

# La corrélation électronique. Une approche qualitative.

Cours DEA 2003–2004.  
Partie I.

**Andreas Savin**

*Laboratoire de Chimie Théorique  
CNRS, Université Paris VI  
Couloir 22–23  
premier étage  
Tél. 01 4427 6196  
savin@lct.jussieu.fr*

## ■ La corrélation électronique

### ■ Définition

L'erreur en restricted Hartree–Fock, RHF

### ■ L'énergie de corrélation

#### ■ Définition

L'énergie de corrélation,  $E_c$  est la différence entre l'énergie exacte (non–relativiste),  $E$ , et l'énergie obtenue en restricted Hartree–Fock,  $E_{\text{HF}}$

$$E_c = E - E_{\text{HF}} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \Phi_{\text{HF}} | H | \Phi_{\text{HF}} \rangle \quad (1)$$

En raison du caractère variationnel de  $E_{\text{HF}}$

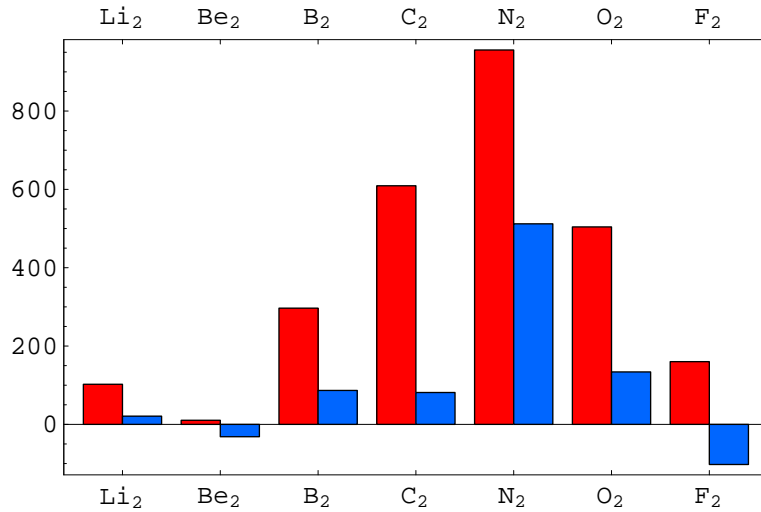
$$E_c \leq 0 \quad (2)$$

#### ■ Ordre de grandeur

$$E_c \approx -(N - 1) \text{ eV} \quad (3)$$

## ■ Exemples de la contribution de l'énergie de corrélation aux énergies de dissociation

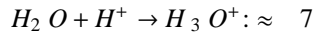
En bleu,  $D_e$  en RHF, en rouge  $D_e$  "exacte", en kJ/mol



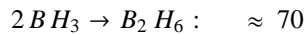
Erreur en RHF, en kJ/mol, par type de réaction:

– rupture de liaison:  $H_2 O \rightarrow H O + H$ :  $\approx 130$

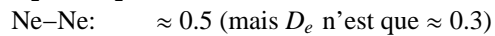
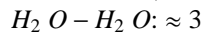
– nombre de paires d'électrons constant:



– situation intermédiaire:



– énergies d'interaction faibles (liaison d'hydrogène, van der Waals)

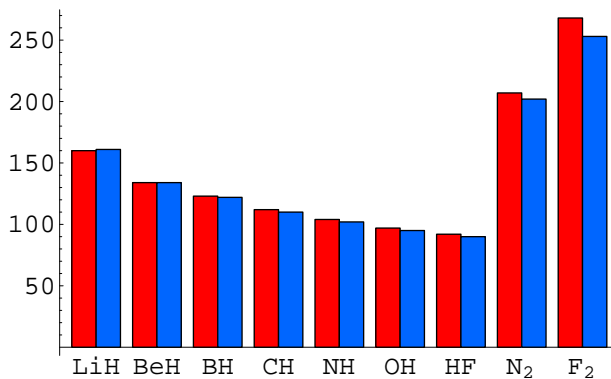


## ■ L'effet de la corrélation sur les distances entre atomes

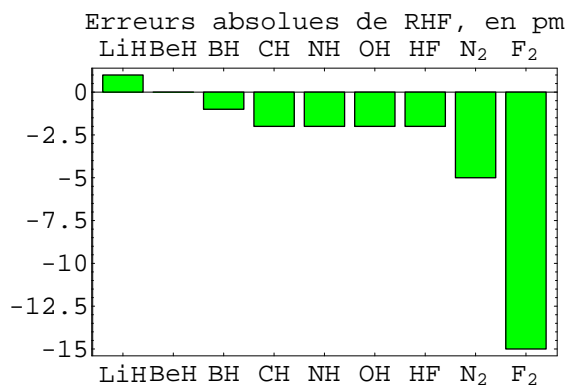
Les surfaces de potentiel RHF et exactes n'ont pas le minima au même endroit: La corrélation a un effet sur les structures des molécules.

## ■ Exemples de la contribution de la corrélation aux distances de liaison

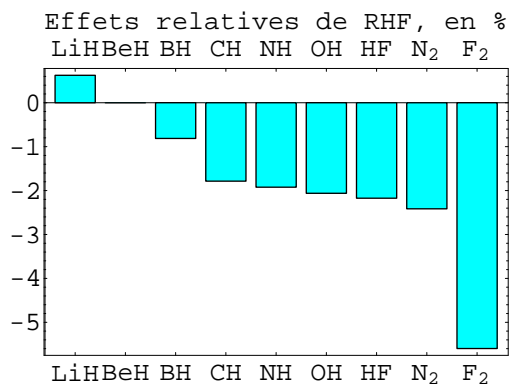
Distances entres atomes: bleu (RHF), rouge (exactes)



$R_e$ : erreurs absolues, en pm



$R_e$ : erreurs relatives, en %



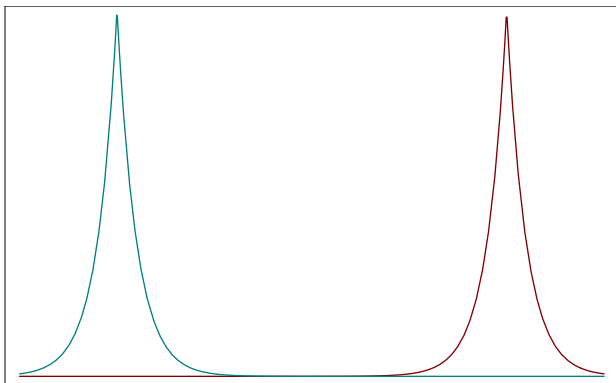
## ■ La molécule d'hydrogène, distance entre noyaux infinie

$|R_A - R_B| \rightarrow \infty$ : atomes séparés

### ■ Orbitales et fonctions d'onde

#### ■ $\chi_A(r)$ , $\chi_B(r)$ : orbitales atomiques

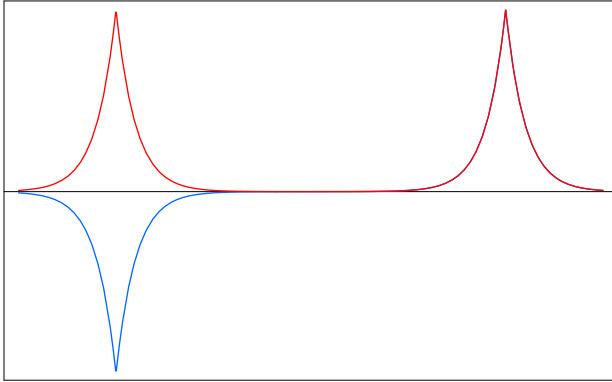
$$\chi_A(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|r-R_A|} \quad (4)$$



■  $\varphi_g(r)$ ,  $\varphi_u(r)$ : orbitales moléculaires

$$\varphi_g(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_A(r) + \chi_B(r)] \quad (5)$$

$$\varphi_u(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_A(r) - \chi_B(r)] \quad (6)$$



■  $\Phi_0(r_1, r_2)$ : la fonction Hartree–Fock de l'état fondamental

$$\begin{aligned} \Phi_0(r_1, r_2) = \\ \varphi_g(r_1) \varphi_g(r_2) = \frac{1}{2}[\chi_A(r_1) \chi_B(r_2) + \chi_B(r_1) \chi_A(r_2) + \chi_A(r_1) \chi_A(r_2) + \chi_B(r_1) \chi_B(r_2)] \end{aligned} \quad (7)$$

$\Phi_1(r_1, r_2)$ : une autre fonction, construite de manière analogue

$$\begin{aligned} \Phi_1(r_1, r_2) = \\ \varphi_u(r_1) \varphi_u(r_2) = \frac{1}{2}[-\chi_A(r_1) \chi_B(r_2) - \chi_B(r_1) \chi_A(r_2) + \chi_A(r_1) \chi_A(r_2) + \chi_B(r_1) \chi_B(r_2)] \end{aligned} \quad (8)$$

■  $\Psi(r_1, r_2)$ : la "vraie" fonction

$$\Psi(r_1, r_2) = c_0 \Phi_0(r_1, r_2) + c_1 \Phi_1(r_1, r_2) \quad (9)$$

Avec  $c_0 = 1/\sqrt{2}$  et  $c_1 = -1/\sqrt{2}$ :

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_A(r_1) \chi_B(r_2) + \chi_B(r_1) \chi_A(r_2)] \quad (10)$$

On a éliminés les contributions "ioniques".

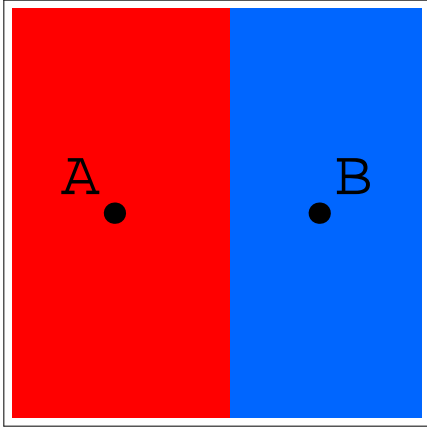
Pourquoi pas  $\Phi$  avec  $\varphi_g \varphi_u$ ?

■ Analyse des fonctions d'onde

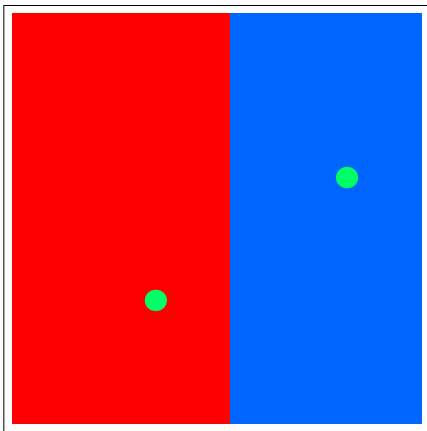
Pourquoi  $\Psi$  est la "vraie" fonction d'onde et pas  $\Phi$

■ Probabilité de trouver un électron seul dans une région de l'espace

On divise l'espace en deux régions, gauche et droite:



La probabilité de trouver un seul electron à gauche (et un seul à droite)



est donnée par

$$\frac{\int_{\Omega_A} d^3 r_1 \int_{\Omega_B} d^3 r_2 |\Psi(r_1, r_2)|^2 + \int_{\Omega_A} d^3 r_2 \int_{\Omega_B} d^3 r_1 |\Psi(r_1, r_2)|^2}{2 \int_{\Omega_A} d^3 r_1 \int_{\Omega_B} d^3 r_2 |\Psi(r_1, r_2)|^2} = \quad (11)$$

( $\Omega_A$  est la région gauche,  $\Omega_B$  est la région droite).

### ■ Résultat RHF et résultat exact

En tenant compte de:

$$\chi_A \approx 0 \text{ dans la région B,} \quad (12)$$

$$\chi_B \approx 0 \text{ dans la région A,} \quad (13)$$

on obtient pour la probabilité de trouver un électron dans la région de gauche, et un autre dans celle de droite :

$$2 \int_{\Omega_A} d^3 r_1 \int_{\Omega_B} d^3 r_2 |\Psi(r_1, r_2)|^2 = 2 \frac{1}{2} \int_{\Omega_A} d^3 r_1 |\chi_A(r_1)|^2 \int_{\Omega_B} d^3 r_2 |\chi_B(r_2)|^2 = 1 \quad (14)$$

Si on utilise à la place de  $\Psi$ , la fonction HF,  $\Phi_0$ , on obtient

$$2 \int_{\Omega_A} d^3 r_1 \int_{\Omega_B} d^3 r_2 |\Phi_0(r_1, r_2)|^2 = 1/2 \quad (15)$$

En RHF, la probabilité de trouver 2 électrons sur le même atome d'hydrogène est non-nulle. En réalité, elle est nulle.

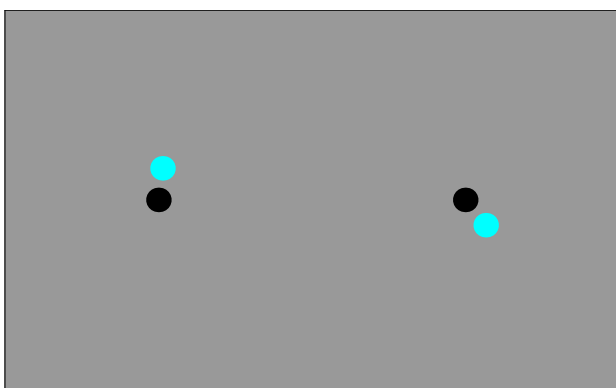
## ■ Conclusion

La corrélation réduit la probabilité de trouver les électrons ensemble.

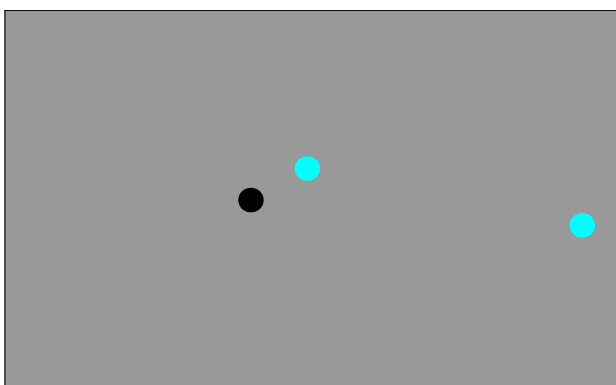
## ■ Généralisation: comment les électrons s'évitent

### ■ Types de corrélation

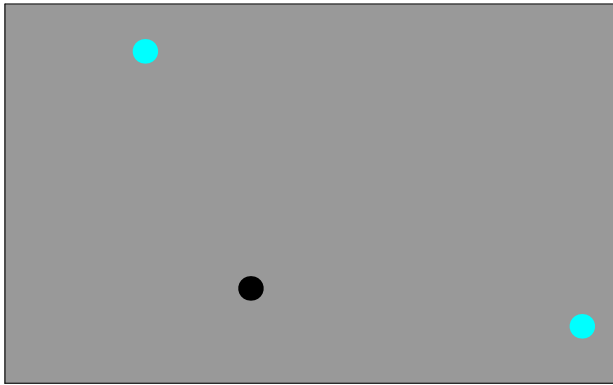
Corrélation gauche-droite



Corrélation radiale ("in-out")

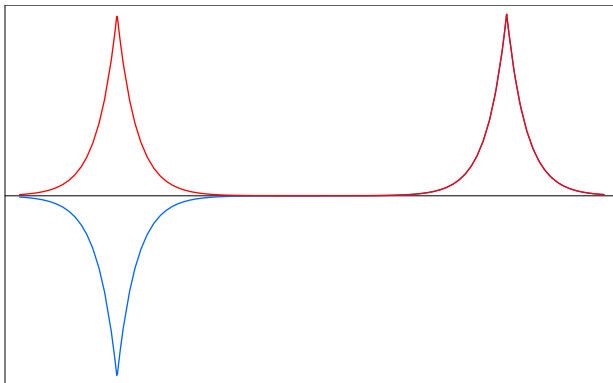


Corrélation angulaire



■ La construction des fonctions d'onde  $\Psi = \sum c_I \Phi_I$ . L'espace orbitalaire

Pour  $H_2$ , à grande distance,  $\Psi = c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi_1$ ,  $\Phi_0$  est construit avec  $\varphi_g$  (rouge),  $\Phi_1$  avec  $\varphi_u$  (bleu).

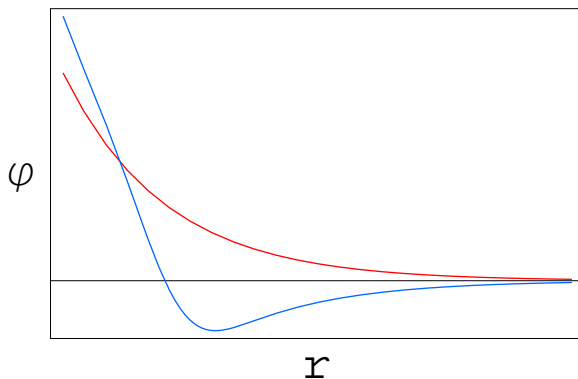


$$|\varphi_u|^2 \approx |\varphi_g|^2 \quad (16)$$

$$\varphi_u \approx -\varphi_g, \text{ à gauche} \quad (17)$$

$$\varphi_u \approx \varphi_g, \text{ à droite} \quad (18)$$

En d'autres cas, on définit les régions autrement, mais on garde le principe d'ajouter des  $\varphi_j$  qui ont comme surfaces nodales les limites des régions. Par exemple, au lieu des régions gauche/droite, on considère des régions intérieures/extérieures ("in/out").



■ La construction des fonctions d'onde  $\Psi = \sum c_I \Phi_I$ . Les coefficients  $c_I$ .

■ Exemple:  $c_0 = \cos\alpha$ ,  $c_1 = \sin\alpha$ .

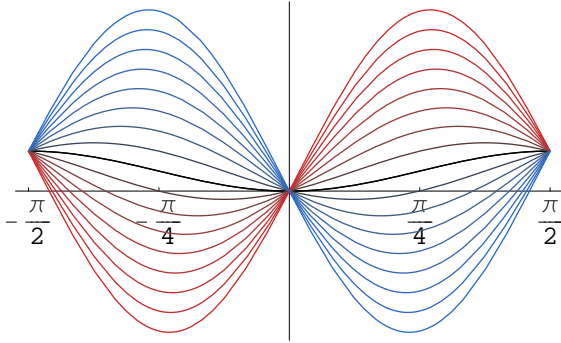
$$\Psi = \Phi_0 \cos\alpha + \Phi_1 \sin\alpha \quad (19)$$

$$E = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \cos^2 \alpha + \langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle \sin^2 \alpha + \langle \Phi_0 | H | \Phi_1 \rangle 2 \sin\alpha \cos\alpha \quad (20)$$

ou

$$E - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = (\langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle) \sin^2 \alpha + \langle \Phi_0 | H | \Phi_1 \rangle 2 \sin\alpha \cos\alpha \quad (21)$$

$$f[\alpha] = \sin^2(\alpha) + x \sin(2\alpha); \quad x > 0, x=0, x < 0$$

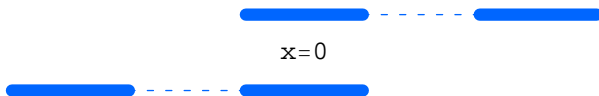


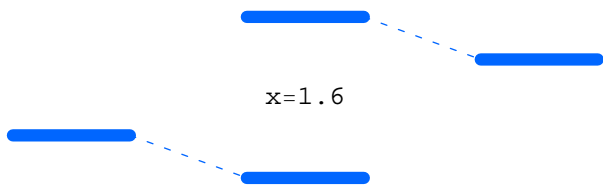
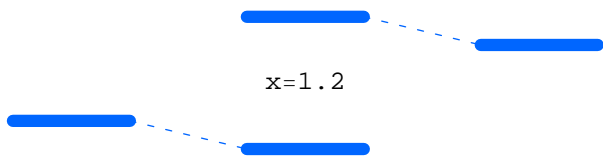
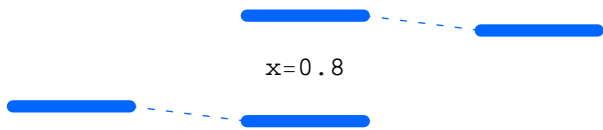
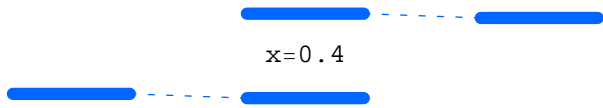
Pour minimiser  $E$ , ou  $E_c$

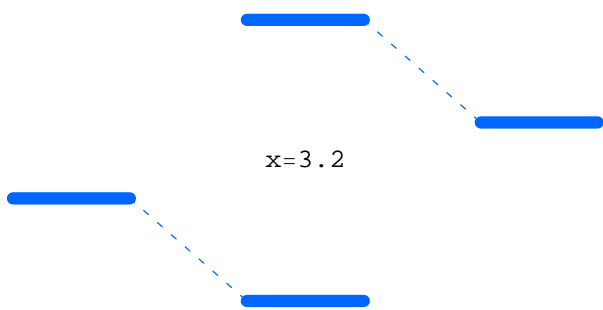
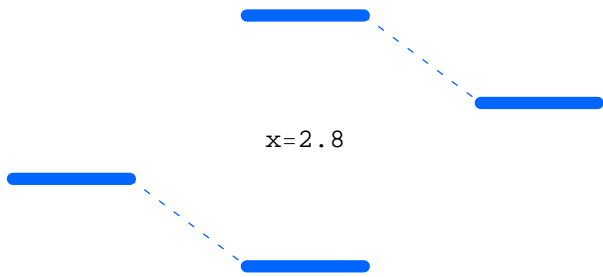
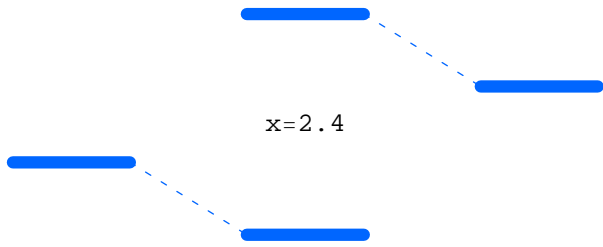
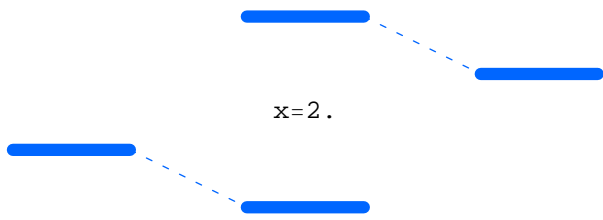
$$\tan 2\alpha = -2 \langle \Phi_0 | H | \Phi_1 \rangle / (\langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle) \quad (22)$$

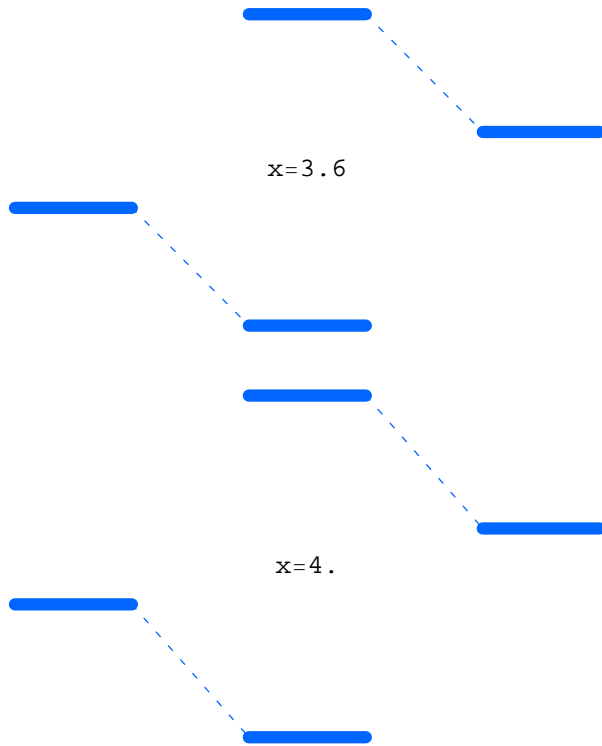
(avec  $-\pi/4 \leq \alpha \leq \pi/4$ )

```
Table[Join[Graphics[{Thickness[0.02], Hue[0.6], Line[#]}] & /@
  {{{0, -1}, {1, -1}}, {{2, -1 + Sin[ArcTan[-x] / 2]^2 + x Sin[ArcTan[-x]]},
  {3, -1 + Sin[ArcTan[-x] / 2]^2 + x Sin[ArcTan[-x]]}},
  {{2, 1 - Sin[ArcTan[x] / 2]^2 + x Sin[ArcTan[x]]},
  {3, 1 - Sin[ArcTan[x] / 2]^2 + x Sin[ArcTan[x]]}}, {{4, 1}, {5, 1}}},
  (Graphics[{Dashing[{0.01, 0.02}], Hue[0.6], Line[#]}] & /@
  {{{1, -1}, {2, -1 + Sin[ArcTan[-x] / 2]^2 + x Sin[ArcTan[-x]]}},
  {{3, 1 - Sin[ArcTan[x] / 2]^2 + x Sin[ArcTan[x]]}, {4, 1}}}) //
  Show[Graphics[{Text["x=" <> ToString[x], {2.5, 0}]}], #, PlotRange -> {-5, 5}] &, {x,
  0, 4, .4}];
```









En partant de RHF,

$$\langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \geq 0 \quad (23)$$

Pour la molécule d'hydrogène, à grande distance entre noyaux,

$$\langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \rightarrow 0 \quad (24)$$

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_1 \rangle \propto [(\chi_A \chi_A | \chi_A \chi_A) + (\chi_B \chi_B | \chi_B \chi_B)] \geq 0 \quad (25)$$

$$\alpha \rightarrow -\pi/4 \quad (26)$$

$$c_0 \rightarrow 1/\sqrt{2}, c_1 \rightarrow -1/\sqrt{2} \quad (27)$$

### ■ Conclusions à partir de l'exemple

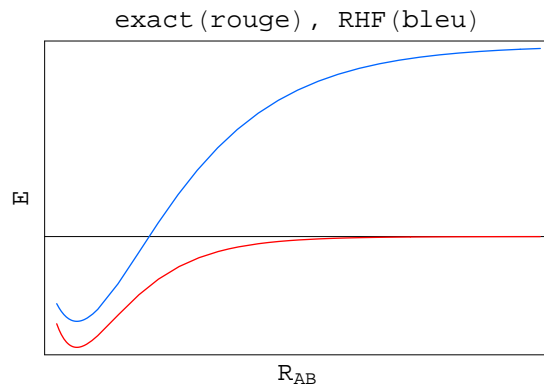
Le couplage entre les états  $\Phi_0$  et  $\Phi_1$  se fait par l'intermédiaire de  $1/r_{12}$ .

L'effet de corrélation est amplifié si  $\langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \rightarrow 0$  (les poids de  $\Phi_0$  et  $\Phi_1$  deviennent égaux).

### ■ Conséquences pratiques

Les effets de corrélations sont importants si des  $\varphi_a \notin \Phi_0$ , peuvent remplacer des  $\varphi_i \in \Phi_0$  de façon que  $\Delta E \approx 0$  (quasi-dégénérescence).

Ceci arrive couramment quand une liaison est cassée:



La corrélation qu'on peut décrire en tenant compte des états quasi-dégénérés est souvent appelée "statique" (sinon elle est "dynamique"). La corrélation statique se corrige facilement (peu d'états quasi-dégénérés), pas la corrélation dynamique.

# La corrélation électronique. Une approche quantitative.

Cours DEA 2003–2004.  
Partie II.

**Andreas Savin**

*Laboratoire de Chimie Théorique  
CNRS, Université Paris VI  
Couloir 22–23  
premier étage  
Tél. 01 4427 6196  
savin@lct.jussieu.fr*

## ■ Objectif

Résolution de l'équation de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (28)$$

- pour électrons (approximation Born–Oppenheimer)
- théorie non–relativiste

## ■ Particules (fictives) indépendentes

$$H = \sum_{p=1,N} h(p) \quad (29)$$

$\Psi = \Phi$ , déterminant de Slater, construit à partir de spin–orbitales  $\phi_i$ , solutions de

$$h\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (30)$$

Commentaire:

- Origine du déterminant de Slater: l'antisymétrie

## ■ Particules en interaction (électrons)

### ■ L'opérateur hamiltonien

$$H = \sum_{p=1,N} h(p) + \sum_{p<q} 1/r_{pq} \quad (31)$$

### ■ La fonction d'onde, $\Psi$

$$\Psi = \sum_I c_I \Phi_I \quad (32)$$

Origine de la somme: développement en une base de fonctions antisymétriques

- En théorie:
  - somme infinie
  - les  $\Phi_I$  forment une base
  - le choix des  $\phi_i$  formant les  $\Phi_I$  est arbitraire
  - les  $c_I$  sont à déterminer
- En pratique:
  - somme finie
  - choix de  $\Phi_I$  est important
  - choix des  $\phi_i$  formant les  $\Phi_I$  peut jouer un rôle (exemple: 1 déterminant  $\rightarrow$  HF)
  - les  $c_I$  restent à être déterminés

Démonstration: voir A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, paragraphe 2.2.7

## $\Psi$ pour 2 électrons

### ■ $\Psi = \sum c_I \Phi_I$ : un problème d'algèbre

Seulement des coefficients doivent être déterminés.

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \sum_I c_I \Phi_I | H | \sum_J c_J \Phi_J \rangle = \sum_{I,J} c_I c_J \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle \quad (33)$$

$\langle \Phi_I | O | \Phi_J \rangle$  peuvent être exprimés en fonction d'intégrales sur les (spin)orbitales, cf., par exemple, voir A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, chapitre 2.3. Pour  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ ,

- si  $O = 1$ ,  $\langle \Phi_I | O | \Phi_J \rangle \neq 0$ , seulement si  $I = J$
- si  $O = \sum_i o(i)$ ,  $\langle \Phi_I | O | \Phi_J \rangle \neq 0$ , seulement si  $I = J$ , ou si  $I$  diffère de  $J$  par une seule spinorbitale
- si  $O = \sum_{i < j} o(i, j)$ ,  $\langle \Phi_I | O | \Phi_J \rangle \neq 0$ , seulement si  $I = J$ , si  $I$  diffère de  $J$  par une ou deux spinorbitales

Les orbitales sont elles-mêmes décrites dans des bases:  $\langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle = H_{IJ}$  nombres connus; les coefficients  $c_I$  à déterminer.

### ■ Configurations et les opérateurs qui commutent avec $H$

A part l'opérateur d'antisymétrisation, d'autres opérateurs commutent avec  $H$ , par exemple  $S_z$ , ou  $S^2$ .

$\Psi$  est donc une combinaison linéaire des fonctions propres de ces opérateurs, ayant une valeur propre donnée, par exemple ayant une valeur donnée de  $M_S$ , ou  $S(S+1)$ .

Les déterminants de Slater sont des fonctions propres de  $S_z$ . Il ne faut retenir dans  $\sum_I c_I \Phi_I$  que les  $\Phi_I$  ayant la valeur propre  $M_S$ .

Les déterminants de Slater ne sont pas toujours des fonctions propres de  $S^2$ . En général, ce sont des combinaisons linéaires de déterminants. Il ne faut retenir dans  $\sum_I c_I \Phi_I$  que ces combinaisons linéaires.

*Configuration*: combinaison linéaire de déterminants, fonction propre des opérateurs qui commutent avec  $H$ . (Le plus souvent, ce sont  $S_z$  et  $S^2$ .)

Il est (en général) plus économique d'utiliser le développement de  $\Psi$  en configurations qu'en déterminants.

## ■ Appendice

### ■ Exemple: $\Psi$ pour 2 électrons

On va démontrer d'abord que, la forme générale du développement d'une fonction de 2 *particules* est:

$$\Psi(1, 2) = \sum_{i,j} c_{ij} \phi_i(1) \phi_j(2) \quad (34)$$

Pour la position 1 fixée,

$$\Psi(1, 2) = \sum_j c_j \phi_j(2) \quad (35)$$

Pour chaque position, une autre valeur de  $c_j$ ;  $c_j = c_j(1)$ .

$$c_j(1) = \sum_i \tilde{c}_i \phi_i(1) \quad (36)$$

$\tilde{c}_i$  différent pour chaque  $j$ ;  $\tilde{c}_i = c_{ij}$ .

D'où suit

$$\Psi(1, 2) = \sum_{i,j} c_{ij} \phi_i(1) \phi_j(2) \quad (37)$$

On va démontrer maintenant que la forme générale du développement d'une fonction de 2 *électrons* (fermions) est:

$$\Psi(1, 2) = \sum_{i<j} c_{ij} [\phi_i(1) \phi_j(2) - \phi_j(1) \phi_i(2)] \quad (38)$$

Fermions  $\Rightarrow$  antisymétrie de  $\Psi$  (le principe de Pauli):

$$\Psi(2, 1) = -\Psi(1, 2) \quad (39)$$

La substitution de

$$\Psi(1, 2) = \sum_{i,j} c_{ij} \phi_i(1) \phi_j(2); \quad (40)$$

$$\Psi(2, 1) = \sum_{i,j} c_{ij} \phi_i(2) \phi_j(1) = \sum_{j,i} c_{ji} \phi_j(2) \phi_i(1) = \sum_{j,i} c_{ji} \phi_i(1) \phi_j(2) \quad (41)$$

donne

$$0 = \Psi(1,2) + \Psi(2,1) = \sum_{i,j} c_{ij} \phi_i(1) \phi_j(2) + c_{ji} \phi_i(1) \phi_j(2) = \sum_{i,j} (c_{ij} + c_{ji}) \phi_i(1) \phi_j(2) \quad (42)$$

ou

$$\begin{cases} (c_{ij} + c_{ji}) = 0, \text{ ou } c_{ij} = -c_{ji} \\ (c_{ii} = 0) \end{cases} \quad (43)$$

Donc,

$$\Psi(1, 2) = \sum_{i,j} c_{ij} \phi_i(1) \phi_j(2) = \sum_{i<j} c_{ij} [\phi_i(1) \phi_j(2) - \phi_j(1) \phi_i(2)] \quad (44)$$

Pour obtenir la forme finale, on reconnaît qu'à une constante de normalisation près,  $[\phi_i(1) \phi_j(2) - \phi_j(1) \phi_i(2)]$  est un déterminant de Slater:

$$\Phi_{ij}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(1) \phi_j(2) - \phi_j(1) \phi_i(2)] \quad (45)$$

En utilisant un indice unique  $I = \{i, j\}$ ,  $\Phi_I = \Phi_{ij}$ ;  $c_I = c_{ij} \sqrt{2}$ :

$$\Psi(1, 2) = \sum_I c_I \Phi_I(1, 2) \quad (46)$$

Cas particulier:

un seul  $\Phi_I$  (une seule paire  $\phi_i \phi_j$ ), le cas des particules indépendentes.

### ■ Fonctions propres des opérateurs qui commutent

Si un opérateur  $A$  commute avec  $H$ ,  $[H, A] = 0$ ,  $H\Psi$  est une combinaison linéaire de des fonctions propres de  $A$ , ayant une valeur propre  $a$  donnée.

Démonstration:

$$H A \Psi = A H \Psi = E A \Psi.$$

Si  $\Psi$  est non-dégénéré, il n'y a qu'une seule fonction propre de  $H$  et  $A \Psi$  ne peut être que proportionnel à  $\Psi$ . Autrement dit,  $\Psi$  est une fonction propre de  $A$ .

Si  $\Psi$  est dégénéré,  $H \Psi_i = E \Psi_i$  ( $i = 1, \dots, g$ ), et  $A \Psi_i = \sum_{j=1, g} a_{ji} \Psi_j$ . On peut toujours choisir une combinaison linéaire des  $\Psi_i$  dégénérés pour obtenir un autre jeu de fonctions propres,  $\sum_{k=1, g} c_{ki} \Psi_k$ . On peut toujours choisir les coefficients  $c_{ki}$  de façon que les  $\sum_{k=1, g} c_{ki} \Psi_k$  soient des fonctions propres de  $A$ :

$$A \sum_{k=1, g} c_{ki} \Psi_k = \sum_{j,k=1, g} c_{ki} a_{jk} \Psi_k = a_i \sum_{j=1, g} c_{ji} \Psi_j,$$

avec  $\sum_k a_{jk} c_{ki} = a_i \sum_j c_{ji}$  (en diagonalisant la matrice avec éléments  $a_{ji}$ ).

# La corrélation électronique. Méthodes.

Cours DEA 2003–2004.  
Partie III.

**Andreas Savin**

Laboratoire de Chimie Théorique  
CNRS, Université Paris VI  
Couloir 22–23  
premier étage  
Tél. 01 4427 6196  
savin@lct.jussieu.fr

## ■ Introduction

### ■ Développement de $\Psi$ en déterminants de Slater

### ■ Méthodes variationnelles: CI (configuration interaction; IC: *interaction des configurations*)

En partant de

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{I,J} c_I c_J \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle \quad (47)$$

on optimise les  $c_I$  sous la contrainte  $\langle \Psi | \Psi \rangle - 1 = 0$  ( $\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{I,J} c_I c_J \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \sum_{I,J} c_I c_J \delta_{IJ} = \sum_I c_I^2$ )

$$\frac{\partial}{\partial c_I} [\langle \Psi | H | \Psi \rangle - E(\langle \Psi | \Psi \rangle - 1)] = 0 \Rightarrow \sum_J (\langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle - E \delta_{IJ}) c_J = 0 \quad (48)$$

$E$  entre comme multiplicateur de Lagrange, mais a une signification physique pour les solutions:  
 $\sum_I c_I \sum_J (\langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle - E \delta_{IJ}) c_J = 0 \Rightarrow E = \sum_{I,J} c_I c_J \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$

$$H C = C E \quad (49)$$

Il s'agit d'un problème de valeurs et vecteurs propres d'une matrice (diagonalisation), qui a des solutions  $E_K$ ,

$$C_K = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \end{pmatrix}_K ; \text{ ou } \Psi_K = (\Phi_1 \ \Phi_2 \ \dots) \cdot C_K, \text{ avec } K = 1, 2, \dots$$

Cette méthode peut être utilisée pour n'importe quel choix de l'ensemble des  $\Phi_I$  et d'orbitales qui entrent dans la construction des  $\Phi_I$ .

*Cas particulier: "full CI (IC complet)"*

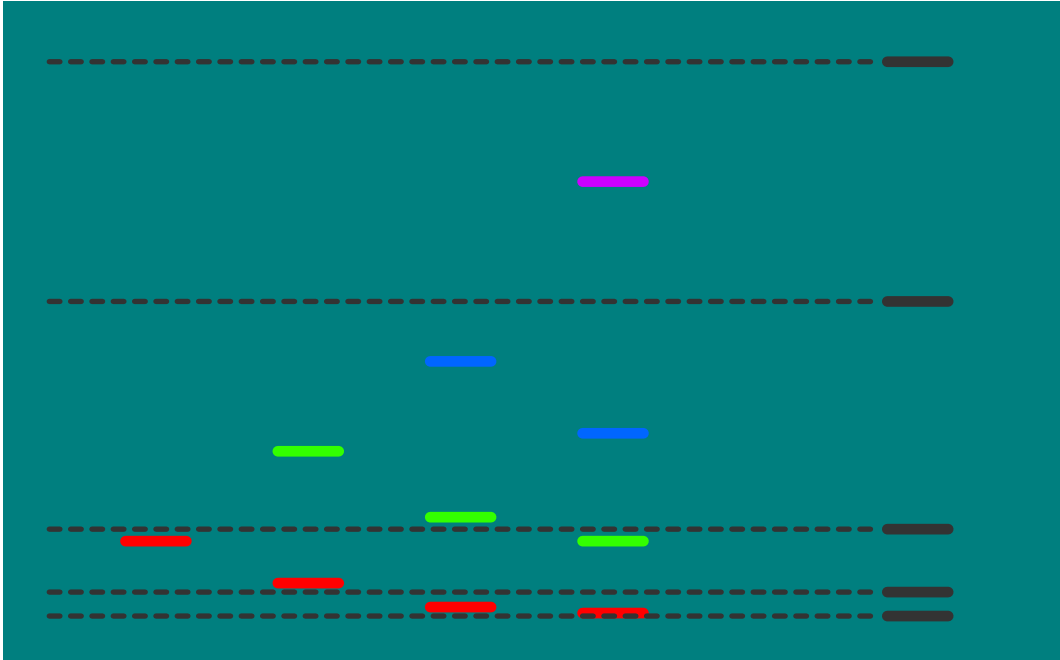
pour un espace orbitalaire donné, on utilise tous les déterminants qui peuvent être générés à partir de cet espace. Les limites des ordinateurs sont vite atteintes. Sert pour valider les approximations, nécessaires en pratique.

*Cas habituel:*

restriction à certains déterminants, construits à partir des orbitales Hartree–Fock, le plus souvent aux excitations "simples et doubles"

Caractère variationnel pour toutes les solutions  $\langle \Psi_K | H | \Psi_K \rangle = E_K \geq K^{\text{ème}}$  valeur propre de  $H$ .

La figure montre de façon schématique l'effet de l'agrandissement de la base, de 1 fonction, vers 4 fonctions, sur les valeurs propres du CI (le première en rouge, la deuxième en vert, la troisième en bleu, la quatrième en violet), en comparaison avec les valeurs propres de  $H$ , en noir:



Exemple: CI pour 2 électrons et 2 déterminants

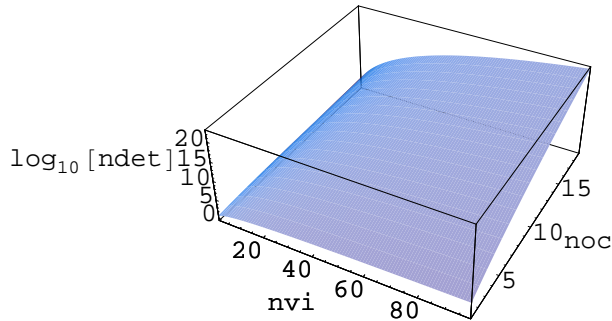
■  $\sum c_I \Phi_I$ : nécessité des approximations

Exemple démontrant la croissance du nombre de déterminants avec la taille du système:

noc: nombre d'orbitales occupées en HF

nvi: nombre d'orbitales virtuelles

$$\Phi_0 + \sum_{i,a} \dots + \sum_{i<j,a<b} \dots + \sum_{i<j<k,a<b<c} \dots + \dots \Rightarrow 1 + \text{noc} \cdot \text{nvi} + \text{noc}(\text{noc} - 1)/2 \cdot \text{nvi}(\text{nvi} - 1)/2 + \dots$$



Reduction du nombre des variables par une sélection des déterminants (en plus des limitations dues à la base orbitale):

- gel du "coeur"
- sélection du degré d'excitation

■ **Méthodes variationnelles: MCSCF (multi configuration SCF, MCHF; SCF multi-configurationnel)**

On cherche le minimum de  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  comme fonction des  $c_I$  et des  $\phi_i$  (coefficients du développement en base mono-électronique).

■ **La méthode "des moments": CC (coupled clusters)**

On multiplie l'équation de Schrödinger

$$H \sum_I c_I \Phi_I = E \sum_I c_I \Phi_I \tag{50}$$

par les  $\Phi_J$ , et on intègre:

$$\sum_I \langle \Phi_J | H | \Phi_I \rangle c_I = E c_J \tag{51}$$

Le système d'équations présente une similitude avec celui du CI, (48).

Supposons qu'on utilise l'équation (51) pour  $J = 0, \dots, M$ . On introduit des simplifications pour tous les  $c_{I>M}$  ( $=0$ , ou en les exprimant en fonction des autres). Ceci donne  $M + 2$  inconnues (les  $M + 1$   $c_I$ , et  $E$ ), et  $M + 2$  équations: (51) donne  $M + 1$ , et la condition de normalisation, une.

Exemples:

CC pour 2 électrons et 2 déterminants

Linear CC pour 2 électrons et 2 déterminants

■ **Méthodes perturbatives: MPn (Møller-Plesset d'ordre n, par exemple MP2)**

Hamiltonien non-perturbé; l'opérateur de Fock

$$F \Phi_I = (\sum_{i \in I} \varepsilon_i) \Phi_I \tag{52}$$

$\Phi_I$ : les déterminants de Slater construits à partir des orbitales Hartree–Fock, occupées ou virtuelles;  
 $\varepsilon_i$ : les valeurs propres des équations mono–électroniques (en Hartree–Fock)

*Perturbation*:  $H - F =$  l'interaction entre les électrons( – l'interaction "moyenne"), qui est la source des effets de corrélation.

La série de perturbation, Rayleigh–Schrödinger, se construit comme d'habitude. Les formules sont simples, et relativement rapides à calculer, pour  $E^{(2)}$

Exemple: MP2 pour 2 électrons et 2 déterminants

## ■ Exemple d'autres méthodes qui décrivent des effets de corrélation

### ■ Méthodes variationnelles: Monte Carlo variationnel

On choisit une forme pour  $\Psi$ , dépendant de plusieurs paramètres, par exemple:  
 $(c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi_1 + \dots) \prod_{i < j} f(r_{ij}; p_1, p_2, \dots)$ , où  $f$  est une fonction de la distance entre les électrons, et  $c_0, c_1, \dots, p_1, p_2, \dots$  sont des paramètres.

On attaque directement, par de méthodes numériques (Monte Carlo), le calcul multi–dimensionnel de  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ , en cherchant le minimum selon  $c_0, c_1, \dots; p_1, p_2, \dots$

Avantage: la flexibilité de la fonction d'onde.

### ■ DFT

Dans cette classe de méthodes, on ne travaille qu'avec un seul  $\Phi$ , mais on décrit des effets de corrélation.

## ■ Commentaires

### ■ Classification des $\Phi$ selon le niveau d'excitation. Notations.

$\Phi_0$ : le plus souvent =  $\Phi_{HF} = | \dots \phi_i \dots \phi_j \dots |$   
 $\Phi_i^a$ : excitation simple  $| \dots \phi_a \dots \phi_j \dots |$   
 $\Phi_{ij}^{ab}$ : excitation double  $| \dots \phi_a \dots \phi_b \dots |$   
 aussi des excitations triples, quadruples, etc.:  
 $\Psi = c_0 \Phi_0 + \Phi_S + \Phi_D + \dots$   
 avec  $\Phi_S = \sum_{i,a} c_i^a \Phi_i^a, \Phi_D = \sum_{i < j, a < b} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$ , etc.

$\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = E_{HF}$ ,  
 $\langle \Phi_0 | H | \Phi_S \rangle = 0$ , **théorème de Brillouin**, si  $\Phi_0 = \Phi_{HF}$   
 $\langle \Phi_0 | H | \Phi_T \rangle = 0$ , etc.

$$H = \begin{pmatrix} E_{HF} & 0 & \langle \Phi_0 | H | \Phi_D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle \Phi_S | H | \Phi_S \rangle & \langle \Phi_S | H | \Phi_D \rangle & \langle \Phi_S | H | \Phi_T \rangle & 0 & \dots \\ \langle \Phi_D | H | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_D | H | \Phi_S \rangle & \langle \Phi_D | H | \Phi_D \rangle & \langle \Phi_D | H | \Phi_T \rangle & \langle \Phi_D | H | \Phi_Q \rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Seulement  $c_0, \Phi_0, \Phi_D$  sont nécessaires pour obtenir  $E_c$  : en multipliant l'équation de Schrödinger avec  $\Phi_0^*$ , et en intégrant:

$$\int \Phi_0^* H \Psi = \int \Phi_0^* H (c_0 \Phi_0 + \Phi_S + \Phi_D + \dots) = c_0 E_{HF} + \langle \Phi_0 | H | \Phi_D \rangle =$$

$$\int \Phi_0^* E \Psi = E \int \Phi_0^* (c_0 \Phi_0 + \Phi_S + \Phi_D + \dots) = E c_0$$

$$E_c = E - E_{\text{HF}} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_D \rangle / c_0$$

Remarques:

On utilise souvent la normalisation  $c_0 = 1$ .

En PT,  $\Phi_D$  entre automatiquement dans la correction de  $\Phi_0$  au premier ordre (pour le traitement de la corrélation, la perturbation est essentiellement l'interaction entre les électrons). Ceci peut donner un critère de sélection pour les  $\Phi_I$  dans d'autres méthodes.

Les equations CC deviennent:

$$\int \Phi_0^* H \Psi = \int \Phi_0^* H (c_0 \Phi_0 + \Phi_S + \Phi_D + \dots) = c_0 E_{\text{HF}} + \langle \Phi_0 | H | \Phi_D \rangle =$$

$$\int \Phi_0^* E \Psi = E \int \Phi_0^* (c_0 \Phi_0 + \dots) = E c_0$$

$$\int \Phi_{ij}^{ab*} H \Psi = \int \Phi_{ij}^{ab*} H (c_0 \Phi_0 + \Phi_S + \Phi_D + \Phi_T + \Phi_Q + \dots) = \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_0 \rangle +$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_S \rangle + \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_D \rangle + \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_T \rangle + \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_Q \rangle =$$

$$\int \Phi_{ij}^{ab*} E \Psi = E \int \Phi_{ij}^{ab*} (c_0 \Phi_0 + \Phi_S + \Phi_D + \dots) = E c_{ij}^{ab}$$

... ..

Le calcul de  $c_{ij}^{ab}$  demande la connaissance de  $\Phi_T$  et  $\Phi_Q$ . Pour connaître les coefficients des déterminants avec des excitations triples, quadruples, etc., on produit des nouvelles equations. Pour briser cette chaîne, on découple les equations, en approximant les coefficients des excitations multiples par des produits de coefficients d'excitations plus basses. Par exemple, en CCSD, on exprime  $c_{ijkl}^{abcd}$  par des produits de  $c_{ij}^{ab} c_{kl}^{cd}$ ,  $c_{ij}^{ad} c_{kl}^{cb}$ , ... : les equations pour déterminer les  $c_{ij}^{ab}$  ne contiennent donc plus d'inconnues.

## ■ Nomenclature

CISD, CCSD (CI/CC with single and double excitations): CI/CC où tous les  $\Phi_I$  pris en considération sont produits par des excitations simples et doubles à partir de  $\Phi_0$ :  $\Phi_i^a$ ,  $\Phi_j^{ab}$ . *C'est la méthode utilisée d'habitude. Souvent confondue avec "CI/CC".*

CASSCF, complete active space SCF: MCSCF avec  $\Phi_I$  générés dans un espace donné des  $\phi_i$ , l'espace actif)

MR...: (multi-référence...): MR-CI, MR-CC, ...  $\Phi_0$  est construit à partir de plusieurs déterminants de Slater (la référence n'est pas  $\Phi_{\text{HF}}$ , mais, par exemple une fonction MCSCF).

Méthodes proches du CC (par les règles pour obtenir les  $c_I$ ):

CEPA (coupled electron pair approximation),

CPF (coupled pair functional),

IEPA (independent electron pair approximation), ...

..PT (perturbation theory, *théorie des perturbations*)

(RSPT: Rayleigh-Schrödinger PT; BWPT: Brillouin-Wigner PT; MBPT: many-body PT)

CASPT2: CASSCF suivi de PT2

## ■ Deux critères pour juger les approximations

La position de  $E$  par rapport à l'énergie exacte:

Pour les méthodes variationnelles:  $E \geq E_{\text{exacte}}$  ( $E$  est une "borne supérieure").

Cette relation se perd pour les différences d'énergies (comme  $D_e$ ).

L'extensivité:  $E(A+B+\dots) = E(A) + E(B) + \dots$

Cette propriété exacte n'est pas toujours garantie par les approximations.

Observation:

Dans la littérature en langue anglaise, on fait la distinction entre "extensivity" et "size-consistency".

J'ai utilisé le terme "extensivité" dans le sens de "size-consistency".

Est-ce que ces critères sont toujours satisfaits?

	CI(SD)	MCSCF	CC	MP2
borne sup.	oui <sup>1</sup>	oui <sup>1</sup>	non <sup>2</sup>	non <sup>2</sup>
extensivité	non <sup>3</sup>	oui / non <sup>4</sup>	oui <sup>5</sup>	oui <sup>5</sup>

<sup>1</sup> par le principe variationnel

<sup>2</sup> violation peut devenir grave pour les "ruptures de liaison" (cf. dénominateurs d'énergie)

<sup>3</sup> critère de sélection (degré d'excitation) différent pour AB ou A+B

<sup>4</sup> en fonction du choix de l'espace

<sup>5</sup> si c'est le cas pour le système de référence.

## ■ Propriétés

Les propriétés se calculent avec  $\langle \hat{O} \rangle$ .

Pour le calcul des propriétés, on peut utiliser dans toutes les méthodes permettant le calcul de l'énergie, le théorème de Hellmann-Feynman:

$$H \rightarrow H + \lambda \hat{O}$$
$$\partial E / \partial \lambda = \langle \hat{O} \rangle$$

Remarques:

Le théorème de Hellmann-Feynman n'est pas toujours satisfait. Les deux résultats,  $\partial E / \partial \lambda$  et  $\langle \hat{O} \rangle$  ne sont donc pas toujours les mêmes. Souvent, on recommande l'utilisation de  $\partial E / \partial \lambda$ .

Les excitations simples peuvent jouer un rôle important dans le calcul des propriétés.

## ■ Appendices

### ■ Les valeurs propres du CI produisent des bornes, qui s'améliorent avec l'agrandissement de la base

Décomposition des équations  $HC = CE$  en blocs:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$$

$c_B$ : de la 2ème équation dans la première, donne une équation pour l'énergie:

$$f(E) = E$$

$$\text{où } f(E) = H_{AA} + H_{AB}(E - H_{BB})^{-1} H_{BA}.$$

On cherche les solutions de l'équation,  $E$ .

Simplification: supposons que

1) la matrice  $H_{BB}$  soit diagonale (elle a été diagonalisée dans la base B):  $(H_{BB})_{IJ} = E_I \delta_{IJ}$ ;

2)  $A$  ne correspond qu'à un seul élément (une nouvelle fonction de base ajoutée).

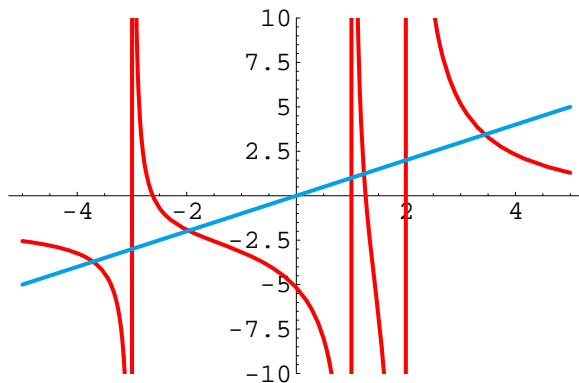
$f(E) = H_{AA} + \sum_{I(\neq A)} |H_{AI}|^2 / (E - E_I)$  a des pôles pour  $E = E_I$ , et

$f(E) \rightarrow H_{AA} \pm 1/|E| \sum_{I(\neq A)} |H_{AI}|^2$ , pour  $E \rightarrow \pm \infty$ .

Les solutions (= les valeurs propres de la matrice complète  $H$ ) sont données par les point d'intersection de la droite  $y = E$  avec la fonction  $f(E)$ .

Considérons, par exemple,  $H_{AI}^2 = 1, 2, 5$ ;  $E_I = -3, 1, 2$

En bleu,  $y = E$ , en rouge  $f(E)$ , avec des pôles pour  $E = -3, 1$ , et  $2$ .



Les croisements ont lieu pour  $E =$

$$\{-3.70961, -1.96677, 1.23447, 3.4419\}$$

Si  $E_{I,M}$  sont les valeurs propres de la matrice de dimension  $M$ :

$$E_{I,M+1} \leq E_{I,M} \leq E_{I+1,M+1}$$

Les nouvelles valeurs propres encadrent les anciennes.

M=1

—

M=2

—

—

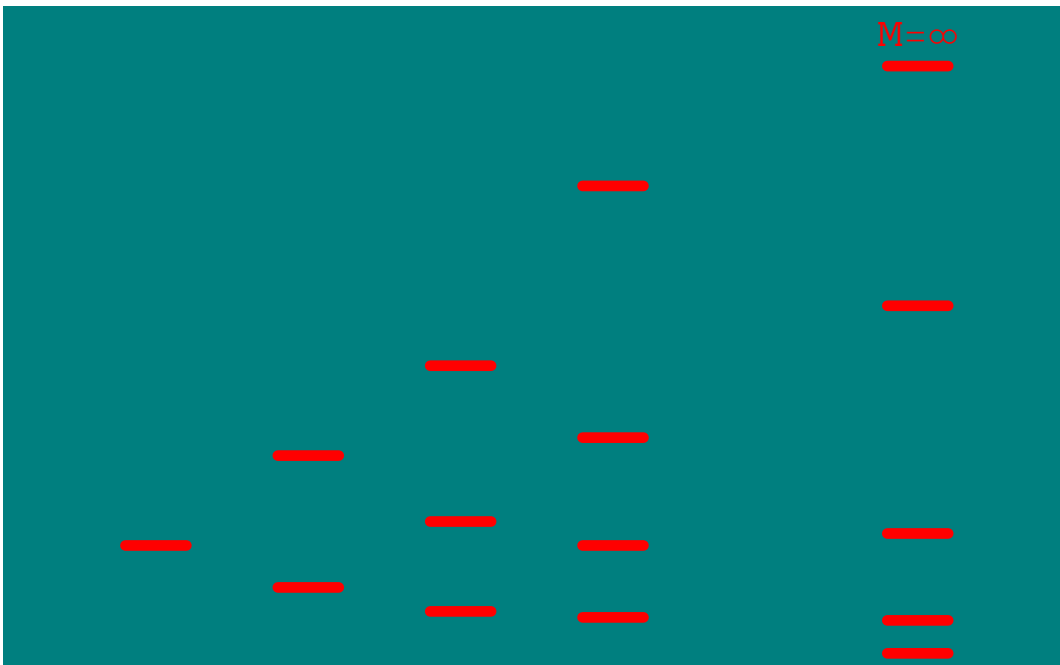
—

M=3



M=4





Pour un  $K$  donné, toutes les valeurs propres descendent avec  $M$ .  
 A la limite  $M \rightarrow \infty$  on obtient le spectre de  $H$ .

Conclusion:  $E_{l,M} \geq E_{l,\infty}$

Observations:

$E_{l,M}$  n'est pas nécessairement  $< E_{l+1,\infty}$

Les différences d'énergies ne changent pas nécessairement de façon systématique.

## ■ Diagonalisation

Les équations  $\sum_{j=1,M} (h_{kj} - \varepsilon \delta_{kj}) c_j = 0$ ;  $k = 1, \dots, M$ , ont, à part les solutions triviales  $\{(c_1, c_2, \dots, c_M) = 0, \varepsilon - \text{arbitraire}\}$ ,  $M$  solutions nommées vecteurs  $(c_{1i}, c_{2i}, \dots, c_{Mi})$  et valeurs propres,  $\varepsilon_i$ ,  $i = 1, \dots, M$ , données par  $\det(h - \varepsilon 1) = 0$ . Les vecteurs propres sont déterminés à une constante de normalisation près, et peuvent toujours être considérés comme orthogonaux:  $\sum_k c_{ki} c_{kj} = \delta_{ij}$ .

Une autre façon de voir ces solutions.  $h_{kj} = \langle \chi_k | h | \chi_j \rangle$ . En multipliant à gauche avec  $c_{kl}$ , et en sommant sur les  $k$ :  $\sum_{j,k=1,M} c_{kl} (h_{kj} - \varepsilon_i \delta_{kj}) c_j = 0$ , ou  $\sum_{k,j=1,M} c_{kl} h_{kj} c_j = \varepsilon_i \delta_{li}$ , on voit que dans la base des  $\chi_i' = \sum_k c_{ki} \chi_k$ , la matrice  $h$ , avec éléments  $h_{li}' = \langle \chi_l' | h | \chi_i' \rangle$  devient diagonale:  $\langle \chi_l' | h | \chi_i' \rangle = \langle \sum_k c_{kl} \chi_k | h | \sum_k c_{ki} \chi_k \rangle = \varepsilon_i \delta_{li}$ . Trouver les solutions  $\sum_{j=1,M} (h_{kj} - \varepsilon \delta_{kj}) c_j = 0$  revient donc à "diagonaliser" la matrice  $h$ .

Si on ajoute à la matrice  $h$  la matrice unité,  $\mathbb{E}$ , multipliée par une constante,  $\kappa$ , les valeurs propres se déplacent par  $\kappa$ , mais les vecteurs propres ne changent pas:

$\sum_{j,k=1,M} c_{kl}' (h_{kj} + \kappa \delta_{kj} - \varepsilon_i' \delta_{kj}) c_j = 0$  est équivalent à  $\sum_{j,k=1,M} c_{kl}' (h_{kj} - (\varepsilon_i' - \kappa) \delta_{kj}) c_j = 0$ . Avec les changements des variables  $\varepsilon_i' - \kappa \rightarrow \varepsilon_i$ ,  $c_{ji}' \rightarrow c_{ji}$ , on obtient les équations précédentes.

En particulier, pour le CI,

$$E = \min \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle = \min \langle \sum_{c_l} \Phi_l | H | \sum_{c_l} \Phi_l \rangle / \langle \sum_{c_l} \Phi_l | \sum_{c_l} \Phi_l \rangle$$

$$\partial \langle \sum_{c_l} \Phi_l | H | \sum_{c_l} \Phi_l \rangle / \langle \sum_{c_l} \Phi_l | \sum_{c_l} \Phi_l \rangle / \partial c_l = 0$$

■ **E et Ψ en PT: RS et BW**

On choisit un hamiltonien  $H^{(0)}$ , pour lequel on connaît la solution de l'équation de Schrödinger:  $H^{(0)} \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)}$

On définit  $H' = H - H^{(0)}$ , qui est considéré comme opérateur de perturbation, et  $R = 1 - |\Psi^{(0)}\rangle\langle\Psi^{(0)}|$ ; on utilise la normalisation  $\langle\Psi^{(0)}|\Psi\rangle = 1$ ;  $C$  est une constante.

$$E = \langle\Psi^{(0)}|H|\Psi^{(0)}\rangle + \langle\Psi^{(0)}|H(C - H^{(0)})^{-1}R(C - E + H')|\Psi^{(0)}\rangle +$$

$$\langle\Psi^{(0)}|H[(C - H^{(0)})^{-1}R(C - E + H')]^2\Psi^{(0)}\rangle + \dots$$

$$\Psi = \Psi^{(0)} + (C - H^{(0)})^{-1}R(C - E + H')\Psi^{(0)} + [(C - H^{(0)})^{-1}R(C - E + H')]^2\Psi^{(0)} + \dots$$

Variantes:

1) Rayleigh-Schrödinger (RS):  $C = E^{(0)}$

2) Brillouin-Wigner (BW):  $C = E$

Les formules deviennent plus claires si on utilise les fonction propres de  $H^{(0)}$ ,  $\Psi_I^{(0)}$ , ayant les valeurs propres,  $E_I^{(0)}$ .

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle\Phi_0|H|\Phi_0\rangle$$

$$E_0^{(2)} = \sum_{I(\neq 0)} \frac{|\langle\Phi_0|H|\Phi_I\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_I^{(0)}}$$

....

**Démonstration des formules pour E et Ψ**

Définition de la perturbation:  $H' = H - H^{(0)}$

Changement de l'énergie par la perturbation:  $E - E^{(0)} = \langle\Psi^{(0)}|H'|\Psi\rangle / \langle\Psi^{(0)}|\Psi\rangle$ , parce que:

$$E = \langle\Psi^{(0)}|H|\Psi\rangle / \langle\Psi^{(0)}|\Psi\rangle = \langle\Psi^{(0)}|H^{(0)} + H'|\Psi\rangle / \langle\Psi^{(0)}|\Psi\rangle = \langle\Psi^{(0)}|H^{(0)}|\Psi\rangle / \langle\Psi^{(0)}|\Psi\rangle + \langle\Psi^{(0)}|H'|\Psi\rangle / \langle\Psi^{(0)}|\Psi\rangle, \text{ ou}$$

Changement de Ψ par perturbation:  $\Psi^{(0)} \rightarrow \Psi$ .

$$\Psi = \Psi^{(0)} \langle\Psi^{(0)}|\Psi\rangle + R\Psi, \text{ avec } R = 1 - |\Psi^{(0)}\rangle\langle\Psi^{(0)}|$$

Calcul avec R:

$$R\Psi^{(0)} = 0$$

$$R^2\Psi = R\Psi$$

$[R, C - H^{(0)}] = 0$ , parce que  $[R, H^{(0)}] = 0$  ( $C$  est une constante):

$$RH^{(0)}\Psi = H^{(0)}\Psi - \Psi^{(0)}\langle\Psi^{(0)}|H^{(0)}|\Psi\rangle = E^{(0)}\Psi^{(0)}\langle\Psi^{(0)}|\Psi\rangle + H^{(0)}R\Psi - E^{(0)}\Psi^{(0)}\langle\Psi^{(0)}|\Psi\rangle = H^{(0)}R\Psi$$

Changement de Ψ par perturbation:  $\Psi^{(0)} \rightarrow \Psi$ .

$$\Psi = \Psi^{(0)} \langle\Psi^{(0)}|\Psi\rangle + R\Psi = \Psi^{(0)} + R\Psi,$$

avec la normalisation  $\langle\Psi^{(0)}|\Psi\rangle = 1$

Pour obtenir  $R\Psi$ , on considère:

$$(C - H^{(0)})R\Psi = R(C - H^{(0)})\Psi = R(C - H + H')\Psi = R(C - E + H')\Psi, \text{ ce qui donne}$$

$$R\Psi = (C - H^{(0)})^{-1}R(C - E + H')\Psi$$

Solution itérative:

$$R\Psi = (C - H^{(0)})^{-1}R(C - E + H')\Psi = (C - H^{(0)})^{-1}R(C - E + H')(\Psi^{(0)} + R\Psi) = \dots$$

Chaque nouvelle itération: augmentation de la 'puissance' de  $H'$ .

Ψ est utilisé dans la formule de E.

Cas particulier: développement de  $H' \Psi$  en base des  $\Psi^{(0)} \rightarrow \Psi = \sum_I \Psi_I^{(0)} c_I$ , avec  $c_I = \langle \Psi_I^{(0)} | H' | \Psi \rangle$  et  $(C - H^{(0)})^{-1} \Psi_I^{(0)} = (C - E_I^{(0)})^{-1} \Psi_I^{(0)}$

### ■ $E^{(2)}$ en MP2

En MPn: RSPT avec

$H^{(0)} = F$ , où  $F$  est l'opérateur de Fock,  $F = \sum f(i)$ ;  $f \phi_k = \varepsilon_k \phi_k$

$\Phi_I$  sont des déterminants de Slater, construits à partir des orbitales (occupées ou virtuelles) HF,  $\phi_k$ ,

$E_I^{(0)} = \sum_{i \in I} \varepsilon_i$ .

Commentaires:

– On peut ajouter à  $F$  une constante pour avoir  $E^{(1)} = 0$

– En MP, on applique le théorème de Brillouin pour calculer  $\langle \Psi_I^{(0)} | H | \Psi^{(0)} \rangle$

$$E_0^{(2)} = \sum_{I(\neq 0)} \frac{|\langle \Phi_0 | H' | \Phi_I \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_I^{(0)}} = \sum_{I(\neq 0)} \frac{|\langle \Phi_0 | H' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ij \rightarrow ab}^{(0)}} = \sum_{i < j, a < b} \frac{|\langle \Phi_0 | H' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ij \rightarrow ab}^{(0)}} = \sum_{i < j, a < b} \frac{|(i j || a b)|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

Les formules posent des problèmes si  $E_I^{(0)}$  sont proches de  $E_0^{(0)}$  à cause des divergences, par exemple pour certaines dissociations de molécules.

# La corrélation électronique. Exemples: 2 électrons

Cours DEA 2003–2004.  
Partie IV.

## ■ Exemples pour les approximations: 2 électrons, $\Psi \approx \Phi_0 + c \Phi_1$

### ■ Le modèle

(Voir Szabo & Ostlund, chapitres 4.1 et 4.6)

On utilisera un système modèle, à 2 électrons et 2 niveaux. On peut s'imaginer ce modèle comme une description simplifiée de la molécule d'hydrogène, avec les orbitales  $\sigma_g$  et  $\sigma_u$ , ou de l'He, avec les orbitales 1s et 2s. Les deux orbitales orthonormées sont  $\varphi_0$  et  $\varphi_1$ . Leurs énergies orbitales sont  $\varepsilon_0, \varepsilon_1$ . Pour l'état singlet,  $\Psi(1, 2) = c_0 \Phi_0 + c_s \Phi_s + c_1 \Phi_1$ , ou

$$\Phi_0 = \Phi_{\text{HF}} = \varphi_0(r_1) \varphi_0(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)]$$

$$\Phi_s = [\varphi_0(r_1) \varphi_1(r_2) + \varphi_1(r_1) \varphi_0(r_2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)]$$

$$\Phi_1 = \varphi_1(r_1) \varphi_1(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)].$$

Pour simplifier le problème on fera l'approximation supplémentaire  $c_s = 0$ .

Ceci n'est pas une approximation si  $\varphi_0$  est convenablement choisi.

On va aussi analyser l'extensivité de chaque méthode en analysant le système formé par deux systèmes à 2 électrons, qui n'interagissent pas (à distance infinie), et vérifier si l'énergie de ce système à 4 électrons est exactement le double de celle du système à 2 électrons.

### ■ Notations, ...

Pour 2 électrons et 2 déterminants,

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_0 & \alpha & \varphi_0 & \beta \end{vmatrix}$$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1 & \alpha & \varphi_1 & \beta \end{vmatrix}$$

$$\Psi = \Phi_0 + c_1 \Phi_1$$

Pour simplifier les équations, on a choisi la normalisation  $c_{\text{HF}}=1$ .

En appliquant les règles de calcul (qui deviennent des notations ici):

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = E_{\text{HF}}$$

$$\langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle = E_{\text{HF}} + d$$

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_1 | H | \Phi_0 \rangle = b$$

Par la définition de  $\Phi_0$ ,  $d \geq 0$ .

Les formules se simplifient avec l'introduction de la variable  $x = 2b/d$

Pour deux systèmes, A et B, chaque ayant 2 électrons, ( $\mathfrak{A}$  est l'opérateur d'antisymétrisation)

$$\Psi = \mathfrak{A}(\Phi_0(1, 2) + c_1 \Phi_1(1, 2)) (\Phi_0(3, 4) + c_1 \Phi_1(3, 4)) = c_{00} \Phi_{00} + c_{10} \Phi_{10} + c_{01} \Phi_{01} + c_{11}^2 \Phi_{11}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{00} &= \mathfrak{A}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left| \varphi_{0A} \alpha \varphi_A \beta \right| \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \varphi_{0B} \alpha \varphi_{0B} \beta \right| \right) = \frac{1}{\sqrt{4}} \left| \varphi_{0A} \alpha \varphi_{0A} \beta \varphi_{0B} \alpha \varphi_{0B} \beta \right| \\ \Phi_{10} &= \mathfrak{A}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left| \varphi_{1A} \alpha \varphi_{1A} \beta \right| \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \varphi_{0B} \alpha \varphi_{0B} \beta \right| \right) = \frac{1}{\sqrt{4}} \left| \varphi_{1A} \alpha \varphi_{1A} \beta \varphi_{0B} \alpha \varphi_{0B} \beta \right| \\ \Phi_{01} &= \mathfrak{A}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left| \varphi_{0A} \alpha \varphi_{0A} \beta \right| \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \varphi_{1B} \alpha \varphi_{1B} \beta \right| \right) = \frac{1}{\sqrt{4}} \left| \varphi_{0A} \alpha \varphi_{0A} \beta \varphi_{1B} \alpha \varphi_{1B} \beta \right| \\ \Phi_{11} &= \mathfrak{A}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left| \varphi_{1A} \alpha \varphi_{1A} \beta \right| \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \varphi_{1B} \alpha \varphi_{1B} \beta \right| \right) = \frac{1}{\sqrt{4}} \left| \varphi_{1A} \alpha \varphi_{1A} \beta \varphi_{1B} \alpha \varphi_{1B} \beta \right|\end{aligned}$$

$$c_{00} = 1, \quad c_{10} = c_{01} = c_1, \quad c_{11} = c_1^2$$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_{00} | H | \Phi_{00} \rangle &= 2 E_{\text{HF}} \\ \langle \Phi_{10} | H | \Phi_{10} \rangle &= \langle \Phi_{01} | H | \Phi_{01} \rangle = 2 E_{\text{HF}} + d \\ \langle \Phi_{11} | H | \Phi_{11} \rangle &= 2 (E_{\text{HF}} + d) \\ \langle \Phi_{10} | H | \Phi_{00} \rangle &= \langle \Phi_{00} | H | \Phi_{10} \rangle = \langle \Phi_{01} | H | \Phi_{00} \rangle = \langle \Phi_{00} | H | \Phi_{01} \rangle = b \\ \langle \Phi_{11} | H | \Phi_{00} \rangle &= \langle \Phi_{00} | H | \Phi_{11} \rangle = \langle \Phi_{10} | H | \Phi_{01} \rangle = \langle \Phi_{01} | H | \Phi_{10} \rangle = 0 \\ \langle \Phi_{10} | H | \Phi_{11} \rangle &= \langle \Phi_{11} | H | \Phi_{10} \rangle = \langle \Phi_{01} | H | \Phi_{11} \rangle = \langle \Phi_{11} | H | \Phi_{01} \rangle = b\end{aligned}$$

### ■ La solution exacte (dans le cadre du modèle)

L'énergie et le coefficient  $c_1$  (donc  $\Psi$ ) peuvent être obtenus en minimisant  $\langle H \rangle$ . Ceci est équivalent à la diagonalisation de la matrice  $H$ ; si on diagonalise la matrice  $H - \mathbb{E} \cdot E_{\text{HF}}$ , où  $\mathbb{E}$  est la matrice identité, on obtient le même résultat pour  $c_1(\Psi)$ , mais la plus basse valeur propre ne sera plus l'énergie du système, dans l'état fondamental, mais l'énergie de corrélation,  $E_c = E - E_{\text{HF}}$ . Les éléments de la matrice  $H - 1 \cdot E_{\text{HF}}$ , sont

$$\begin{aligned}\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle - E_{\text{HF}} &= 0, \\ \langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle - E_{\text{HF}} &= d \geq 0 \\ \langle \Phi_0 | H | \Phi_1 \rangle &= \langle \Phi_1 | H | \Phi_0 \rangle = b\end{aligned}$$

La matrice à diagonaliser est:  $\begin{pmatrix} 0 & b \\ b & d \end{pmatrix}$ .

$$h = \begin{pmatrix} 0 & b \\ b & d \end{pmatrix};$$

$$\begin{aligned}ec &= \text{Eigensystem}[h] \\ ec1 &= ec[[1, 1]];\end{aligned}$$

$$\left\{ \left\{ \frac{1}{2} (d - \sqrt{4b^2 + d^2}), \frac{1}{2} (d + \sqrt{4b^2 + d^2}) \right\}, \left\{ \left\{ -\frac{d + \sqrt{4b^2 + d^2}}{2b}, 1 \right\}, \left\{ -\frac{d - \sqrt{4b^2 + d^2}}{2b}, 1 \right\} \right\} \right\}$$

Les valeurs propres sont  $\frac{1}{2} (d \pm \sqrt{d^2 + 4b^2})$ , et l'énergie de corrélation est donc  $\frac{d}{2} (1 - \sqrt{1 + x^2})$ . Le vecteur propre, est  $(1, -\frac{x}{1 + \sqrt{1 + x^2}})$ , avec  $x = 2b/d$ .

Considérons maintenant deux tels systèmes, sans interaction. La matrice à diagonaliser ( $H - 2E_{\text{HF}}\mathbb{E}$ ) est

$$\begin{pmatrix} 0 & b & b & 0 \\ b & d & 0 & b \\ b & 0 & d & b \\ 0 & b & b & 2d \end{pmatrix}$$

$$h = \begin{pmatrix} 0 & b & b & 0 \\ b & d & 0 & b \\ b & 0 & d & b \\ 0 & b & b & 2d \end{pmatrix};$$

$$\begin{aligned}ec &= \text{Eigenvalues}[h] \\ ec2 &= ec[[3]];\end{aligned}$$

$$\{d, d, d - \sqrt{4b^2 + d^2}, d + \sqrt{4b^2 + d^2}\}$$

La valeur propre la plus basse est:  $d(1 - \sqrt{1 + x^2})$

On vérifie que l'énergie de corrélation est deux fois celle d'un seul système.

$$ec2 - (2 ec1) // Simplify$$

0

On voit que l'extensivité est garantie pour les états à 1 déterminant. Ceci est vrai pour 2 systèmes à couche fermée, par exemple 2 atomes de He, ou 2 molécules de H<sub>2</sub>, mais pas automatiquement dans les cas de dégénérescence.

Commentaire: une analyse de l'énergie en fonction de la séparation entre niveaux,  $d$ .

$$1) d \rightarrow \infty: E_c \propto -1/d$$

$$-\frac{b^2}{d} + o\left[\frac{1}{d}\right]^2$$

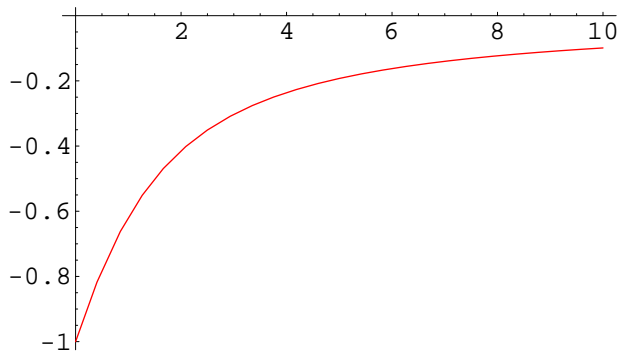
$$2) d \rightarrow 0: E_c \text{ constante négative} + \text{terme} \propto d$$

$$-\sqrt{b^2} + \frac{d}{2} - \frac{\sqrt{b^2} d^2}{8 b^2} + o[d]^3$$

Aucun des comportements n'est utilisable dans l'autre limite (divergences).

On a 2 régimes, et on peut parler de 2 types de corrélation (dynamique, et non-dynamique).

Le graphique montre  $E_c(d)$ , en unités  $b = 1$ .



### ■ Exemple: PT (second ordre) pour 2 électrons et 2 déterminants

Pour le système modèle à 2 électrons,  $E^{(2)} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_1 \rangle^2 / (E_0^{(0)} - E_1^{(0)})$ .

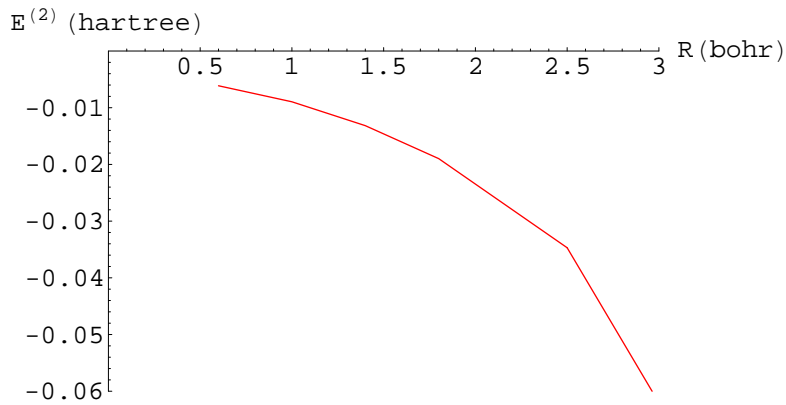
En MP2,  $E^{(2)} = b^2 / 2 (\varepsilon_0 - \varepsilon_1)$

Pour 2 systèmes à 2 électrons,  $E^{(2)} = \langle \Phi_{00} | H | \Phi_{10} \rangle^2 / (E_{00}^{(0)} - E_{10}^{(0)}) + \langle \Phi_{00} | H | \Phi_{01} \rangle^2 / (E_{00}^{(0)} - E_{10}^{(0)})$ .

En MP2,  $E^{(2)} = b^2 / 2 (\varepsilon_0 - \varepsilon_1) + b^2 / 2 (\varepsilon_0 - \varepsilon_1)$ , donc l'extensivité est satisfaite.

On notera qu'en général,  $E^{(2)} \neq E_c$ . Si  $\varepsilon_0$  se rapproche de  $\varepsilon_1$  le dénominateur diverge. Comme  $\varepsilon_0 < \varepsilon_1$ ,  $E^{(2)} \rightarrow -\infty$ .

Exemple numérique (cf. Szabo&Ostlund, appendice B):  $E^{(2)}$ , en hartree, en fonction de la distance entre deux atomes d'H, en bohr. La vraie énergie de corrélation est de l'ordre de 0.04 hartree.



### ■ Exemple: CI-D pour 2 électrons et 2 déterminants

Pour un système à 2 électrons, CI-D correspond exactement à notre modèle.

L'énergie de corrélation en CI-D est donc  $\frac{1}{2} (d - \sqrt{d^2 + 4b^2}) = \frac{d}{2} (1 - \sqrt{1 + x^2})$

Considérons maintenant deux tels systèmes, sans interaction. La matrice à diagonaliser est:  $\begin{pmatrix} 0 & b & b & 0 \\ b & d & 0 & b \\ b & 0 & d & b \\ 0 & b & b & 2d \end{pmatrix}$ . Si on

élimine les excitations quadruples, on obtient la matrice  $\begin{pmatrix} 0 & b & b \\ b & d & 0 \\ b & 0 & b \end{pmatrix}$ .

```
h =  $\begin{pmatrix} 0 & b & b & 0 \\ b & d & 0 & b \\ b & 0 & d & b \\ 0 & b & b & 2d \end{pmatrix}$ ; elimlast[mat_] := Drop[h, {4, 4}, {4, 4}];
```

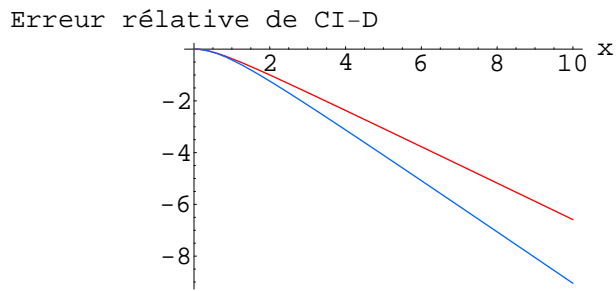
```
h = elimlast[h];
ec = Eigenvalues[h]
ec2d = ec[[2]];
```

```
{d,  $\frac{1}{2} (d - \sqrt{8b^2 + d^2})$ ,  $\frac{1}{2} (d + \sqrt{8b^2 + d^2})$ }
```

La valeur propre la plus basse est  $\frac{1}{2} (d - \sqrt{d^2 + 8b^2}) = \frac{d}{2} (1 - \sqrt{1 + 2x^2})$ . L'énergie de corrélation n'est donc pas deux fois celle d'un seul système, qui est  $d(1 - \sqrt{1 + x^2})$ ; en négligeant les contributions des excitations quadruples, la corrélation est sous-estimée (l'énergie de corrélation est trop haute).

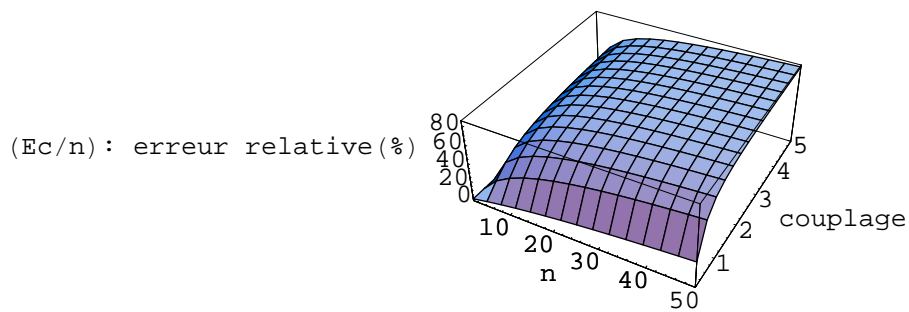
Exemple numérique

$E_c$  en CI-D (en rouge), et exacte (en bleu), en unités  $d = \langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ , en fonction de  $x = \langle \Phi_0 | H | \Phi_1 \rangle / (\langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle)$



Exemple numérique

L'énergie de corrélation DCI par sous-système en fonction du nombre des sous-systèmes (cf. Szabo et Ostlund, 4.6);



Commentaires

- L'énergie produite en CI, en sélectionnant les configurations, peut générer des erreurs d'extensivité.
- $E_c(\text{CI} - D) \geq E_c$  (par le principe variationnel)

### ■ Exemple: CC-D pour 2 électrons et 2 déterminants

(cf. Szabo & Ostlund, chapitre 5.2)

Application au modèle des deux paires d'électrons séparés. Dans

$$\Psi = \Phi_{00} + c_1 \Phi_{10} + c_1 \Phi_{01} + c_1^2 \Phi_{11}$$

le coefficient des excitations quadruples est lié au coefficient des excitations doubles  $c_{11} = c_1^2$ . Ceci est la relation entre le coefficient des excitations quadruples, et celui des excitations doubles utilisée en CC. Le CC devient donc exact pour deux paires d'électrons séparés.

Pour plus de détail, on reprend les equations CC. Celle pour l'énergie est:

$$E_c = \langle \Phi_{00} | H | \Phi_{10} \rangle c_1 + \langle \Phi_{00} | H | \Phi_{10} \rangle c_1 = 2 b c_1$$

Celle pour  $c_1$ :

$$\langle \Phi_{10} | H | \Phi_{00} \rangle + \langle \Phi_{10} | H | \Phi_{10} \rangle c_1 + \langle \Phi_{10} | H | \Phi_{01} \rangle c_1 + \langle \Phi_{10} | H | \Phi_{11} \rangle c_1^2 = E c_1$$

ou, en utilisant les notations précédentes,

$$b + (E_{HF} + d) c_1 + 0 c_1 + b c_1^2 = (E_{HF} + E_c) c_1$$

On a donc a résoudre ces deux equations pour obtenir  $E_c$  et  $c_1$ . Les equations sont non-linéaires:

$$\begin{cases} 2 b c_1 & = E_c \\ b + d c_1 + b c_1^2 & = E_c c_1 \end{cases}$$

$$\text{ccsol} = \text{Solve}[\{E_c == 2 b c_D, b + d c_D + b c_D^2 == E_c c_D\}, \{c_D, E_c\}]$$

$$\left\{ \left\{ E_c \rightarrow d - \sqrt{4 b^2 + d^2}, c_D \rightarrow \frac{d - \sqrt{4 b^2 + d^2}}{2 b} \right\}, \left\{ E_c \rightarrow d + \sqrt{4 b^2 + d^2}, c_D \rightarrow \frac{d + \sqrt{4 b^2 + d^2}}{2 b} \right\} \right\}$$

La solution correspondant a la valeur la plus basse de l'énergie ( $d - \sqrt{4 b^2 + d^2}$ ) =  $d(1 - \sqrt{1 + x^2})$  est donc egale a celle obtenue par la diagonalisation de la matrice  $H$ .

### ■ Exemple: LCC-D pour 2 électrons et 2 déterminants

(cf. Szabo & Ostlund, chapitre 5.1)

LCC:

$c_{11}$  est mis à 0; comme  $E_c \sim c_1$ , ce qui donne un terme en  $c_1^2$  dans l'équation pour  $c_1$ , ce terme est aussi mis à 0.

Pour une paire d'électrons:

$$\begin{cases} b c_D & = E_c \\ b + d c_D + b c_D = E_c c_D \end{cases} \rightarrow \begin{cases} b c_D = E_c \\ b + d c_D = 0 \end{cases}$$

donne:  $E_c = -b^2 / d$

Pour deux paires d'électrons:

$$\begin{cases} 2 b c_D & = E_c \\ b + d c_D + b c_D = E_c c_D \end{cases} \rightarrow \begin{cases} 2 b c_D = E_c \\ b + d c_D = 0 \end{cases}$$

donne:  $E_c = -2 b^2 / d$ , donc la condition d'extensivité est satisfaite.

Par contre, l'énergie n'est plus correcte.

# La corrélation électronique. L'aspect informatique.

Cours DEA 2003–2004.  
Partie V.

**Andreas Savin**

*Laboratoire de Chimie Théorique  
CNRS, Université Paris VI  
Couloir 22–23  
premier étage  
Tél. 01 4427 6196  
savin@lct.jussieu.fr*

## ■ CI: la "méthode de Nesbet" pour résoudre $HC = CE$

### ■ La méthode

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$$

$$c_B = (E - H_{BB})^{-1} (H_{BA} c_A)$$

$E$ : l'expression variationnelle

- 1) Il existe une estimation de  $\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$
- 2)  $B$  ne correspond qu'à un seul élément

Choix successif de  $c_B$ , itérations.

### ■ Exemple numérique:

Objectif la plus basse valeur propre, et le vecteur propre associé  $C = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$  de la matrice  $H = \begin{pmatrix} -1.1 & .2 \\ .2 & -3 \end{pmatrix}$ .

- 1) On démarre avec le vecteur  $C^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
- 2) On estime de la valeur propre  $E^{(0)} = C^{(0)\dagger} H C^{(0)} = -1.1$
- 3) On calcule  $c_2^{(1)} = (E^{(0)} - (-3))^{-1} H_{12} c_1^{(0)} = \frac{.2}{-1.8} = -.25$ .
- 4) On normalise  $C^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{1+(-.25)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -.25 \end{pmatrix}$
- 5) On calcule  $E^{(1)} = C^{(1)\dagger} H C^{(1)}$ , etc.

Le critère d'arrêt est une mesure de différence entre  $C^{(k)}$  et  $C^{(k+1)}$ , et/ou  $E^{(k)}$  et  $E^{(k+1)}$ , .... Plus bas sont affichés les valeurs des  $E^{(k)}$

```
ckp[ck_] := Module[{c}, ener = ck . (hmat.ck) ; Print[ener // N[#, 15] &] ;  
c = {1, (hmat[[2, 1]]) / (ener - hmat[[2, 2]])} ; c / Sqrt[c.c]
```

```

hmat = ( -1.1  .2 ) ;
        .2   -0.3

FixedPoint[ckp, {1., 0.}] ;

-1.1
-1.14706
-1.14721
-1.14721
-1.14721
-1.14721

```

Cette série démontre la rapidité de la convergence.

L'algorithme habituel donne la même valeur:

```

Eigenvalues[hmat] // Min

-1.14721

```

Alternative: on met en évidence le changement de  $c_B$  d'une iteration à l'autre,  $\Delta c_B$

$$\begin{aligned}
\Delta c_B &= (E - H_{BB})^{-1} (H_{BA} c_A) - c_B \\
&= (E - H_{BB})^{-1} (H_{BA} c_A - (E - H_{BB}) c_B) \\
&= (E - H_{BB})^{-1} (H_{BA} c_A + H_{BB} c_B - E c_B)
\end{aligned}$$

Les paires de nombres plus bas correspondent aux  $E^{(k)}$ ,  $\Delta c_2$

```

ckp[ck_] := Module[{c, dc, sigma}, sigma = (hmat.ck); ener = ck.sigma;
dc = (sigma[[2]] - ener ck[[2]]) / (ener - hmat[[2, 2]]); Print[ener, " ", dc];
c = ck + {0, dc}; c / Sqrt[c.c]

FixedPoint[ckp, {1, 0}]

-1.1 -0.25
-1.14706 0.0134742
-1.14721 0.0000419789
-1.14721 4.04886 x 10^-10
-1.14721 0.
{0.973249, -0.229753}

```

**On vérifie que le vecteur propre est le même que par la procédure habituelle**

```

Eigensystem[hmat]

{{-1.14721, -0.252786}, {-0.973249, 0.229753}, {-0.229753, -0.973249}}

```

Même le départ d'une solution très éloignée  $\begin{pmatrix} -\sqrt{.001} \\ \sqrt{.999} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -.0316 \\ .9995 \end{pmatrix}$ , au lieu de  $\begin{pmatrix} .9732 \\ -.2298 \end{pmatrix}$ , converge au bon résultat, mais plus lentement, comme montre cette série de  $E^{(k)}$ ,  $\Delta c_2^{(k)}$ .

```

FixedPoint[ckp, {-Sqrt[.001], Sqrt[.999]}}];
-0.313443 -0.52902
-0.330363 -0.556003
-0.377379 -0.600732
-0.538769 -0.630387
-0.967041 -0.412275
-1.14405 -0.0602306
-1.14721 -0.000859948
-1.14721 -1.69972 × 10-7
-1.14721 -6.5522 × 10-15
-1.14721 -1.96566 × 10-16
-1.14721 0.

```

On peut obtenir le résultat pour l'état excité, avec un autre vecteur de départ,  $\begin{pmatrix} \sqrt{.001} \\ \sqrt{.999} \end{pmatrix}$ :

```

FixedPoint[ckp, {Sqrt[.001], Sqrt[.999]}}], 8];
-0.288157 -0.465457
-0.279192 -0.430089
-0.267397 -0.35985
-0.257191 -0.235305
-0.253179 -0.0837775
-0.25279 -0.00803806
-0.252786 -0.0000638739
-0.252786 -3.97122 × 10-9
Eigensystem[hmat]
{{-1.14721, -0.252786}, {-0.973249, 0.229753}, {-0.229753, -0.973249}}

```

## ■ Transformation des intégrales: AO→MO

Calcul des intégrales en base "AO" (GTO):  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$

Règles pour  $\langle \Phi_I | \hat{O} | \Phi_J \rangle \Rightarrow$  intégrales en base MO:  $\langle ij | kl \rangle$

Transformation avec  $\phi_i = \sum_{\mu} \chi_{\mu} c_{\mu i}$

## ■ Nombre d'opérations avec un algorithme simple

Nombre d'opérations  $\sim n^8$ :

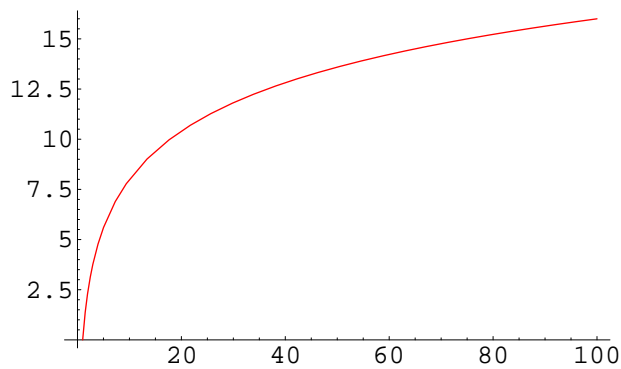
$$\begin{aligned} \langle ij | kl \rangle &= \langle \sum_{\mu} \chi_{\mu} c_{\mu i} \sum_{\nu} \chi_{\nu} c_{\nu j} | \sum_{\lambda} \chi_{\lambda} c_{\lambda k} \sum_{\sigma} \chi_{\sigma} c_{\sigma l} \rangle \\ &= \sum_{\mu} c_{\mu i} \sum_{\nu} c_{\nu j} \sum_{\lambda} c_{\lambda k} \sum_{\sigma} c_{\sigma l} \langle \mu \nu | \lambda \sigma \rangle \end{aligned}$$

```
do i = 1, n
do j = 1, n
do k = 1, n
do l = 1, n
  <i j | k l>=0
  do μ = 1, n
  do ν = 1, n
  do λ = 1, n
  do σ = 1, n
    <i j | k l> = <i j | k l> + c(μ,i) c(ν,j) c(λ,k) c(σ,l) <μ ν | λ σ>
  enddo
  enddo
  enddo
  enddo
  enddo
  enddo
  enddo
  enddo
  enddo
```

Réduction de l'effort de calcul:

- $\langle ij | kl \rangle = \langle ji | lk \rangle = \langle kl | ij \rangle^* = \dots$
  - utilisation de la symétrie, par exemple:  $\langle s p_x | p_y p_z \rangle = 0$
- mais facteur  $n^8$  reste. Pour  $n = 100$ ,  $n^8 = 10^{16}$ :

```
Plot[Log[10, n8], {n, 1, 100}, PlotStyle -> {Hue[0]}];
```



## ■ Nombre d'opérations avec un stockage intermédiaire

Le stockage intermédiaire:

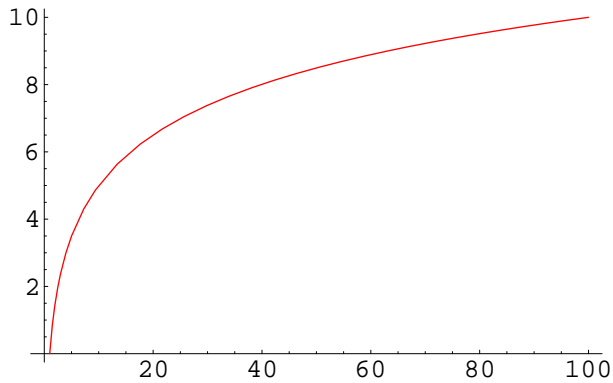
$$\begin{aligned} \langle i v | \lambda \sigma \rangle &= \sum_{\mu} c_{\mu i} \langle \mu v | \lambda \sigma \rangle \\ \langle i j | \lambda \sigma \rangle &= \sum_{\nu} c_{\nu j} \langle i \nu | \lambda \sigma \rangle \\ \langle i j | k \sigma \rangle &= \sum_{\lambda} c_{\lambda k} \langle i j | \lambda \sigma \rangle \\ \langle i j | k j \rangle &= \sum_{\sigma} c_{\sigma l} \langle i j | k \sigma \rangle \end{aligned}$$

Nombre d'opérations  $\sim n^5$ :

```
do i = 1, n
  <i v | λ σ>=0
  do μ = 1, n
    do ν = 1, n
      do λ = 1, n
        do σ = 1, n
          <i v | λ σ> = <i v | λ σ> + c(μ,i) <μ v | λ σ>
        enddo
      enddo
    enddo
  enddo
enddo
do j = 1, n
  <i j | λ σ>=0
  .....
```

Pour  $n = 100$ ,  $n^5 = 10^{10}$ :

```
Plot[Log[10, n5], {n, 1, 100}, PlotStyle -> {Hue[0]}];
```



On a gagné donc, pour  $n = 100$ , 6 ordres de grandeur.

## ■ Le problème du stockage disque

Réduction de l'espace disque

CI direct: les intégrales sont calculées et distribuées dans  $H_{IJ}$  ( $\Rightarrow$  réécriture des formules)