

Bastien Mussard

Mon travail de recherche consiste au développement en structure électronique de systèmes moléculaires. Il y a deux aspects fondamentaux à mon travail. D'une part mon approche est analytique et théorique et consiste à développer de nouvelles méthodes et approximations. D'autre part, une partie intégrante de mon travail est technique et concerne l'implémentation de ces développements dans des programmes de chimie quantique largement utilisés.

Ma recherche se sépare en trois axes principaux qui sont intimement liés :

- Je me suis concentré sur les **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**.
- Je travaille actuellement à l'implémentation efficace de **théories multi-référence**, notamment en utilisant la méthode **semistochastic heat-bath configuration interaction (SHCI)** et la **théorie de la perturbation (MRPT)** en vue d'applications à des systèmes d'intérêt en biologie et en conversion/stockage d'énergie.

Informations d'un seul coup d'oeil

Éducation : Master à l'École Normale Supérieure, Paris, France
Doctorat à l'Université de Lorraine, Nancy, France
Post-doc à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, France
Post-doc à l'University of Colorado at Boulder, CO, U.S.A.

14 publications, 8 premier auteur



Compétences

- Unix/Linux, Bash, LaTeX
- F77/F90, C/C++, Python, Mathematica
- Codes parallèles
- Gestion de code, utilisation approfondie de GIT
- Utilisation de *cluster* de calcul

Softwares contributions

- Code commercial Molpro [[lien](#)]
- Code libre CHAMP [[lien](#)]
- Code libre Dice [[lien](#)]
- Développements de codes personnels
- Interface entre codes

Contact

Groupe de Sandeep Sharma
University of Colorado at Boulder, CO, U.S.A.
+1 303 492 7030
bastien.mussard@colorado.edu

<https://mussard.github.io/>
+1 303 517 7801

Collaborateurs principaux

- Julien Toulouse [[lien](#)]
- János G. Ángyán [[lien](#)]
- Cyrus J. Umrigar [[lien](#)]
- Sandeep Sharma [[lien](#)]

Post-doctorat (Employeur actuel)

Groupe de Sandeep Sharma
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Colorado at Boulder, CO, U.S.A.
Contact : sandeep.sharma@colorado.edu

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, U.S.A.
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 Monte-Carlo Quantique**, sous la supervision : B. Braida et J. Toulouse.
(6 mois) 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 Modified Error Functional**, sous la supervision : T. Woo.
(6 mois) 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 hydrophobes**, sous la supervision : F. Cailliez.
(2 mois) Équipe Simulation Moléculaire, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Paris, France
Contact : fabien.cailliez@u-psud.fr



14. **B. Mussard**, S. Sharma *One-step treatment of spin-orbit coupling and electron correlation in large active spaces* J. Chem. Theory Comput. (soumis) [[arxiv](#)]
13. J. E. T. Smith, **B. Mussard**, A. A. Holmes, S. Sharma, *Cheap and near exact CASSCF with large active spaces* J. Chem. Theory Comput. (2017) **Editors' Choice for 2017** [[doi](#)]
12. **B. Mussard**, E. Coccia, R. Assaraf, M. Otten, C.J. Umrigar, J. Toulouse, *Time-Dependent Linear-Response Variational Monte Carlo*. Adv. Quantum Chem. (2017) [[doi](#)]
11. **B. Mussard**, J. Toulouse, *Fractional-charge and fractional-spin errors in range-separated density-functional theory*. Mol. Phys. *115* 161 (2017) [[doi](#)]
10. S. Śmiga, O. Franck, **B. Mussard**, A. Buksztel, I. Grabowski, E. Luppi, J. Toulouse, *Self-consistent double-hybrid density-functional theory using the optimized-effective-potential method*. J. Chem. Phys. *145* 144102 (2016) [[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](#)]

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.

- **Time-dependent linear-response variational Monte Carlo.**
Stochastic Methods in Electronic Structure Theory, Telluride, Colorado, 2017
- **Multireference Perturbation Theory using extended active space wavefunctions.**
XLIII Congrès des Chimistes Théoriciens d'Expression Latine, Paris, France, 2017
- **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.**
(Séminaire) Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, Hongrie, 2012

Détails de mes activités de recherche

Méthodes multiréférence (see [arxiv] and [arxiv])

Je suis impliqué dans un nombre de développements de nouvelles fonctionnalités pour les algorithmes récemment introduits que sont le "heat-bath configuration interaction" (HCI) et son extension semistochastique. Il a été établi que ces algorithmes peuvent avec succès sélectionner les déterminants les plus importants de l'espace de Hilbert, ce qui permet d'effectuer des calculs avec de très grands espaces actifs. Une méthode de champ auto-cohérent, appelée HCISCF, a été conçue et nous avons pu montrer que la convergence de SHCI est considérablement améliorée lorsque l'on utilise les orbitales optimisées. Nous avons aussi étendu les algorithmes pour inclure les effets relativistes traités sur un pied d'égalité avec la corrélation électronique.

Implémentation dans le programme MOLPRO

De 2014 à 2016, j'ai été chargé de la gestion et du maintien du programme MOLPRO au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université Pierre et Marie Curie 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, 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.

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 résultats qui permettent de comparer les 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 dépendant 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 utilisées pour réduire le coût d'un calcul. 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 ; j'ai également montré que les éléments de matrice du moment dipolaire entre une orbitale occupée localisée et une orbitale virtuelle localisée POO se réduisent au recouvrement entre deux POO. Ce résultat non trivial simplifie largement les équations RPA écrites 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 performance 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, il est attendu que la convergence des calculs avec la taille des base de gaussiennes soit nettement accélérée puisque la fonction d'onde longue-portée est libérée du traitement de la coalescence électron-électron. En effet, 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 faire 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 [\[doi\]](#))

J'ai travaillé sur la fonction de réponse (rencontré en RPA) en considérant explicitement les 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.