

Bastien Mussard

Mon travail de recherche consiste au développement de méthodes de calculs de la structure électronique de systèmes moléculaires, avec un intérêt particulier pour la prise en compte des **forces de dispersion de London** dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) dans le cadre de **théories à séparation de portée électronique** couplées à l'approximation de la phase aléatoire (**RPA**). J'ai plus récemment travaillé en Monte-Carlo quantique (**QMC**) et implémenté dans le programme **CHAMP**.

Post-doctorat

Institut des Sciences du Calcul et des Données et Laboratoire de Chimie Théorique
Université Pierre et Marie Curie, Paris, France
Contact : julien.toulouse@upmc.fr

Séjour (1 mois) au Laboratory of Atomic and Solid State Physics, Cornell University, Ithaca, USA.
Contact : CyrusUmrigar@cornell.edu

Doctorat en Chimie Théorique

Modélisations quantochimiques des forces de dispersion de London par la méthode des phases aléatoires (RPA) : développements méthodologiques, sous la direction de J. G. Ángyán, S. Lebègue
Laboratoire de Cristallographie, Résonnance Magnétique et Modélisation
Université de Lorraine, Nancy, France
Contact : janos.angyan@univ-lorraine.fr

Soutenance le 13 décembre 2013

Rapporteurs : Benoit Champagne (Université de Namur, Namur, Belgique), Andreas Savin (Université Pierre et Marie Curie, Paris, France)

Membres du jury : Xavier Assfeld (Université de Lorraine, Nancy, France), Georg Jansen (Universität Duisburg-Essen, Essen, Allemagne), Peter Reinhardt (Université Pierre et Marie Curie, Paris, France), Ágnes Szabados (Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, Hongrie), János Ángyán (Université de Lorraine, Nancy, France), Sébastien Lebègue (Université de Lorraine, Nancy, France)

Séjour (3 mois) au Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, Hongrie.
Contact : szalay@chem.elte.hu

Master de Chimie Analytique Physique et Théorique - cursus Théorique

École Normale Supérieure et Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

Stage : **Implémentation et test de fonctions d'onde Valence Bond pour des calculs**
(6 mois) **Monte-Carlo Quantique**, sous la supervision : B. Braida et J. Toulouse.
Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France
Contact : benoit.braida@upmc.fr ; julien.toulouse@upmc.fr

Stage : **Electrostatic Potential Derived Atomic Charges For Periodic Systems Using A**
(6 mois) **Modified Error Functional**, sous la supervision : T. Woo.
Centre for Catalysis Research and Innovation, University of Ottawa, Ottawa, Canada
Contact : twoo@uottawa.ca

Licence de Chimie

École Normale Supérieure et Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

Stage : **Étude par simulation Monte Carlo de l'intrusion d'eau dans des milieux confinés**
(2 mois) **hydrophobes**, sous la supervision : F. Cailliez.
Équipe Simulation Moléculaire, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Paris, France
Contact : fabien.cailliez@u-psud.fr

Compétences

- Unix/Linux, Bash, LaTeX
- F77/F90, Python, Mathematica, code parallèle
- Gestion de code, utilisation approfondie de GIT
- Utilisation de *cluster* de calcul
- Développements dans le code commercial MOLPRO
- Développements dans le code libre CHAMP
- Développements de codes personnels
- Interface entre codes

Enseignement et Vulgarisation

Moniteur à l'Université de Lorraine (2010 - 2013)

PACES (Première Année Commune aux Études de Santé) - Faculté de Médecine - 64h/an

Contact : virginie.pichon@univ-lorraine.fr

Stands de Chimie Quantique (2014 - 2015)

à la "Fête de la Science" de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.

Publications [[ResearcherID](#)] [[ORCID](#)] [[arXiv](#)] [[HAL](#)] [[GoogleScholar](#)] [[ResearchGate](#)] [[Academia](#)]

11. A. Buksztel, O. Franck, I. Grabowski, E. Luppi, **B. Mussard**, S. Smiga, J. Toulouse, *Self-consistent double-hybrid density-functional theory using the optimized-effective-potential method*. J. Chem. Phys. **145** 144102 (2016) [[doi](#)]
10. **B. Mussard**, J. Toulouse, *Fractional-charge and fractional-spin errors in range-separated density-functional theory*. Mol. Phys. **115** 161 (2017) [[doi](#)]
9. E. Coccia, **B. Mussard**, M. Labeye, J. Caillat, R. Taieb, J. Toulouse, E. Luppi, *Gaussian continuum basis functions for calculating high-harmonic generation spectra*. Int. J. Quantum Chem. **116** 1120 (2016) [[doi](#)]
8. **B. Mussard**, D. Rocca, G. Jansen, J.G. Ángyán, *Dielectric matrix formulation of correlation energies in the Random Phase Approximation (RPA) : inclusion of exchange effects*. J. Chem. Theory Comput. **12** 2191 (2016) [[doi](#)]
7. **B. Mussard**, J.G. Ángyán, *Local Random Phase Approximation with Projected Oscillator Orbitals*. Theo. Chem. Acc. **134** 1 (2015) [[doi1](#)]
et Chapter in Péter R. Surján : A Festschrift from Theoretical Chemistry Account 99 (2015) [[doi2](#)]
6. **B. Mussard**, P. Reinhardt, J.G. Ángyán, J. Toulouse, *Spin-unrestricted random-phase approximation with range separation : Benchmark on atomisation energies and energy barrier heights*. J. Chem. Phys. **142** 154123 (2015) [[doi](#)]
5. O. Franck, **B. Mussard**, E. Luppi, J. Toulouse *Basis convergence of range-separated density-functional theory*. J. Chem. Phys. **142** 074107 (2015) [[doi](#)]
4. **B. Mussard**, J.G. Ángyán *Relationships between charge density response functions, exchange holes and localized orbitals*. Comp. Theor. Chem. **1053** 44 (2015) [[doi](#)]
3. **B. Mussard**, P. Szalay, J.G. Ángyán, *Analytical Energy Gradients in Range-Separated Hybrid Density Functional Theory with Random Phase Approximation*. J. Chem. Theory Comput. **10** 1968 (2014) [[doi](#)]
2. E. Chermak, **B. Mussard**, J.G. Ángyán, P. Reinhardt, *Short-range DFT combined with long-range local RPA within a range-separated hybrid DFT framework.*, Chem. Phys. Lett. **552** 132 (2012) [[doi](#)]
1. C. Campaña, **B. Mussard**, T.K. Woo, *Electrostatic Potential Derived Atomic Charges for Periodic Systems Using a Modified Error Functional : REPEAT Charges.*, J. Chem. Theory Comput. **5** 2866 (2009) [[doi](#)]

- *Fractional-charge and Fractional-spin errors in Range-Separated Density-Functional Theory with Random Phase Approximation*. Réunion generale du GdR "REST", Roscoff, France, 2016
- *Random Phase Approximation with Fractional Charge and Fractional Spin*. Kick-off "MCFUNEX" meeting, Strasbourg, France, 2016
- *Range-Separated Random Phase Approximations*. Workshop "Advances in electronic structure theory", Paris, France, 2015
Réunion generale du GdR "CORREL", Marseille, France, 2015
- *MOLPRO : overview and challenges*. Meeting CECAM "Dévelop^t de codes de chimie théorique dans un env. HPC", Paris, France, 2015
- *Analytical Gradients of Random Phase Approximation correlation energies in a Range-Separated-Hybrid context : Theory and implementation*. Réunion generale du GdR "CORREL", Paris, France, 2013
- *Analytical Gradients for the Range-Separated Random Phase Approximation Correlation Energies Using a Lagrangian Framework*. 9ème "Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand-Est", Moussy, France, 2013
- *Random Phase Approximation step by step*. Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, Hongrie, 2012

Détails de mes activités de recherche

Implémentation dans le programme MOLPRO

Depuis Février 2014, je suis, entre autres, chargé de la gestion et du maintien au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université Pierre et Marie Curie du programme MOLPRO et notamment de la partie où l'équipe développe le code RPA. J'ai unifié différents développements pré-existants et amélioré la performance du code (gestion de mémoire, temps de transformation des intégrales bi-électroniques, *etc*). J'ai également implémenté tous les outils nécessaires aux projets en cours, tels que la généralisation aux systèmes à couches ouvertes et aux calculs à nombre d'occupation fractionnaire.

Évaluation de déterminant en Monte-Carlo quantique (travail en cours)

J'ai commencé à travailler sur l'évaluation efficace d'un grand nombre de déterminants en utilisant la formule de Sherman-Morrison-Woodbury, à la fois pour les pas de l'algorithme du Monte-Carlo quantique et pour l'optimisation de la fonction d'onde. Il s'agit ici d'une collaboration, au LCT, avec Cyrus Umrigar de l'Université de Cornell, et l'implémentation est faite dans le logiciel CHAMP.

Nombres d'occupation fractionnaires (voir [doi](#))

Pour mieux comprendre les propriétés de la RPA, une étude de calculs avec nombres d'occupation fractionnaire a été entamée. Ce type d'analyse permet d'estimer comment une méthode gère l'erreur dite de *self-interaction* à N -électrons, ou, plus précisément, l'erreur de délocalisation. Les premières implémentations dans MOLPRO donnent des premiers résultats qui permettent de comparer le comportement des différentes approximations RPA.

Spectre de génération d'harmonique élevée (voir [doi](#))

Nous avons exploré le calcul de spectre de génération d'harmonique élevée dans des atomes au moyen de fonctions de base Gaussiennes avec des approches de couplage dépendent du temps. Nous avons étudié l'efficacité de fonctions Gaussiennes proposées par Kaufmann *et al.* et spécifiquement construites pour décrire le continuum ; nous avons notamment analysé l'effet de l'augmentation du nombre cardinal des fonctions de bases, du nombre de fonctions de base diffuses, et du nombre de fonction de base du pseudo-continuum, pour différents paramètres de laser. Nos résultats montrent que cette dernière augmentation améliore notablement la description des états du proche continuum, et produit une correspondance satisfaisante avec des calculs sur grille.

Formalismes RPA (voir [doi](#))

J'ai travaillé sur les différents formalismes dans lesquels peuvent être dérivées les équations RPA. J'ai en

particulier exploré de manière systématique et inédite le formalisme dit “formalisme matrice diélectrique”. L’examen et la comparaison des différents formalismes RPA révèle une certaine unité et permet d’obtenir des informations cruciales sur la nature des approximations qui sont faites lors de dérivations qui sont *a priori* très différentes. J’ai implémenté ce formalisme matrice diélectrique et les diverses approximations qui peuvent y émerger dans le programme MOLPRO, notamment avec une nouvelle quadrature de Clenshaw-Curtis pour l’intégration en fréquence.

Orbitales locales (voir [doi])

L’utilisation d’orbitales locales est une des manières qui peuvent être utilisées pour réduire le coût d’un calcul RPA. J’ai étudié les orbitales virtuelles localisées que sont les “orbitales oscillantes projetées” (POO), une idée originale de Boys qui n’a pas été développée dans la littérature. Les équations de base concernant les POO ont été dérivées pendant ma thèse, incluant des développements multipolaires des intégrales bi-électroniques dans la base des POO ; il a également pu être montré que les éléments de matrice du moment dipolaire entre une orbitale occupée localisée et une orbitale virtuelle localisée de type POO se réduisent au recouvrement entre deux POO. Ce résultat non trivial simplifie largement les équations RPA que l’on peut écrire dans la base des POO.

Généralisation aux couches ouvertes (voir [doi])

Dans le but d’élargir le champ d’application de nos méthodes RPA, les dérivations de la plupart des formalismes ont été généralisées aux systèmes à couches ouvertes et ceci a été implémenté dans le programme MOLPRO. Des tests sur des *datasets* d’énergies d’atomisation (AE49) et de barrières de réaction (BH24) ont pu montrer l’excellente performance d’une version de RPA appelée “SO2” lorsqu’elle est utilisée dans le cadre de théorie à séparation de portée électronique. Cette variante était par ailleurs déjà connue pour ses bonnes performances sur le *dataset* S22, mais ce type de généralisation et d’extension du champ d’application permet de mieux cerner les causes des qualités relatives des différentes versions de RPA.

Convergence en base de gaussiennes (voir [doi])

Parmi les avantages de l’utilisation de théories à séparation de portée électronique on trouve le fait que les méthodes dites à fonction d’onde n’y ont plus à traiter la coalescence électron-électron et il est donc attendu que la convergence des calculs avec la taille des bases de gaussiennes soit nettement meilleure. Lors d’une étude inédite de la convergence de calculs en séparation de portée, on a pu montrer, d’une part, la convergence exponentielle de la qualité de l’expansion dite “partial-wave” de la fonction d’onde longue-portée au niveau de la coalescence électron-électron avec le moment angulaire maximal de l’expansion et, d’autre part, la convergence également exponentielle de l’erreur faite sur l’énergie totale RSH+MP2 avec le nombre cardinal des bases de Dunning. Ceci nous a permis de proposer une méthode d’extrapolation de l’énergie totale pour des calculs à séparation de portée.

Espace direct (voir [doi])

Un autre axe d’étude consiste à travailler sur des fonctions telles que la fonction de réponse, que l’on rencontre lors des dérivations des équations RPA, en considérant explicitement leurs dépendances aux variables de l’espace réel. Au cours de ma thèse j’ai créé des outils qui permettent de calculer ces fonctions sur des grilles parallélépipédiques de l’espace réel ou sur des grilles irrégulières de type “DFT”. À terme on peut imaginer générer ces grilles de manière à mieux échantillonner l’espace *entre* les atomes.

Gradients de l’énergie de corrélation RPA (voir [doi])

J’ai dérivé les équations permettant de calculer les gradients analytiques des énergies de corrélation RPA dans le contexte de la séparation de portée. Le formalisme développé pour l’occasion, qui fait usage de la technique du lagrangien, permet une dérivation tout-en-un des termes courte- et longue-portée qui émergent dans les expressions du gradient. Ces termes montrent un parallèle très intéressant. Les équations sont implémentées dans le programme MOLPRO, ce qui permet à présent de faire des optimisations de géométries aux niveaux RSH+RPA, ou d’obtenir des dipôles calculés aux niveaux RSH+RPA.

Excitations sélectionnées avec des orbitales localisées (voir [doi])

En travaillant avec des orbitales localisées, on a pu montrer que les contributions de la corrélation longue-portée à la DFT avec séparation de portée peuvent être calculées avec un effort computationnel réduit. En effet, l’approximation “dispersion seule” du dimer permet de recouvrer l’énergie d’interaction du dimère (ceci permet d’éviter le calcul des monomères “counterpoise-corrected”).