement, Ne et FCl et $\alpha^{\text{Ne}}(i\nu)$ et $\alpha^{\text{ClF}}(i\nu)$ leurs matrices polarisabilité dynamique respectives à la fréquence imaginaire $i\nu$. Les indices α , β , α' et β' correspondent aux trois vecteurs cartésiens de base x , y et z . $T_{\alpha\beta}$ est défini comme :

$$T_{\alpha\beta} = \frac{3R_{\alpha}R_{\beta} - R^2\delta_{\alpha\beta}}{4\pi\epsilon_0 R^5}, \quad (13.6)$$

où $\mathbf{R}$ est le vecteur reliant le néon au centre de la liaison ClF :

$$\mathbf{R} = R \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (13.7)$$

La norme du moment dipolaire de FCl a été considérée comme constante. Le vecteur moment dipolaire de FCl sera donc exprimé comme :

$$\mu^{\text{FCl}} = \mu^{\text{FCl}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (13.8)$$

Les matrices polarisabilité ont été considérées diagonales dans le repère propre associé à chacun des monomères. En utilisant le repère défini plus haut, les repères propres peuvent être confondus avec celui-ci. De plus, de par la géométrie de chacun des monomères, on aura la polarisabilité du néon isotrope et la polarisabilité de FCl décomposée en une contribution parallèle et une contribution orthogonale à l'axe de la molécule. On aura donc :

$$\boldsymbol{\alpha}^{\text{Ne}} = \begin{pmatrix} \alpha_i^{\text{Ne}} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_i^{\text{Ne}} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_i^{\text{Ne}} \end{pmatrix}, \quad (13.9)$$

$$\boldsymbol{\alpha}^{\text{FCl}} = \begin{pmatrix} \alpha_p^{\text{FCl}} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_o^{\text{FCl}} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_o^{\text{FCl}} \end{pmatrix}. \quad (13.10)$$

En combinant les expressions précédentes, on obtient les formules effectives suivantes pour les potentiels d'induction et de dispersion :

$$V_{\text{ind}} = -\frac{1}{2}a_i^{(s)} \frac{3 \cos^2 \alpha + 1}{R^6}, \quad (13.11)$$

$$V_{\text{dis}} = -\left(a_{ip}^{(d)} \frac{3 \cos^2 \alpha + 1}{R^6} + a_{io}^{(d)} \frac{3 \sin^2 \alpha}{R^6} \right), \quad (13.12)$$

où $a_i^{(s)}$, $a_{ip}^{(d)}$ et $a_{io}^{(d)}$ sont des paramètres effectifs théoriquement égaux à, respectivement, $\frac{\mu^{\text{FCl}^2} \alpha_i^{\text{Ne}}}{(4\pi\epsilon_0)^2}$, $\frac{\hbar \int_0^{+\infty} \alpha_i^{\text{Ne}}(i\nu) \alpha_p^{\text{FCl}}(i\nu) d\nu}{\pi(4\pi\epsilon_0)^2}$ et $\frac{\hbar \int_0^{+\infty} \alpha_i^{\text{Ne}}(i\nu) \alpha_o^{\text{FCl}}(i\nu) d\nu}{\pi(4\pi\epsilon_0)^2}$.

13.3 Calcul des énergies *ab initio*

Les énergies électroniques de l'état fondamental de 1095 géométries différentes du complexe ont été calculées au niveau CCSD(T) en utilisant les formules de Deegan et Knowles [173] telles qu'implémentées dans la suite de programmes MOLPRO [31]. Pour ces calculs, la base *augmented correlation consistent polarized triple- ζ* (aug-cc-pVTZ) de Dunning *et al.* [177, 178].

La correction de contrepoids (CP) de Boys et Bernardi a été appliquée pour corriger l'erreur de superposition de base (BSSE). L'énergie CCSD(T) ainsi obtenue s'exprime :

$$E_{\text{Ne...ClF}}^{(\text{CP})} = E_{\text{Ne...ClF}} - E_{\text{Ne}}^{(\text{ClF})} - E_{\text{ClF}}^{(\text{Ne})} + E_{\text{Ne}} + E_{\text{ClF}}, \quad (13.13)$$

où $E_{\text{Ne}\cdots\text{ClF}}^{(\text{CP})}$ est l'énergie corrigée CP du système, $E_{\text{Ne}\cdots\text{ClF}}$ est l'énergie non-corrigée du système, $E_I^{(J)}$ est l'énergie de I artificiellement stabilisé par la présence de la base de J et E_I est l'énergie de I isolé.

Une collection de 1095 points à travers l'espace des géométries a été calculé dans le cadre de cette thèse.

Les énergies CCSD(T) relatives, à utiliser dans un ajustement ultérieur du potentiel, sont obtenues en soustrayant l'énergie de référence $E^{(\text{ref}-\text{CP})} = -688.2920 E_h$ correspondant à la géométrie d'équilibre linéaire orientée Ne...ClF ($r_{\text{Ne}} = 3.500 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}} = 1.628 \text{ \AA}$, $\vartheta = 180^\circ$) correspondant au minimum global calculé avec la méthode ci-dessus. Ce minimum donne une énergie de liaison de $58 \text{ } hc \text{ cm}^{-1}$ par rapport à l'état dissocié Ne + FCl.

13.4 Perspectives

Le potentiel présenté dans ce chapitre a été implémenté dans le code permettant l'ajustement des paramètres aux énergies *ab initio* mais aucun ajustement n'a encore été effectué. Une fois l'ajustement des paramètres effectués, il sera intéressant de calculer le spectre vibrationnel et de le comparer aux données théoriques obtenues par Pakhira *et al.* [215] à l'aide d'un développement polynômial en fonction des distances pour la géométrie linéaire et la géométrie en T du complexe.

Il serait également intéressant de mener une étude comparée avec les autres complexes Ng...ClF d'un gaz noble avec le chlorure de fluor. Il est à signaler que quelques données expérimentales auxquelles il serait nécessaire de comparer nos résultats existent pour Xe...ClF [210, 211], Ar...ClF [212] et He...ClF [213, 214].

Quatrième partie

Conclusion et perspectives générales

Chapitre 14

Conclusion et perspectives générales

Les interactions entre molécules font intervenir des énergies de liaison généralement très basses, on parle alors de liaisons faibles. L'étude théorique de ces liaisons nécessite alors une grande précision de calcul, ce qui est généralement très coûteux. De ce point de vue, les méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont particulièrement intéressantes puisqu'elles offrent un coût de calcul relativement faible. Cependant, ces méthodes sont incapables de décrire correctement les effets de la corrélation à longue portée, comme la dispersion, jouant un rôle primordial dans les interactions faibles. Les méthodes corrélées basées sur le calcul explicite de la fonction d'onde (méthodes *post*-Hartree-Fock) traitent, quant à elles, explicitement ces effets mais présentent un coût de calcul beaucoup plus élevé. Une approche intéressante est la combinaison de ces deux familles de méthodes, notamment par séparation de l'interaction biélectronique, afin de tirer le meilleur parti de chacune en précision et en coût de calcul.

Au cours de cette thèse, des travaux d'analyse et de développement sur les fonctionnelles "doubles hybrides" combinant la DFT et la méthode *post*-Hartree-Fock MP2 ont été réalisés. L'analyse des fonctionnelles "doubles hybrides" à séparation linéaire le long de la connexion adiabatique a permis d'illustrer les points faibles et les lacunes de ces méthodes. La séparation de portée de l'interaction biélectronique est plus adaptée pour l'étude des liaisons faibles. Dans cette optique, une nouvelle fonctionnelle "double hybride" à séparation de portée a été développée dans le cadre de cette thèse, la fonctionnelle RSDHf. Les méthodes hybrides à séparation de portée, *e.g.* RSDHf, permettent une bonne description des interactions faibles pour un coût de calcul réduit par rapport aux méthodes *post*-Hartree-Fock généralement utilisées pour ce genre d'étude.

La compréhension des liaisons faibles passe par l'étude de la dynamique moléculaire qu'elles entraînent. Dans une approche quantique, l'étude de la dynamique d'un système commence par l'étude de sa surface d'énergie potentielle (SEP). Pour cela, une représentation analytique de cette dernière est nécessaire. Au cours de cette thèse, une nouvelle formule a été proposée pour la représentation analytique globale de la SEP de systèmes triatomiques. Cette formule a été validée par application à l'étude de la molécule d'eau. Des potentiels analytiques ont également été développés pour quelques systèmes en interaction faible comme $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$, HF_2^- ou $\text{Ne} \cdots \text{ClF}$. Ces potentiels se basent sur l'utilisation combinée de la formule développée pour les systèmes triatomiques et d'un potentiel analytique décrivant explicitement les interactions électrostatique. Pour l'application de ces potentiels, de nombreux calculs précis et coûteux d'énergies électroniques pour les systèmes étudiés ont été nécessaires. Pouvoir baser le développement de SEP analytique sur des méthodes hybrides, moins coûteuses et tout de même précises, serait donc très intéressant.

Réciproquement, les formulations analytiques des SEP proposées dans cette thèse peuvent servir au développement de nouvelles fonctionnelles étendu aux aspects stériques des interactions faibles. Pouvoir trancher analytiquement entre ce qui correspond à la partie covalente d'une liaison et ce qui en représente la partie électrostatique est un projet ambitieux qui a été amorcé par les résultats présentés dans cette thèse et qui pourra aider au développement de nouvelles fonctionnelles.

Les calculs de dynamique quantique peuvent être basés sur la résolution explicite de l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour les noyaux par propagation de paquets d'ondes [216]. Ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul. L'utilisation de méthodes DFT dans la résolution explicite de l'équation de Schrödinger dépendante du temps serait donc intéressante de ce point de vue. Des travaux dans ce sens, concernant le développement de méthodes DFT dépendante du temps avec propagation en temps réel, sont prévus à l'Universitetet i Tromsø, Norvège, dans l'équipe de Pr. Kenneth Ruud.

Bibliographie

- [1] J. G. ÁNGYÁN, I. C. GERBER, A. SAVIN, and J. TOULOUSE, *Phys. Rev. A* **72**, 012510 (2005).
- [2] S. GRIMME, *J. Chem. Phys.* **124**, 034108 (2006).
- [3] T. SCHWABE and S. GRIMME, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4398 (2006).
- [4] E. BRÉMOND and C. ADAMO, *J. Chem. Phys.* **135**, 024106 (2011).
- [5] Y. ZHANG, X. XU, and W. A. GODDARD, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106**, 4963 (2009).
- [6] I. Y. ZHANG, X. XU, Y. JUNG, and W. A. GODDARD, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 19896 (2011).
- [7] I. Y. ZHANG, N. Q. SU, E. BRÉMOND, C. ADAMO, and X. XU, *J. Chem. Phys.* **136**, 174103 (2012).
- [8] K. SHARKAS, J. TOULOUSE, and A. SAVIN, *J. Chem. Phys.* **134**, 064113 (2011).
- [9] E. FROMAGER, *J. Chem. Phys.* **135**, 244106 (2011).
- [10] A. SAVIN, in *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, edited by J. SEMINARIO, volume 4 of *Theoretical and Computational Chemistry*, p. 327, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1996.
- [11] E. FROMAGER and H. J. AA. JENSEN, *Phys. Rev. A* **78**, 022504 (2008).
- [12] Y. CORNATON, O. FRANCK, A. M. TEALE, and E. FROMAGER, *Mol. Phys.* **111**, 1275 (2013).
- [13] A. M. TEALE, S. CORIANI, and T. HELGAKER, *J. Chem. Phys.* **130**, 104111 (2009).
- [14] A. M. TEALE, S. CORIANI, and T. HELGAKER, *J. Chem. Phys.* **132**, 164115 (2010).

- [15] A. M. TEALE, S. CORIANI, and T. HELGAKER, *J. Chem. Phys.* **133**, 164112 (2010).
- [16] E. GOLL, H. J. WERNER, and H. STOLL, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3917 (2005).
- [17] J. TOULOUSE, P. GORI-GIORGI, and A. SAVIN, *Theor. Chem. Acc.* **114**, 305 (2005).
- [18] S. PAZIANI, S. MORONI, P. GORI-GIORGI, and G. B. BACHELET, *Phys. Rev. B* **73**, 155111 (2006).
- [19] P. GORI-GIORGI and A. SAVIN, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 1950 (2009).
- [20] Y. CORNATON, A. STOYANOVA, H. J. A. JENSEN, and E. FROMAGER, *Phys. Rev. A* **88**, 022516 (2013).
- [21] Y. CORNATON, B. M. KRISHNA, and R. MARQUARDT, *Mol. Phys.* **111**, 2263 (2013).
- [22] P. M. MORSE, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [23] R. MARQUARDT and M. QUACK, *J. Chem. Phys.* **109**, 10628 (1998).
- [24] O. L. POLYANSKY, N. F. ZOBOV, I. I. M. AND L. LODI, S. N. YURCHENKO, J. TENNYSON, A. G. CSÁZÁR, and O. V. BOYARKIN, *Phil. Trans. R. Soc. A* **370**, 2728 (2012).
- [25] P. BARLETTA, S. V. SHIRIN, N. F. ZOBOV, O. L. POLYANSKY, J. TENNYSON, E. F. VALEEV, and A. G. CSÁZÁR, *J. Chem. Phys.* **125**, 204307 (2006).
- [26] S. V. SHIRIN, O. L. POLYANSKY, N. F. ZOBOV, P. BARLETTA, and J. TENNYSON, *J. Chem. Phys.* **118**, 2124 (2003).
- [27] K. SORBIE and J. MURRELL, *Mol. Phys.* **29**, 1387 (1975).
- [28] A. J. C. VARANDAS, *J. Chem. Phys.* **105**, 3524 (1996).
- [29] A. J. C. VARANDAS, *J. Chem. Phys.* **107**, 867 (1997).
- [30] O. L. POLYANSKY, P. JENSEN, and J. TENNYSON, *J. Chem. Phys.* **101**, 7651 (1994).
- [31] R. D. AMOS, A. BERNHARDSSON, A. BERNING, P. CELANI, D. I. COOPER, M. J. O. DEEGAN, A. J. DOBBYN, F. ECKERT, C. HAMPEL, G. HETZER, P. J. KNOWLES, T. KORONA, R. LINDH, A. W. L. ANS S. J. MACNICHOLAS, F. R. MANBY, W. MEYER, M. E. MURA, A. NIKLASS, P. P. ANS R. PITZER,

- G. RAUHUT, M. SCHÜTZ, U. SCHUMANN, H. STOLL, A. J. S. ANDR. TARRONI, T. THORSTEINSSON, and H. J. WERNER, MOLPRO, a package of *ab initio* programs designed by H.-J. WERNER and P. J. KNOWLES, version 2009.1. See <http://www.molpro.net>, 2009.
- [32] R. MARQUARDT, *J. Math. Chem.* **50**, 577 (2012).
- [33] R. K. THOMAS, *Proc. R. Soc. London A* **344**, 579 (1975).
- [34] J. W. BEVAN, Z. KISIEL, A. C. LEGON, D. J. MILLEN, and S. C. ROGERS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 341 (1975).
- [35] J. DEMAISON and J. LIÉVIN, *Mol. Phys.* **106**, 1249 (2008).
- [36] A. STONE, *The Theory of Intermolecular Forces*, volume 32 of *International Series of Monographs on Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1996.
- [37] Z. KISIEL, A. C. LEGON, and D. J. MILLEN, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **381**, 419 (1982).
- [38] Z. KISIEL, A. C. LEGON, and D. J. MILLEN, *J. Mol. Struct.* **112**, 1 (1984).
- [39] V. P. BULYCHEV, I. M. GRIGORIEV, E. I. GROMOVA, and K. G. TOKHADZE, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2266 (2005).
- [40] L. DE BROGLIE, *Ann. de Physique* **3**, 22 (1925).
- [41] E. SCHRÖDINGER, *Ann. der Physik* **79**, 361 (1926).
- [42] E. SCHRÖDINGER, *Ann. der Physik* **79**, 489 (1926).
- [43] E. SCHRÖDINGER, *Ann. der Physik* **79**, 734 (1926).
- [44] E. SCHRÖDINGER, *Ann. der Physik* **80**, 437 (1926).
- [45] E. SCHRÖDINGER, *Ann. der Physik* **81**, 109 (1926).
- [46] E. SCHRÖDINGER, *Naturwiss.* **14**, 664 (1926).
- [47] E. SCHRÖDINGER, *Phys. Rev.* **28**, 1049 (1926).
- [48] M. BORN and J. R. OPPENHEIMER, *Ann. der Physik* **389**, 457 (1927).
- [49] J. N. MURRELL, S. CARTER, S. C. FARANTOS, P. HUXLEY, and A. J. C. VARANDAS, *Potential Energy Functions*, Wiley, New York, USA, 1984.
- [50] A. J. C. VARANDAS, *Adv. Chem. Phys.* **74**, 255 (1988).

- [51] G. C. SCHATZ, in *Advances in Molecular Electronic Structure Theory*, edited by T. H. DUNNING, volume I, p. 85, JAI Press Inc., Greenwich, USA, 1990.
- [52] T. HOLLEBEEK, T. S. SO, and H. RABITZ, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **50**, 537 (1999).
- [53] R. MARQUARDT and M. QUACK, in *Handbook of High Resolution Spectroscopy*, edited by M. QUACK and F. MERKT, p. 511, Wiley, Chichester, UK, 2011.
- [54] H. R. DÜBAL and M. QUACK, *J. Chem. Phys.* **81**, 3779 (1984).
- [55] M. LEWERENZ and M. QUACK, *J. Chem. Phys.* **88**, 5408 (1988).
- [56] M. QUACK and M. SUHM, *J. Chem. Phys.* **95**, 28 (1991).
- [57] B. KUHN, T. R. RIZZO, D. LUCKHAUS, M. QUACK, and M. SUHM, *J. Chem. Phys.* **111**, 2565 (1999).
- [58] W. E. PAULI, *Z. Physik* **31**, 765 (1925).
- [59] J. C. SLATER, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [60] I. LINDGREN and J. MORRISON, *Atomic Many-Body Theory*, volume 13 of *Springer Ser. Chem. Phys.*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1982.
- [61] J. W. S. RAYLEIGH, *Theory of Sound*, 2nd edition, volume I, Macmillan, London, UK, 1894.
- [62] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, UK, 1999.
- [63] F. COESTER, *Nucl. Phys.* **1**, 421 (1958).
- [64] F. COESTER and H. KÜMMEL, *Nucl. Phys.* **17**, 477 (1960).
- [65] J. ČÍŽEK, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- [66] J. ČÍŽEK, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- [67] F. HAUSDORFF, *Ber. Verh. Saechs. Akad. Wiss. Leipzig* **58**, 19 (1906).
- [68] P. HOHENBERG and W. KOHN, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [69] W. KOHN and L. J. SHAM, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [70] M. SCHÜTZ, G. HETZER, and H. J. WERNER, *J. Chem. Phys.* **111**, 5691 (1999).
- [71] K. KRISTENSEN, P. JØRGENSEN, B. JANSIK, T. KJÆRGAARD, and S. REINE, *J. Chem. Phys.* **137**, 114102 (2012).

- [72] S. A. MAURER, D. S. LAMBRECHT, J. KUSSMANN, and C. OCHSENFELD, *J. Chem. Phys.* **138**, 014101 (2013).
- [73] J. KUSSMANN and C. OCHSENFELD, *J. Chem. Phys.* **138**, 134114 (2013).
- [74] M. SCHÜTZ and H. J. WERNER, *J. Chem. Phys.* **114**, 661 (2001).
- [75] N. FLOCKE and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **121**, 10935 (2004).
- [76] M. ZIOLKOWSKI, B. JANSIK, T. KJÆRGAARD, and P. JØRGENSEN, *J. Chem. Phys.* **133**, 012107 (2010).
- [77] H. J. WERNER and M. SCHÜTZ, *J. Chem. Phys.* **135**, 144116 (2011).
- [78] E. J. BAERENDS and O. V. GRITSENKO, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5383 (1997).
- [79] E. CLEMENTI and S. J. CHAKRAVORTY, *J. Chem. Phys.* **93**, 2591 (1990).
- [80] A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [81] A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [82] A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- [83] M. ERNZERHOF, J. P. PERDEW, and K. BURKE, in *Density Functional Theory*, edited by R. F. NALEWAJSKI, volume 180 of *Topics in Current Chemistry*, p. 1, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1996.
- [84] P. J. STEPHENS, F. J. DELVIN, C. F. CHABALOWSKI, and M. J. FRISCH, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [85] J. P. PERDEW, M. ERNZERHOF, and K. BURKE, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [86] K. BURKE, M. ERNZERHOF, and J. P. PERDEW, *Chem. Phys. Lett.* **265**, 115 (1997).
- [87] T. VAN MOURICK and R. J. GDANITZ, *J. Chem. Phys.* **116**, 9620 (2002).
- [88] K. T. TANG and J. P. TOENNIES, *J. Chem. Phys.* **118**, 4976 (2003).
- [89] A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.* **119**, 2972 (2003).
- [90] A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.* **122**, 064101 (2005).
- [91] P. MORI-SÁNCHEZ, A. J. COHEN, and W. YANG, *J. Chem. Phys.* **124**, 091102 (2006).
- [92] A. D. BECKE and E. R. JOHNSON, *J. Chem. Phys.* **127**, 124108 (2007).

-
- [93] J. P. PERDEW, V. N. STAROVEROV, J. TAO, and G. E. SCUSERIA, *Phys. Rev. A* **78**, 052513 (2008).
- [94] A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.* **138**, 074109 (2013).
- [95] S. GRIMME, *J. Comput. Chem.* **25**, 1463 (2004).
- [96] S. GRIMME, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [97] S. GRIMME, J. ANTHONY, S. EHRLICH, and H. KRIEG, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [98] A. KARTON, A. TARNOPOLSKY, J. F. LAMÈRE, G. C. SCHATZ, and J. M. L. MARTIN, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12868 (2008).
- [99] A. TARNOPOLSKY, A. KARTON, R. SERTCHOOK, D. VUZMAN, and J. M. L. MARTIN, *J. Phys. Chem. A* **131**, 3 (2008).
- [100] J. C. SANCHO-GARCÍA and A. J. PÉREZ-JIMÉNEZ, *J. Chem. Phys.* **131**, 084108 (2009).
- [101] Y. ZHAO, B. J. LYNCH, and D. G. TRUHLAR, *J. Phys. Chem. A* **108**, 4786 (2004).
- [102] Y. ZHAO, B. J. LYNCH, and D. G. TRUHLAR, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 43 (2005).
- [103] T. LEININGER, H. STOLL, H. J. WERNER, and A. SAVIN, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).
- [104] R. POLLET, A. SAVIN, T. LEININGER, and H. STOLL, *J. Chem. Phys.* **116**, 1250 (2002).
- [105] J. G. ÁNGYÁN, *Phys. Rev. A* **78**, 022510 (2008).
- [106] O. KULLIE and T. SAUE, *Chem. Phys.* **395**, 54 (2012).
- [107] J. K. PEDERSEN, *Description of correlation and relativistic effects in calculations of molecular properties*, PhD thesis, Syddansk Universitet, Odense, Denmark, 2004.
- [108] E. FROMAGER, J. TOULOUSE, and H. J. A. JENSEN, *J. Chem. Phys.* **126**, 074111 (2007).
- [109] E. FROMAGER, F. RÉAL, P. WÅHLIN, U. WAHLGREN, and H. J. A. JENSEN, *J. Chem. Phys.* **131**, 054107 (2009).

- [110] E. FROMAGER, R. CIMIRAGLIA, and H. J. A. JENSEN, *Phys. Rev. A* **81**, 024502 (2010).
- [111] B. G. JANESKO, T. M. HENDERSON, and G. E. SCUSERIA, *J. Chem. Phys.* **130**, 081105 (2009).
- [112] J. TOULOUSE, I. C. GERBER, G. JANSEN, A. SAVIN, and J. G. ÁNGYÁN, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 096404 (2009).
- [113] J. TOULOUSE, W. ZHU, J. G. ÁNGYÁN, and A. SAVIN, *Phys. Rev. A* **82**, 032502 (2010).
- [114] J. HARRIS and R. O. JONES, *J. Phys. F* **4**, 1170 (1974).
- [115] O. GUNNARSSON and B. I. LUDQVIST, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [116] D. C. LANGRETH and J. P. PERDEW, *Phys. Rev. B* **15**, 2884 (1977).
- [117] J. HARRIS, *Phys. Rev. A* **29**, 1648 (1984).
- [118] A. D. BECKE, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [119] J. P. PERDEW, in *Electronic Structure of Solids '91*, edited by P. ZIESCHE and H. ESCHRIG, p. 11, Akademie Verlag, Berlin, Germany, 1991.
- [120] C. LEE, W. YANG, and R. G. PAAR, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [121] C. ADAMO and V. BARONE, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [122] J. P. PERDEW and Y. WANG, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [123] P. CORTONA, *J. Chem. Phys.* **136**, 086101 (2012).
- [124] A. D. BOESE and J. M. L. MARTIN, *J. Chem. Phys.* **121**, 3405 (2005).
- [125] T. W. KEAL and D. J. TOZER, *J. Chem. Phys.* **123**, 121103 (2005).
- [126] C. MØLLER and M. S. PLESSET, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [127] A. GÖRLING and M. LEVY, *Phys. Rev. B* **47**, 13105 (1993).
- [128] A. GÖRLING and M. LEVY, *Phys. Rev. A* **50**, 196 (1994).
- [129] S. IVANOV, S. HIRATA, I. GRABOWSKI, and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **118**, 461 (2003).
- [130] P. MORI-SÁNCHEZ, Q. WU, and W. YANG, *J. Chem. Phys.* **123**, 062204 (2005).
- [131] I. GRABOWSKI, S. HIRATA, S. IVANOV, and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **116**, 4415 (2002).

- [132] Q. WU and W. YANG, *J. Theor. Comp. Chem.* **2**, 627 (2003).
- [133] X. REN, A. TKATCHENKO, P. RINKE, and M. SCHEFFLER, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 153003 (2011).
- [134] K. SHARKAS, A. SAVIN, H. J. A. JENSEN, and J. TOULOUSE, *J. Chem. Phys.* **137**, 044104 (2012).
- [135] J. TOULOUSE, K. SHARKAS, E. BRÉMOND, and C. ADAMO, *J. Chem. Phys.* **135**, 101102 (2011).
- [136] R. J. BARTLETT, V. F. LOTRICH, and I. V. SCHWEIGERT, *J. Chem. Phys.* **123**, 062205 (2005).
- [137] W. KOHN, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 229 (1995).
- [138] J. HEYD, G. E. SCUSERIA, and M. ERNZERHOF, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [139] J. HEYD and G. E. SCUSERIA, *J. Chem. Phys.* **120**, 7274 (2004).
- [140] J. PERDEW, K. BURKE, and M. ERNZERHOF, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [141] W. YANG, *J. Chem. Phys.* **109**, 10107 (1998).
- [142] I. C. GERBER and J. G. ÁNGYÁN, *J. Chem. Phys.* **126**, 044103 (2007).
- [143] W. ZHU, J. TOULOUSE, A. SAVIN, and J. G. ÁNGYÁN, *J. Chem. Phys.* **132**, 244108 (2010).
- [144] M. D. STRØMSHEIM, N. KUMAR, S. CORIANI, E. SAGVOLDEN, A. M. TEALE, and T. HELGAKER, *J. Chem. Phys.* **135**, 194109 (2011).
- [145] J. TOULOUSE, A. SAVIN, and H. J. FLAD, *Int. J. Quantum Chem.* **100**, 1047 (2004).
- [146] J. TOULOUSE, F. COLONNA, and A. SAVIN, *J. Chem. Phys.* **122**, 014110 (2005).
- [147] E. GOLL, H. J. WERNER, H. STOLL, T. LEININGER, P. GORI-GIORGI, and A. SAVIN, *Chem. Phys.* **329**, 276 (2005).
- [148] E. GOLL, M. ERNST, F. MOEGLE-HOFACKER, and H. STOLL, *J. Chem. Phys.* **130**, 234112 (2009).
- [149] H. IIKURA, T. TSUNEDA, T. YANAI, and K. HIRAO, *J. Chem. Phys.* **2001**, 3540 (2001).
- [150] M. KAMIYA, T. TSUNEDA, and K. HIRAO, *J. Chem. Phys.* **117**, 6010 (2002).

- [151] A. SAVIN, F. COLONNA, and R. POLLET, *Int. J. Quantum Chem.* **93**, 166 (2003).
- [152] D. C. LANGRETH and J. P. PERDEW, *Solid State Commun.* **17**, 1425 (1975).
- [153] O. GUNNARSSON and B. I. LUDQVIST, *Phys. Rev. B* **15**, 6006 (1977).
- [154] J. TOULOUSE, F. COLONNA, and A. SAVIN, *Mol. Phys.* **103**, 2725 (2005).
- [155] R. POLLET, F. COLONNA, T. LEININGER, H. STOLL, H. J. WERNER, and A. SAVIN, *Int. J. Quantum Chem.* **91**, 84 (2003).
- [156] H. HELLMANN, *Einführung in die Quantenchemie*, Franz Deuticke, Leipzig, Germany, 1937.
- [157] R. P. FEYNMAN, *Phys. Rev.* **56**, 1939 (1939).
- [158] M. LEVY and J. P. PERDEW, *Phys. Rev. A* **32**, 2010 (1985).
- [159] M. LEVY and J. P. PERDEW, in *Single-Particle Density in Physics and Chemistry*, edited by N. H. MARCH and B. M. DEB, p. 54, Academic, New-York, USA, 1987.
- [160] W. YANG, in *Density Matrices and Density-Functionals*, edited by R. ERDAHL and V. H. SMITH, p. 499, Reidel, Dordrecht, Netherlands, 1987.
- [161] M. LEVY and J. P. PERDEW, *Phys. Rev. B* **48**, 11638 (1993).
- [162] Q. WU and W. YANG, *J. Chem. Phys.* **118**, 2498 (2003).
- [163] DALTON 2011, an *ab initio* molecular electronic structure program. See <http://daltonprogram.org/>, 2011.
- [164] E. FROMAGER and H. J. A. JENSEN, *J. Chem. Phys.* **135**, 034116 (2011).
- [165] E. D. HEDEGÅRD, F. HEIDEN, S. KNECHT, E. FROMAGER, and H. J. A. JENSEN, *to be submitted* (2013).
- [166] A. STOYANOVA, A. M. TEALE, J. TOULOUSE, T. HELGAKER, and E. FROMAGER, *to be submitted* (2013).
- [167] B. M. KRISHNA, *Quantum mechanical investigations of the dynamical and spectroscopic properties of compounds containing heavy elements, the CuNO case study*, PhD thesis, Université de Strasbourg, Strasbourg, France, 2012.
- [168] H. PARTRIDGE and D. W. SCHWENKE, *J. Chem. Phys.* **106**, 4618 (1997).
- [169] I. BUBUKINA, N. F. ZOBOV, O. POLYANSKY, S. V. SHIRIN, and S. YURCHENKO, *Opt. Spectrosc.* **110**, 160 (2011).

- [170] A. CSÁZÁR, E. MÁTYUS, T. SZIDAROVSKY, L. LODI, N. F. ZOBOV, S. V. SHIRIN, O. L. POLYANSKY, and J. TENNYSON, *J. Quant. Spec. Rad. Transfer* **111**, 1043 (2010).
- [171] O. L. POLYANSKY, P. JENSEN, and J. TENNYSON, *J. Chem. Phys.* **105**, 6490 (1996).
- [172] A. J. C. VARANDAS, A. I. VOVORIN, and P. J. S. B. CARIDADE, *J. Chem. Phys.* **108**, 7623 (1998).
- [173] M. J. O. DEEGAN and P. J. KNOWLES, *Chem. Phys. Lett.* **227**, 321 (1994).
- [174] H. J. WERNER and P. J. KNOWLES, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- [175] P. J. KNOWLES and H. J. WERNER, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988).
- [176] H. J. WERNER and P. J. KNOWLES, *Theor. Chim. Acta* **78**, 175 (1990).
- [177] T. H. DUNNING JR., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [178] R. A. KENDALL, T. H. DUNNING JR., and R. J. HARRISON, *J. Chem. Phys.* **90**, 6796 (1992).
- [179] E. ARUNAN, G. R. DESIRAJU, R. A. KLEIN, J. SADLEJ, S. SCHEINER, I. ALKORTA, D. C. CLARY, R. H. CRABTREE, J. J. DANNENBERG, P. HOBZA, H. G. KJÆGAARD, A. C. LEGON, B. MENNUCCI, and D. J. NESBITT, *Pure Appl. Chem.* **83**, 1637 (2011).
- [180] L. C. PAULING, *The Natur of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, USA, 1939.
- [181] T. S. MOORE and T. F. WINMILL, *J. Chem. Soc., Trans.* **101**, 1635 (1912).
- [182] A. D. BUCKINGHAM, J. E. DEL BENE, and S. A. C. MCDOWELL, *Chem. Phys. Lett.* **463**, 1 (2008).
- [183] X. G. WANG and T. CARRINGTON, *J. Chem. Phys.* **119**, 101 (2003).
- [184] O. VENDRELL, F. GATTI, and H. D. MEYER, *J. Chem. Phys.* **127**, 184303 (2007).
- [185] T. W. MARTIN and Z. S. DERWENDA, *Nat. Struct. Biol.* **6**, 403 (1999).
- [186] S. F. BOYS and F. BERNARDI, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [187] G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, volume II of *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand-Reinhold, New York, USA, 1950.

- [188] A. BANERJEE, N. ADAMS, J. SIMONS, and R. SHEPARD, *J. Phys. Chem.* **89**, 52 (1985).
- [189] E. B. WILSON, J. C. DECIUS, and P. C. CROSS, (1980).
- [190] E. R. COHEN, T. CVITAŠ, J. G. FREY, B. HOLMSTRÖM, K. KUCHITSU, R. MARQUARDT, I. MILLS, F. PAVESE, M. QUACK, J. STOHNER, H. L. STRASUSS, M. TAKAMI, and A. J. THOR, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, third edition*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2007.
- [191] G. A. WORTH, M. H. BECK, A. JÄCKLE, and H. D. MEYER, MCTDH, the MCTDH Package, version 8.4. See <http://mctdh.uni-hd.de/>, 2007.
- [192] R. MECKE, *Z. Electrochem.* **54**, 38 (1950).
- [193] I. SCHEK, J. JORTNER, and M. L. SAGE, *Chem. Phys. Lett.* **64**, 209 (1979).
- [194] A. AMREIN, H. R. DÜBAL, M. LEWERENZ, and M. QUACK, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 387 (1984).
- [195] G. R. DESIRAJU, P. S. HO, L. KLOO, A. C. LEGON, R. MARQUARDT, P. METRANGOLO, P. POLITZER, G. RESNATI, and K. RISSANEN, *Pure Appl. Chem.* **in press** (2013), DOI : 10.1351/PAC-REC-12-05-10.
- [196] P. G. WENTHOLD and R. R. SQUIRES, *J. Phys. Chem.* **99**, 2002 (1995).
- [197] G. C. PIMENTEL, *J. Chem. Phys.* **19**, 446 (1951).
- [198] J. E. DEL BENE and M. J. T. JORDAN, *Spectrochim. Acta A* **55**, 719 (1999).
- [199] V. ŠPIRKO, M. ŠINDELKA, R. N. SHIRSAT, and J. LESZCZYNSKI, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 595.
- [200] P. SEBALD, A. BARGHOLZ, R. OSWALD, C. STEIN, and P. BOTSCHWINA, *J. Phys. Chem. A* **in press** (2013), DOI : 10.1021/jp3123677.
- [201] J. ALMLÖF, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 49 (1972).
- [202] C. L. JANSSEN, W. D. ALLEN, H. F. SCHAEFER, and J. M. BOWMAN, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 352 (1986).
- [203] V. C. EPA, J. H. CHOI, M. KLOBUKOWSKI, and W. R. THORSON, *J. Chem. Phys.* **92**, 446 (1990).
- [204] V. C. EPA and W. R. THORSON, *J. Chem. Phys.* **92**, 473 (1990).
- [205] V. C. EPA and W. R. THORSON, *J. Chem. Phys.* **93**, 3773 (1990).

- [206] K. YAMASHITA, K. MOROKUMA, and C. LEFORESTIER, *J. Chem. Phys.* **99**, 8848 (1993).
- [207] S. HIRATA, K. YAGI, S. A. PERERA, S. YAMAZAKI, and K. HIRAO, *J. Chem. Phys.* **128**, 214305 (2008).
- [208] G. PÉREZ-HERNÁNDEZ, J. GONZÁLEZ-VÁZQUEZ, and L. GONZÁLEZ, *J. Phys. Chem. A* **116**, 11361 (2012).
- [209] V. ŠPIRKO, A. ČEJAN, and G. H. F. DIERCKSEN, *Chem. Phys.* **151**, 45 (1991).
- [210] T. O. NELSON and D. W. SETSER, *J. Phys. Chem.* **95**, 5374 (1991).
- [211] T. O. NELSON, D. W. SETSER, and J. J. QIN, *J. Phys. Chem.* **97**, 2585 (1994).
- [212] S. J. HARRIS, S. E. NOVICK, W. KLEMPERER, and W. E. FALCONER, *J. Chem. Phys.* **61**, 193 (1974).
- [213] K. HIGGINS, F. M. TAO, and W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.* **109**, 3048 (1998).
- [214] W. KLEMPERER, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **62**, 179 (1977).
- [215] S. PAKHIRA, M. DEBASISH, B. MONDAL, and A. K. DAS, *Struct. Chem.* **23**, 681 (2012).
- [216] H. D. MEYER, F. GATTI, and G. A. WORTH, *Multidimensional Quantum Dynamics : MCTDH Theory and Applications*, Wiley, Weinheim, Germany, 2009.



Yann CORNATON

EDSC
École Doctorale des
Sciences Chimiques

Étude quantique des liaisons fortes et faibles : Développement de fonctionnelles "doubles hybrides" et de surfaces de potentiel analytiques

Résumé

Les travaux réalisés au cours de cette thèse se décomposent en deux thèmes principaux, eux-même subdivisés en plusieurs projets.

D'une part, des travaux ont été menés concernant l'analyse et le développement de fonctionnelles "doubles hybrides". Une analyse des fonctionnelles "doubles hybrides" à séparation linéaire le long de la connexion adiabatique a été proposée. Une nouvelle fonctionnelle "double hybride" à séparation de portée basée sur une séparation alternative de l'énergie d'échange et de corrélation, RSDHf, a été développée.

D'autre part, des travaux quant au développement de surfaces d'énergie potentielle (SEP) analytiques ont été menés. Un nouveau potentiel analytique a été proposé pour la description de la SEP des systèmes triatomiques. La combinaison de ce potentiel avec un potentiel électrostatique a été utilisée pour la formulation de SEP analytiques et compactes pour de petits systèmes en interaction faible: $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$, HF_2^- , $\text{Ne}\cdots\text{CIF}$.

Mots-clés : Liaisons covalentes, Liaison Hydrogène, Dispersion, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), Connexion Adiabatique, Séparation de Portée, Surface d'Énergie Potentielle, Potentiel Global, Spectroscopie Vibrationnelle

Résumé en anglais

The work carried out during this thesis is split into two main themes, themselves subdivided in several projects.

On the one hand, work has concerned the analysis and the development of double hybrid functionals. An analysis of linearly-separated double hybrid functionals along the adiabatic connection has been proposed. A new range-separated double hybrid functional based on an alternative separation of the exchange-correlation energy, RSDHf, has been developed.

On the other hand, work related to the development of analytical potential energy surfaces (PES) has been led. A new analytical potential has been proposed for the description of the PES of triatomic systems. The combination of this potential with an electrostatic potential has been used for the formulation of compact analytical PES for small systems in weak interaction: $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$, HF_2^- , $\text{Ne}\cdots\text{CIF}$.

Keywords: Covalent Bonds, Hydrogen Bond, Dispersion, Density Functional Theory (DFT), Adiabatic Connection, Range Separation, Potential Energy Surface, Global Potential, Vibrational Spectroscopy