

# Chapitre VI

## Energie de corrélation

### Méthodes « post Hartree-Fock »

#### 1. Fonction multiélectronique et corrélation

##### 1.1. Notion de corrélation

Une erreur systématique sur l'énergie SCF est due à l'approximation orbitale, qui ne tient pas compte du fait que les positions des électrons sont *corrélées*. D'une façon générale, on dit que deux événements 1 et 2 sont corrélés si la probabilité de l'un est modifiée par la survenue de l'autre. Or, les électrons sont corrélés à un double titre :

- en tant que corpuscules chargés négativement, ils se repoussent
- en tant que fermions, ils se repoussent quand ils sont de même spin.

Ainsi, la présence d'un électron en un point diminue-t-elle la probabilité de présence d'un second électron à proximité, a fortiori d'un autre électron de même spin. On donne parfois de ce phénomène une représentation imagée selon laquelle un électron est entouré d'un « trou de Coulomb » et d'un « trou de Fermi » qui annihilent plus ou moins, respectivement, l'apparition dans son voisinage d'une particule négative et d'une particule de même spin.

##### 1.2. Fonction spatiale multiélectronique : conséquences de l'approximation orbitale

Quand on a affaire à un seul électron 1, repéré par le vecteur  $r_1$ , le carré du module de sa fonction d'onde indique la densité de probabilité de sa présence (ou densité électronique) en ce point

$$|\Psi(\vec{r}_1)|^2 = \rho_1(\vec{r}_1)$$

la probabilité de présence dans un volume  $dv_1$  centré en ce point étant :

$$dP_1(\vec{r}_1) = \rho_1(\vec{r}_1)dv_1$$

Lorsque plusieurs électrons sont présents, par exemple deux électrons 1 ( $\mathbf{r}_1$ ) et 2 ( $\mathbf{r}_2$ ), le carré de leur fonction d'onde représente une *densité de probabilité simultanée*, celle de trouver à la fois l'électron 1 en  $\mathbf{r}_1$  et l'électron 2 en  $\mathbf{r}_2$ .

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = \rho_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Avec

$$d^2P_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)dv_1dv_2$$

probabilité de trouver à la fois l'électron 1 dans  $dv_1$  et l'électron 2 dans  $dv_2$ . La corrélation impose que ces grandeurs dépendent de  $r_{12}$ , donc de  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$ . Si on cherche la probabilité totale de trouver l'électron 1 dans  $dv_1$  quelle que soit la position de 2, il faut intégrer  $\rho_{12}$  sur toutes ces positions :

$$dP_1(\vec{r}_1) = \left[ \int \rho_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)dv_2 \right] dv_1$$

La probabilité totale de trouver un électron *quelconque* dans  $dv_1$  est le double de cette quantité, les électrons étant indiscernables.

Dans l'approximation orbitale, la fonction d'onde est de la forme (en négligeant provisoirement la condition d'antisymétrisation)

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)$$

d'où

$$\begin{aligned} d^2P_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= |\phi_1(\vec{r}_1)|^2 dv_1 |\phi_2(\vec{r}_2)|^2 dv_2 \\ &= dP_1(\vec{r}_1).dP_2(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

La probabilité simultanée  $P_{12}$  apparaît comme le produit de deux probabilités simples, ce qui caractérise les évènements non corrélés. Pour comprendre l'incidence de ce résultat sur l'énergie, considérons (Fig. 1) un système tel que  $H_2$  à l'état fondamental, de fonction d'onde d'espace  $\sigma(1)\sigma(2)$  (avec une fonction de spin antisymétrique).

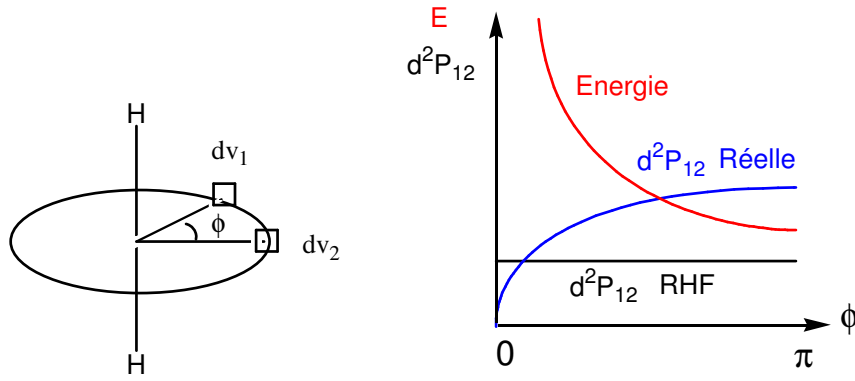


Fig. 1. Probabilité de paire des deux électrons de  $H_2$  corrélés et non corrélés sur un cercle d'axe H-H en fonction de l'angle  $\phi$ .

En raison de sa symétrie axiale,  $\sigma^2$  est constante le long d'un cercle quelconque d'axe H-H. La probabilité simultanée de trouver un électron dans  $dv_1$  tandis que l'autre est dans  $dv_2$

$$\begin{aligned} d^2 P_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= |\sigma(\vec{r}_1)|^2 dv_1 |\sigma(\vec{r}_2)|^2 dv_2 \\ &= dP_1(\vec{r}_1) \cdot dP_2(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

est indépendante de l'angle  $\phi$  repérant la position relative de ces volumes, alors qu'elle devrait être maximale pour  $\phi = \pi$  et tendre vers zéro pour  $\phi = 0$ . Il en résulte que la probabilité des situations où les électrons sont proches est toujours surévaluée, donnant donc une énergie trop grande.

Si le « trou de Coulomb » n'est pas pris en compte par l'approximation orbitale, puisque, comme on vient de le voir, un électron  $\alpha$  et un électron  $\beta$  peuvent se « rencontrer », l'antisymétrisation de la fonction totale interdit à deux électrons de même spin de se situer au même point. Considérons en effet la fonction d'espace antisymétrique associée à une fonction de spin triplet :

$$\frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)]$$

Cette fonction s'annule quand  $r_1 = r_2$ .

Ainsi, la méthode HF-SCF donne-t-elle une énergie totale systématiquement trop élevée. La différence entre la limite Hartree-Fock (base infinie) et l'énergie réelle est appelée *énergie de corrélation*. Nous l'avons évaluée pour  $H_2$  à 0.0422 ua (V.1). On appelle cependant souvent énergie de corrélation la différence entre la fonction HF et la fonction corrélée avec une base finie donnée. Elle peut être en principe calculée par des *interactions de configurations*.

## 2. Interactions de configurations

### 2.1. Principe de la méthode (cas d'une seule configuration de référence)

La méthode des interactions de configurations (IC, en anglais *configuration interaction*, *CI*) consiste à optimiser une fonction d'onde formée d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Après l'étape HF-SCF, dans laquelle les OM ont été calculées pour minimiser l'énergie d'une configuration  $\psi_0$  (qui sera la *configuration de référence*), la fonction d'onde  $\Phi$  est prise sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants incluant  $\psi_0$  et d'autres déterminants  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  etc. déduits de celui-ci en déplaçant des électrons d'OM initialement occupée dans des OM initialement vacantes (Fig. 2).

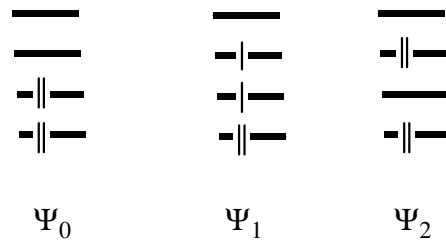


Fig. 2. Configurations en interaction

Soit

$$\Phi = \lambda_0 \Psi_0 + \lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2 + \dots$$

Ce « déplacement » d'électron(s) rappelle le phénomène d'excitation électronique (induit, par exemple par absorption d'un photon) : on parle donc de déterminants *monoexcités* ( $\Psi_1$ ), *biexcités* ( $\Psi_2$ ), etc...

Les coefficients  $\lambda_i$  peuvent être déterminés par la méthode variationnelle. Le calcul est formellement identique à celui de la méthode de Hückel généralisée (EHMO) avec la différence cependant que les  $\Psi_i$  sont orthogonaux, contrairement aux OA intervenant dans la méthode de Hückel. Les  $\lambda_i$  sont solution d'un système linéaire homogène dont le déterminant de terme général:

$$\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle - E \delta_{ij} = 0$$

doit être nul .

Le spectre de valeurs de  $E$  donne l'énergie de l'état fondamental (la plus basse, naturellement), et l'énergie d'états excités successifs. Les éléments de matrice  $\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$

peuvent s'exprimer et fonction des intégrales  $J$  et  $K$  (cf. II, appendice C) ; ils sont nuls dans un certain nombre de cas :

- si  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$  ont des fonctions de spin différentes, car ces dernières sont orthogonales. Ainsi, les configurations singulet n'interagissent qu'avec des configurations singulet etc.

- si  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$  sont de symétrie différente. La symétrie de  $\Psi_i$  s'obtient en faisant le produit des symétries des orbitales occupées. Dans le cas d'un système à couches complètes,  $\Psi_0$  est totalement symétrique ( $A_1$ ), et donne donc des éléments  $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_j \rangle$  non nuls par symétrie avec tous les  $\Psi_j$  biexcités à couches complètes.

$-\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_j \rangle = 0$  lorsque  $\Psi_j$  est une monoexcitation, si, comme nous l'avons envisagé ici, les OM proviennent d'un calcul HF-SCF de la configuration  $\Psi_0$ . Ce résultat, connu sous le nom de *théorème de Brillouin* résulte de la condition Hartree-Fock d'extremum (II. Appendice B). Cela ne signifie pas que le coefficient de  $\Psi_j$  est nul dans l'expression de  $\Phi$ . En effet le monoexcité  $\Psi_j$  peut présenter un élément de matrice non nul avec un troisième déterminant  $\Psi_k$  qui interagit lui-même avec  $\Psi_0$ . Cependant, ce coefficient, et donc la participation des monoexcitations à la fonction  $\Phi$  est généralement faible.

- si  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$  diffèrent de plus de deux orbitales (cf. formules de Slater, II, Appendice C). Ainsi, un déterminant triexcité, tétraexcité etc. donne un élément de matrice nul avec  $\Psi_0$ . Comme précédemment, cela ne signifie pas que le coefficient d'un tel déterminant soit nul dans l'expression de  $\Phi$ .

## 2.2. Comment l'interaction de configurations traite-t-elle la corrélation ?

### Exemple de $H_2$

#### *Calcul SCF*

En base minimale, un calcul HF de l'état fondamental donne les deux OM,  $\sigma$  liante et  $\sigma^*$  antiliante de symétrie  $\sigma_g$  et  $\sigma_u$  respectivement. La fonction d'onde HF correspond à la configuration 0 (Fig. 3) :

$$\begin{aligned} \sigma(1)\sigma(2) &= N(\chi_1(1) + \chi_2(1))(\chi_1(2) + \chi_2(2)) \\ &= N[\chi_2(1)\chi_1(2) + \chi_1(1)\chi_2(2)] + N[\chi_1(1)\chi_1(2) + \chi_2(1)\chi_2(2)] \\ &= N(\Psi_{\text{cov}} + \Psi_{\text{ion}}) \end{aligned}$$

où  $N$  est la constante de normalisation (ce calcul ne diffère de celui effectué en V.2.1 que par la valeur de cette constante). Dans le premier crochet (terme « covalent »  $\Psi_{\text{cov}}$ ), les électrons n'occupent pas la même OA. Les électrons y sont assez *fortement corrélés*, puisque là où la probabilité de présence d'un électron est grande, au voisinage d'un des noyaux, la probabilité de présence de l'autre y est faible, loin de l'autre noyau. Dans le deuxième crochet (terme ionique  $\Psi_{\text{ion}}$ ), en revanche, les deux électrons occupent la même OA. Ils y sont *faiblement corrélés*, ayant une forte probabilité de se situer tous les deux à proximité l'un de l'autre, près d'un des noyaux. Les termes ionique et covalent ont dans ce calcul le même poids.

### Interaction de configurations

On peut donc à partir des OM fournies par le calcul SCF construire les 6 déterminants de la Fig. 3.

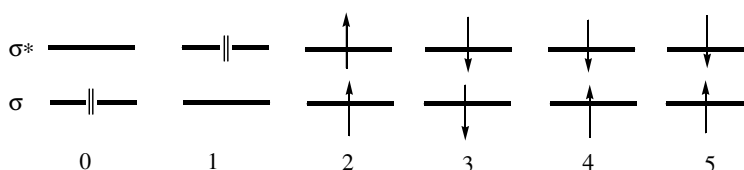


Fig. 3. Configurations de  $H_2$  en base minimale

Si on recherche l'énergie de l'état fondamental, on examine les configurations interagissant avec  $\Psi_0$  de symétrie  $\sigma_g$  :  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$ ,  $\Psi_4$  et  $\Psi_5$  n'interagissent pas en raison de leur symétrie ( $\sigma_u$ ) et du théorème de Brillouin ; les deux premières sont en outre des triplets. Finalement l'interaction se réduit à une combinaison linéaire des configurations 0,  $\sigma(1)\sigma(2)$  et 1,  $\sigma^*(1)\sigma^*(2)$ . En remplaçant ces fonctions par leur expression en fonction des AO, on a, en regroupant les termes covalents et les termes ioniques :

$$\begin{aligned} \Phi &= \lambda_0 [\chi_1(1) + \chi_2(1)][\chi_1(2) + \chi_2(2)] + \lambda_1 [\chi_1(1) - \chi_2(1)][\chi_1(2) - \chi_2(2)] \\ &= (\lambda_0 - \lambda_1) [\chi_1(1)\chi_2(2) + \chi_2(1)\chi_1(2)] + (\lambda_0 + \lambda_1) [\chi_1(1)\chi_1(2) + \chi_2(1)\chi_2(2)] \\ &= (\lambda_0 - \lambda_1)\Psi_{\text{cov}} + (\lambda_0 + \lambda_1)\Psi_{\text{ion}} \end{aligned}$$

On peut cette fois grâce aux deux paramètres  $\lambda_0$  et  $\lambda_1$  modifier les poids relatifs des formes covalente et ionique. Le calcul montre, comme on pouvait s'y attendre, que la fonction HF a un poids de fonctions ioniques (peu corrélées) trop important et que l'IC donne donc  $\lambda_1 < 0$  avec  $\lambda_0 > 0$ .

Une IC est obtenue grâce au mot-clé *CI*. Pour limiter l'importance du calcul on peut restreindre les configurations excitées aux simples et doubles, *CISD* ou jusqu'aux quadruples *CISDQ*. Examinons les résultats obtenus pour H<sub>2</sub> en base minimale STO3G.

```

-----
# test,pop=none,CI
-----
*** H2 ***
-----
Symbolic Z-matrix:
  Charge = 0 Multiplicity = 1
H
H      1      0.74
-----
.....
.....

  2 basis functions      6 primitive gaussians
  1 alpha electrons     1 beta electrons
  nuclear repulsion energy      .7151043905 Hartrees.
One-electron integrals computed using PRISM.
The smallest eigenvalue of the overlap matrix is 3.401D-01
Projected INDO Guess.
Initial guess orbital symmetries:
  Occupied (SGG)
  Virtual (SGU)
Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-08 within 64 cycles.
Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-06.
Keep R1 integrals in memory in canonical form, NReq= 418571.
SCF Done: E(RHF) = -1.11675931030 A.U. after 1 cycles
          Convg = .0000D+00 -V/T = 1.9296
          S**2 = .0000
Range of M.O.s used for correlation: 1 2
NBasis= 2 NAE= 1 NBE= 1 NFC= 0 NFV= 0
NRorb= 2 NOA= 1 NOB= 1 NVA= 1 NVB= 1
Spin components of T(2) and E(2):
  alpha-alpha T2 = .0000000000D+00 E2= .0000000000D+00
  alpha-beta T2 = .5256501344D-02 E2= -.1313807234D-01
  beta-beta T2 = .0000000000D+00 E2= .0000000000D+00
ANorm= .1002624806D+01
E2= -.1313807234D-01 EUMP2= -.11298973826362D+01
R2 and R3 integrals will be kept in memory, NReq= 400012.
Iterations= 50 Convergence= .100D-06
Iteration Nr. 1
*****
.....

Iteration Nr. 6
*****
DD1Dir will call FoFMem 1 times, MxPair= 2
NAB= 1 NAA= 0 NBB= 0.
The Euclidean norm of the A-vectors is .4930331D-08
DE(CI)= -.20524526D-01 E(CI)= -.11372838363D+01
NORM(A)= .10063939D+01
*****

```

```

Dominant configurations:
*****
Spin Case      I    J    A    B      Value
  ABAB         1    1    2    2     -.113263D+00
Largest amplitude= 1.13D-01

```

.....

Le processus numérique de diagonalisation est ici itératif. On lit à la dernière itération l'énergie totale après IC :

$$E(\text{CI}) = -1.1373 \text{ ua}$$

que l'on peut comparer au résultat SCF : -1.1168. La différence provenant de l'IC est :

$$DE(\text{CI}) = -0.0205 \text{ ua.}$$

Les configurations dominantes, configurations excitées qui présentent les plus grands coefficients  $\lambda_i$ , sont précisées ensuite selon :

I, J, ... n° des OM « dépeuplées »

A, B, ... n° des OM « peuplées »

lors de l'excitation. Dans ce cas particulier, les deux électrons de  $\sigma$  (I = 1 et J = 1) sont placés dans  $\sigma^*$  (A = 2 et B = 2), ce qui correspond à la configuration  $\sigma^{*2}$ . *Value* est la valeur correspondante de  $\lambda_i$ . D'où l'expression de la fonction d'onde :

$$\Phi = 0.987 \Psi_0 - 0.113 \Psi_1.$$

Le coefficient  $\lambda_0$  a été calculé par la condition de normalisation :

$$\lambda_0^2 = 1 - \lambda_1^2.$$

Le coefficient négatif de  $\Psi_1$  tend bien à réduire l'importance relative des termes ioniques. La configuration  $\Psi_0$  demeure cependant largement prédominante. On dira que ce système est essentiellement *monoconfigurationnel*.

### 2.3. Calcul de l'énergie asymptotique par interaction de configurations : corrélation dynamique et non dynamique

Nous avons établi (V.2.1) que le calcul RHF singulet de deux atomes H à l'infini donnait un résultat aberrant à cause de la présence de termes ioniques, la fonction exacte étant la fonction  $\Psi_{\text{cov}}$  (V.2.3). L'interaction de configurations permet de retrouver cette dernière avec  $\lambda_1 = -\lambda_0$ , soit, après normalisation :

$$\Phi = \Psi_{\text{cov}} = \frac{\sqrt{2}}{2} (\Psi_0 - \Psi_1)$$



Ce résultat est généralisable à tout biradical symétrique : l'état fondamental singulet est un mélange à poids égaux de deux configurations, en général  $(HO)^2(BV)^0$  et  $(HO)^0(BV)^2$ .

De tels systèmes sont strictement *biconfigurationnels*. Dans le cas précédent de  $H_2$  à l'équilibre, la fonction d'onde  $\Psi_0$  représentait assez bien le système à elle seule (disons à environ 90%) et l'IC n'intervenait que pour « corriger » l'énergie : on parle ici de *corrélacion dynamique*. Dans le cas de  $H_2$  à l'infini, la fonction  $\Psi_0$  seule est une fonction intrinsèquement mauvaise du système : on parle de *corrélacion non dynamique* ou *corrélacion droite-gauche*.

Toutes les situations intermédiaires entre le système mono- et biconfigurationnel peuvent évidemment être rencontrées pour des distances intermédiaires, de sorte que la distinction de ces deux types de corrélacions peut n'être pas toujours très nette. Elle est cependant commode car certaines méthodes de calcul de l'énergie de corrélacion sont plus ou moins efficaces dans chaque cas.

### 3. Principales méthodes d'interactions de configurations

L'énergie exacte est obtenue en théorie avec une IC complète (*full CI*), c'est à dire incluant tous les déterminants excités possibles, avec une base infinie. Ceci ne peut évidemment être réalisé en pratique. La durée du calcul IC complète, même avec une base (forcément) limitée, est telle qu'on ne peut l'effectuer qu'avec de très petits systèmes (quelque atomes). C'est pourquoi un certain nombre de méthodes approchées ont été mises au point pour assurer une efficacité maximale à un moindre coût, selon le problème rencontré.

#### 3.1. Méthodes MCSCF et CASSCF

La méthode d'IC classique exposée au § 2.2. utilise les OM dont les coefficients  $c_i$  proviennent d'une étape SCF préliminaire qui a optimisé l'énergie de la configuration  $\Psi_0$ , dite *configuration de référence*. Ces coefficients sont conservés lors de l'IC au cours de laquelle les  $\lambda_i$  sont optimisés.

Cette méthode est valide lorsque cette configuration est largement prédominante (systèmes monoconfigurationnels). Mais lorsque l'énergie d'OM vacantes se rapproche de celle des d'OM occupées, le système devient de moins en moins monoconfigurationnel. A la limite du biradical symétrique, la HO et la BV sont de même énergie, de sorte que les configurations

$(HO)^2(BV)^0$  et  $(HO)^0(BV)^2$  le sont également. Il est donc préférable d'effectuer un calcul SCF optimisant l'énergie d'une combinaison de plusieurs déterminants, impliquant donc plusieurs configurations de référence : c'est un calcul *MCSCF* (*MultiConfiguration SCF*). Alors, les  $c_i$  et les  $\lambda_i$  sont optimisés *simultanément* pour minimiser l'énergie de  $\Phi$ .

Un tel calcul peut se réaliser sous la forme *CASSCF* (*Complete Active Space SCF*), grâce au mot-clé *CAS(n,p)* qui définit un *espace actif* de  $n$  électrons et  $p$  OM. On sélectionne ainsi les OM occupées de plus haute énergie en nombre suffisant pour qu'elles contiennent  $n$  électrons ; on leur ajoute les OM vacantes de plus basse énergie jusqu'à un total de  $p$  OM. Toutes les configurations possibles de ces  $n$  électrons dans ces  $p$  OM constituent l'espace de référence. Ainsi, dans le calcul d'un singulet, *CAS(2,2)* implique 2 électrons, la HO et la BV ; *CAS(6,4)* les 3 HO et la BV.

Le calcul suivant montre le résultat *CASSCF(2,2)* de H...H à 10 Å.

```

-----
# STO-3G CAS(2,2) ginput pop=regular test,
-----

-----
*** H2 ***
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 1
h
h
h
          1    10.
-----
              Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)
CD Cent Atom  N1      Length/X      N2      Alpha/Y      N3      Beta/Z      J
-----
  1   1   H
  2   2   H      1  10.000000( 1)
-----
              Z-Matrix orientation:
-----

  2 basis functions      6 primitive gaussians
  1 alpha electrons     1 beta electrons
  nuclear repulsion energy      .0529177249 Hartrees.

Initial guess orbital symmetries:
  Occupied (SGG)
  Virtual (SGU)
  Truncation Level=          99999
  a= 1      b= 0      c= 1
  a=N/2 - s  b=2s  c=n- (a+b)
  no. active orbitals (n)  2
  no. active ELECTRONS (N)= 2

                IRREPS TO BE RETAINED = 1
2 3 4 5 6 7 8
                GROUP IRREP. MULT. TABLE

```

6	7	8	1	2	3	4	5
5	8	7	2	1	4	3	6
8	5	6	3	4	1	2	7
7	6	5	4	3	2	1	8
2	3	4	5	6	7	8	1
1	4	3	6	5	8	7	2
4	1	2	7	8	5	6	3
3	2	1	8	7	6	5	4

IRREP. LABELS FOR  
ORBITALS

1 6

BOTTOM WEIGHT= 2 TOP WEIGHT= 4

PRIMARY BASIS FUNCTION= 1 1

2 SYMMETRY TYPE = 6

1

2

3 SYMMETRY TYPE = 1

2

2

NO OF BASIS FUNCTIONS = 3 NO TO BE DELETED = 0

CI Matrix Elements calculated here

NO. OF CONFIGURATIONS IN REFERENCE SPACE = 1

SECONDARY SPACE = 3

TERTIARY SPACE = 3

NO. OF ORBITALS = 2

NO. OF ELECTRONS = 2

NO. OF WEIGHTS = 3

REFERENCE STATE CONFIGURATIONS ARE: 0

NO. OF CORE ORBITALS = 0

OPTION: NON-DIAGONAL HOLE LINE INTERACTIONS INCLUDED

Len28= 81 LenMCI= 62.

ENTER MCSCF PROGRAM

NO. OF ORBITALS = 2 NO. OF CORE-ORBITALS = 0

NO. OF VALENCE-ORBITALS = 2 NO. OF VIRTUAL-ORBITALS = 0

USED ACCURACY IN CHECKING CONVEGERGENCE = 1.00D-05

.....

TOTAL -.933164

ITN= 1 MaxIt= 64 E= -.9331637008 DE=-9.33D-01 Acc= 1.00D-05 Lan= 0

ITN= 2 MaxIt= 64 E= -.9331637008 DE= 0.00D+00 Acc= 1.00D-05 Lan= 0

... DO AN EXTRA-ITERATION FOR FINAL PRINTING

Final one electron symbolic density matrix:

1 2

1 .100000D+01

2 .000000D+00 .100000D+01

MCSCF converged.

\*\*\*\*\*

Population analysis using the SCF density.

\*\*\*\*\*

```

Orbital Symmetries:
  Occupied (SGG)
  Virtual (SGU)
The electronic state is 1-SGG.
Alpha occ. eigenvalues -- .00000
Alpha virt. eigenvalues -- .00000
Molecular Orbital Coefficients
      1          2
      (SGG)--O (SGU)--V
EIGENVALUES -- .00000 .00000
1 1  H  1S    .70711  .70711
2 2  H  1S    .70711 - .70711
DENSITY MATRIX.
      1          2
1 1  H  1S    1.00000
2 2  H  1S    .00000  1.00000
Full Mulliken population analysis:
      1          2
1 1  H  1S    1.00000
2 2  H  1S    .00000  1.00000
Gross orbital populations:
      1
1 1  H  1S    1.00000
2 2  H  1S    1.00000
Condensed to atoms (all electrons):
      1          2
1  H   1.000000 .000000
2  H   .000000  1.000000
Total atomic charges:
      1
1  H   .000000
2  H   .000000

```

Le programme engendre les déterminants avec les orbitales d'essai, détermine leur symétrie en ne retenant que ceux de la même symétrie. L'énergie -0.933 ua, fournie au bout de 2 itérations (ITN= 2), correspond bien à la somme des énergies de 2 H isolés avec la base minimale. Dans *Final one electron density matrix* les éléments diagonaux indiquent l'occupation électronique des OM du CAS : ici 1 électron dans la HO et un électron dans la BV, soit une participation égale des deux configurations  $\sigma^2$  et  $\sigma^{*2}$  ce qui correspond bien à l'expression de la fonction « covalente » du biradical singulet (cf. V.2.3).

Par défaut, la fonction de plus basse énergie est calculée (état fondamental), mais on peut obtenir le calcul d'états d'énergie supérieure (états excités) avec le mot-clé *Nroot=q*. La  $q^{\text{ème}}$  valeur propre de l'énergie et la fonction d'onde correspondante sont alors données.

Les calculs MC-CAS constituent la meilleure méthode de traitement des systèmes non monoconfigurationnels. Cependant, comme ils deviennent rapidement d'un coût prohibitif quand la taille de l'espace actif augmente, ils n'impliquent qu'un nombre relativement restreint de configurations et ne fournissent qu'une partie de la corrélation dynamique.

### 3.2. Interactions de configurations par perturbation : méthode MP2

Nous avons vu en au § 2.2 que  $H_2$  à l'équilibre constituait un système monoconfigurationnel pour lequel le déterminant excité n'intervenait qu'avec un faible coefficient. D'où l'idée de substituer au lourd calcul de diagonalisation de l'IC classique un calcul de perturbation qui permet d'inclure un grand nombre de configurations excitées pour un coût bien moindre. Le principe de ce calcul a été rappelé en I.3.2. On utilise pour  $\hat{H}_0$  « l'hamiltonien de Fock »

$$\hat{F} = \sum_i \hat{F}(i)$$

où les  $i$  sont les coordonnées des électrons. On connaît en effet les fonctions propres  $\phi_k$  et valeurs propres  $\varepsilon_k$  des opérateurs de Fock et le déterminant  $\Psi_0$  est une fonction propre de l'hamiltonien de Fock. L'opérateur  $\hat{h}$  est « ce qui manque » pour obtenir l'hamiltonien complet  $\hat{H}$  soit :

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \hat{F} \\ \hat{h} &= \hat{H} - \hat{F}\end{aligned}$$

Nous donnons sans démonstration les résultats du calcul. La perturbation à l'ordre zéro est la somme des valeurs propres de l'opérateur de Fock correspondant aux OM occupées dans  $\Psi_0$  (cf. chap II, appendice C, les formules de Slater appliqué à l'opérateur monoélectronique  $\hat{F}$ ).

$$\begin{aligned}E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{F}(1) | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_k \langle u_k(1) | \hat{F}(1) | u_k(1) \rangle \\ &= \sum_k \varepsilon_k\end{aligned}$$

puisque  $u_k$  est la fonction propre de  $F$  de valeur propre  $\varepsilon_k$ . Avec la perturbation à l'ordre 1 on retrouve l'énergie HF :

$$\begin{aligned}E_0 + E_1 &= \langle \Psi_0 | \hat{F} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{h} | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{F} + \hat{h} | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \\ &= E_{HF}\end{aligned}$$

La perturbation à l'ordre 2 est le premier terme correspondant à l'énergie de corrélation et a pour expression :

$$E_2 = \sum_{lt} \sum_{rs} \frac{\left| \langle \Psi_0 | \sum_{ij} r_{ij}^{-1} | \Psi_{lt}^{rs} \rangle \right|^2}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_l - \varepsilon_t}$$

Le ket est un déterminant doublement excité où  $\phi_i$  et  $\phi_j$  sont remplacées par  $\phi_r$  et  $\phi_s$ . La méthode est connue sous le sigle MP2 (méthode de Møller-Plesset à l'ordre 2). La perturbation peut être poursuivie à l'ordre 3 (MP3), ce qui n'apporte qu'une faible amélioration des résultats, ou à l'ordre 4 (MP4) donnant une très bonne évaluation de l'énergie de corrélation, mais au prix d'un calcul coûteux. La méthode MP2 (mot-clé MP2 dans *Gaussian*) avec une base assez étendue constitue souvent le meilleur compromis de calcul de systèmes monoconfigurationnels de taille moyenne (de l'ordre de la vingtaine d'atomes lourds).

Le fichier suivant est le résultat MP2 pour H<sub>2</sub> en base minimale.

```

-----
# pop=none MP2 test
-----
1/38=1/1;
2/17=6,18=5,40=1/2;
3/11=9,16=1,25=1,30=1/1,2,3;
4//1;
5/5=2,38=5/2;
8/10=1/1;
9/16=-3/6;
99/5=1,9=1/99;
-----
**** H2 MP2 ****
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 1
H
H                1      0.74

                        Input orientation:
-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type          X           Y           Z
-----
      1         1         0         0.000000    0.000000    0.000000
      2         1         0         0.000000    0.000000    0.740000
-----
Stoichiometry      H2
Framework group    D*H[C*(H.H)]
Deg. of freedom    1
Full point group           D*H      NOp    8
Largest Abelian subgroup  D2H      NOp    8
Largest concise Abelian subgroup C2      NOp    2
                        Standard orientation:
-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type          X           Y           Z
-----
      1         1         0         0.000000    0.000000    0.370000
      2         1         0         0.000000    0.000000   -0.370000
-----
Rotational constants (GHZ):      0.0000000    1831.4649410    1831.4649410
Standard basis: STO-3G (5D, 7F)
There are      1 symmetry adapted basis functions of AG symmetry.
There are      0 symmetry adapted basis functions of B1G symmetry.

```

```

There are      0 symmetry adapted basis functions of B2G symmetry.
There are      0 symmetry adapted basis functions of B3G symmetry.
There are      0 symmetry adapted basis functions of AU  symmetry.
There are      1 symmetry adapted basis functions of B1U symmetry.
There are      0 symmetry adapted basis functions of B2U symmetry.
There are      0 symmetry adapted basis functions of B3U symmetry.
Integral buffers will be 131072 words long.
Raffenetti 1 integral format.
Two-electron integral symmetry is turned on.
  2 basis functions,      6 primitive gaussians,      2 cartesian basis
functions
  1 alpha electrons      1 beta electrons
  nuclear repulsion energy      0.7151043355 Hartrees.
NAtoms=      2 NActive=      2 NUniq=      1 SFac= 5.66D+00 NATfMM=      60 Big=F
One-electron integrals computed using PRISM.
NBasis=      2 RedAO= T  NBF=      1      0      0      0      0      1      0
0
NBsUse=      2 1.00D-06 NBFU=      1      0      0      0      0      1      0
0
Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
ExpMin= 1.69D-01 ExpMax= 3.43D+00 ExpMxC= 3.43D+00 IAcc=1 IRadAn=
1 AccDes= 1.00D-06
HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn=      1 IDoV=1
ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
Initial guess orbital symmetries:
  Occupied (SGG)
  Virtual (SGU)
The electronic state of the initial guess is 1-SGG.
Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-08 within 128 cycles.
Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-06.
Requested convergence on      energy=1.00D-06.
No special actions if energy rises.
Keep R1 integrals in memory in canonical form, NReq=      818928.
SCF Done: E(RHF) = -1.11675930732      A.U. after      1 cycles
          Convrg =      0.0000D+00      -V/T = 1.9296
          S**2 =      0.0000
Range of M.O.s used for correlation:      1      2
NBasis=      2 NAE=      1 NBE=      1 NFC=      0 NFV=      0
NROrb=      2 NOA=      1 NOB=      1 NVA=      1 NVB=      1
Fully in-core method, ICMem=      4718797.
JobTyp=1 Pass 1 fully in-core, NPsUse= 1.
Spin components of T(2) and E(2):
  alpha-alpha T2 =      0.0000000000D+00 E2=      0.0000000000D+00
  alpha-beta T2 =      0.5256502222D-02 E2=     -0.1313807367D-01
  beta-beta T2 =      0.0000000000D+00 E2=      0.0000000000D+00
ANorm=      0.1002624806D+01
E2 =     -0.1313807367D-01 EUMP2 =     -0.11298973809868D+01

```

E2 est la correction MP2, EUMP2 l'énergie totale E(HF) + correction. L'énergie totale est très voisine ici de celle obtenue par IC.

L'utilisation de MP2 avec des systèmes non monoconfigurationnels conduit à des résultats aberrants. Ainsi, le calcul de H...H à la distance de 10 Å donne

```

E(RHF) = -0.572319589087      A.U. after      1 cycles
E2 =     -0.1230291771D+01 EUMP2 =     -0.18026113599039D+01

```

Bien que l'énergie HF soit beaucoup trop élevée, on trouve après MP2 une énergie de moins de -1.8 ua très inférieure à la valeur exacte de -1 ua. La correction E2 elle-même est en valeur absolue supérieure à la grandeur non corrigée E(RHF). Or MP2 est une méthode perturbative qui n'est mathématiquement valide que si les termes correctifs sont petits par rapport à la grandeur à corriger. Dans le cas présent, le terme correctif prend la forme

$$E_2 = \frac{|\langle \sigma | r_{12}^{-1} | \sigma^* \rangle|^2}{2(\varepsilon_{\sigma^*} - \varepsilon_{\sigma})}$$

A 10 Å, les OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$  sont proches en énergie : le dénominateur est donc très petit (il tend vers zéro quand la distance H...H tend vers l'infini)

### 3.3. Autres méthodes d'interaction de configuration

#### *Méthodes MRCI*

Après un calcul MCSCF, les orbitales obtenues peuvent être utilisées pour engendrer des déterminants excités qui interagissent avec les déterminants de référence, comme dans l'IC classique. Cette méthode n'est pas disponible dans *Gaussian*, mais figure dans MOLPRO.

#### *Méthode CASMP2*

Après un calcul CAS, l'interaction des déterminants hors de l'espace actif est traitée par perturbation MP2. Cette méthode excellente mais coûteuse traite au mieux la corrélation non dynamique dans l'étape CAS et la corrélation dynamique dans l'étape MP2. Elle est disponible dans *Gaussian* par les mots-clés CAS(n,p), MP2.

#### *Méthodes « coupled-cluster (CC) »*

Cette méthode utilise un formalisme d'engendrement d'excitations à l'aide d'un opérateur  $\exp(T)$  développé en série selon :

$$e^T = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots$$

L'opérateur T est lui-même sous la forme :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \hat{T}_n$$

L'opérateur  $T_1$  transforme le déterminant HF de référence  $\psi_0$  en une combinaison linéaire de tous les déterminants monoexcités,  $T_2$  engendre toutes les biexcitation etc. (l'indice maximum



est celui du nombre total  $n$  d'électrons). Comme dans le développement de l'exponentielle apparaissent des produits d'opérateurs  $T_i$ , toutes les excitations possibles se réalisent. Ainsi

$$\hat{T}_2^2 \Psi_0 = \hat{T}_2 (\hat{T}_2 \Psi_0)$$

engendre les diexcitations de déterminants diexcités. On peut montrer que

$$\Phi = e^{\hat{T}} \Psi_0$$

est l'expression d'une IC complète, dont il resterait à déterminer les coefficients affectés à chaque excitation. Les méthodes CC représentent diverses approximations de cette fonction en ne considérant que quelques termes de  $T$ . Ainsi, avec  $T \cong T_2$ , on a la méthode CCD (coupled cluster avec doubles excitations) ; avec  $T \cong T_1 + T_2$ , la méthode CCSD (simples et doubles), avec  $T \cong T_1 + T_2 + T_3$  la méthode CCSDT (simples, doubles et triples) etc. Le calcul devient rapidement prohibitif avec cette dernière, un bon compromis étant obtenu par la méthode CCSD(T), la parenthèse indiquant que les triples excitations sont traitées comme une perturbation.

C'est sans doute la méthode la meilleure (mais la plus coûteuse) méthode de calcul des systèmes monodéterminantaux ou ne s'en écartant pas trop.

Ci-dessous extraits du fichier de résultats du calcul de H<sub>2</sub>O au niveau CCSD(T)

```

-----
# CCSD(T) 6-31G** pop=none
-----
.....
*** H2CO ***
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 1
O
H          1      0.96
H          1      0.96      2      104.

                          Input orientation:
-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type          X          Y          Z
-----
   1         8           0          0.000000   0.000000   0.000000
   2         1           0          0.000000   0.000000   0.960000
   3         1           0          0.931484   0.000000  -0.232245
-----

                          Distance matrix (angstroms):
                          1          2          3
   1  O    0.000000
   2  H    0.960000   0.000000
   3  H    0.960000   1.512981   0.000000

Stoichiometry      H2O
Framework group    C2V[C2(O),SGV(H2)]
Deg. of freedom    2
Full point group   C2V      NOp    4

```

Largest Abelian subgroup C2V NOp 4  
 Largest concise Abelian subgroup C2 NOp 2  
 Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.000000	0.000000	0.118207
2	1	0	0.000000	0.756490	-0.472828
3	1	0	0.000000	-0.756490	-0.472828

Rotational constants (GHZ): 808.2040783 438.1222439 284.1087266  
 There are 12 symmetry adapted basis functions of A1 symmetry.  
 There are 2 symmetry adapted basis functions of A2 symmetry.  
 There are 4 symmetry adapted basis functions of B1 symmetry.  
 There are 7 symmetry adapted basis functions of B2 symmetry.  
 Integral buffers will be 131072 words long.  
 Raffenetti 1 integral format.  
 Two-electron integral symmetry is turned on.  
 25 basis functions, 42 primitive gaussians, 25 cartesian basis functions  
 5 alpha electrons 5 beta electrons  
 nuclear repulsion energy 9.1693782198 Hartrees.  
 NAToms= 3 NActive= 3 NUniq= 2 SFac= 2.76D+00 NATFMM= 60 Big=F  
 One-electron integrals computed using PRISM.  
 NBasis= 25 RedAO= T NBF= 12 2 4 7  
 NBSUse= 25 1.00D-06 NBFU= 12 2 4 7  
 Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.  
 ExpMin= 1.61D-01 ExpMax= 5.48D+03 ExpMxC= 8.25D+02 IAcc=1 IRadAn=  
 1 AccDes= 1.00D-06  
 HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1  
 ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000  
 Initial guess orbital symmetries:  
 Occupied (A1) (A1) (B2) (A1) (B1)  
 Virtual (A1) (B2) (A1) (B2) (B1) (A1) (B2) (A1) (A2) (A1)  
 (B1) (A1) (B2) (B2) (A2) (B1) (A1) (A1) (B2) (A1)  
 The electronic state of the initial guess is 1-A1.  
 Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-08 within 128 cycles.  
 Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-06.  
 Requested convergence on energy=1.00D-06.  
 No special actions if energy rises.  
 Keep R1 integrals in memory in canonical form, NReq= 901418.  
 SCF Done: E(RHF) = -76.0229549536 A.U. after 10 cycles  
 Convg = 0.3903D-08 -V/T = 2.0029  
 S\*\*2 = 0.0000

Spin components of T(2) and E(2):  
 alpha-alpha T2 = 0.6372183613D-02 E2= -0.2470267099D-01  
 alpha-beta T2 = 0.3783740381D-01 E2= -0.1474211460D+00  
 beta-beta T2 = 0.6372183613D-02 E2= -0.2470267099D-01  
 ANorm= 0.1024978912D+01  
 E2= -0.1968264880D+00 EUMP2= -0.76219781441647D+02  
 Iterations= 50 Convergence= 0.100D-06

Iteration Nr. 1  
 \*\*\*\*\*  
 MP4(R+Q)= 0.16511583D-02  
 E3= -0.63171218D-02 EUMP3= -0.76226098563D+02  
 E4(DQ)= -0.16690821D-02 UMP4(DQ)= -0.76227767646D+02  
 E4(SDQ)= -0.23828376D-02 UMP4(SDQ)= -0.76228481401D+02

```

DE(Corr)= -0.20146698      E(CORR)=      -76.224421933
NORM(A)=  0.10264836D+01
Iteration Nr.   2
*****
.....

Iteration Nr.   9
*****
DE(Corr)= -0.20581222      E(CORR)=      -76.228767169      Delta= 1.86D-09
NORM(A)=  0.10283816D+01
Largest amplitude= 5.19D-02
Time for triples=          0.14 seconds.
T4(CCSd)= -0.29203048D-02
T5(CCSd)=  0.11092958D-03
CCSD(T)= -0.76231576544D+02
1\1\GINC-MOBY\SP\RCCSD(T)-FC\6-31G(d,p)\H2O1\CHAQUIN\14-Aug-2009\0\#\#
CCSD(T) 6-31G** POP=NONE\*** H2CO ****\0,1\O\H,1,0.96\H,1,0.96,2,104
.\Version=AM64L-G03RevC.02\State=1-A1\HF=-76.022955\MP2=-76.2197814\M
P3=-76.2260986\MP4D=-76.2294188\MP4DQ=-76.2277676\MP4SDQ=-76.2284814\C
SD=-76.2287672\CCSD(T)=-76.2315765\RMSD=3.903e-09\PG=C02V [C2(O1),SGV
(H2)]\@

```

On lit l'énergie de corrélation DE (Corr) CCSD avec l'énergie totale correspondante E(CORR). Puis les triples excitations traitées en perturbation donnent le résultat final CCSD(T). On remarque dans le résumé final surligné en mauve qu'on obtient « en prime » les énergies MP2, MP3 et MP4 pour divers types d'excitations (D, DQ, SDQ).

## 4. Problème de l'extensivité et bilan des méthodes d'IC

### 4.1 Extensivité de l'énergie

L'utilisation d'un nombre limité de configurations (IC tronquée) pose l'importante difficulté de l'*extensivité* de la méthode. On doit attendre qu'une méthode de calcul respecte le caractère de grandeur extensive de l'énergie : si un calcul donne pour une molécule A une énergie  $E_A$ , un calcul de même niveau doit donner exactement  $2E_A$  pour deux molécules A sans interaction (à grande distance l'une de l'autre).

Reprenons l'exemple de  $H_2$  du § 2.2. La fonction d'onde est

$$\Phi = \lambda_0 \Psi_0 + \lambda_1 \Psi_1$$

où  $\Psi_0$  est la configuration  $\sigma^2$  et  $\Psi_1$  la configuration biexcitée  $\sigma^{*2}$ . Cette fonction est une solution approchée de l'hamiltonien  $\hat{H}$ . Soit une seconde molécule  $H_2'$  de fonction d'onde  $\Phi'$ , solution de  $\hat{H}'$ . L'ensemble de ces deux molécules à l'infini (par exemple 100 Å), donc supposées sans interaction admet comme hamiltonien la simple somme  $\hat{H} + \hat{H}'$  : puisque les

électrons et les noyaux d'une des molécules sont très loin de ceux de l'autre, on peut négliger les termes impliquant leurs distances. Dans ce cas, la solution de cet hamiltonien est le produit des fonctions  $\Phi \Phi'$ . En effet, si  $E$  et  $E'$  sont les valeurs propres de  $\hat{H}$  et de  $\hat{H}'$  respectivement et en remarquant que chaque hamiltonien n'agit que sur une des fonctions :

$$\begin{aligned} (\hat{H} + \hat{H}')\Phi\Phi' &= \hat{H}\Phi\Phi' + \hat{H}'\Phi\Phi' \\ &= \Phi' \hat{H}\Phi + \Phi \hat{H}'\Phi' \\ &= \Phi\Phi'(E + E') \end{aligned}$$

En développant le produit  $\Phi \Phi'$  des fonctions :

$$\begin{aligned} \Phi\Phi' &= (\lambda_0\Psi_0 + \lambda_1\Psi_1)(\lambda_0\Psi'_0 + \lambda_1\Psi'_1) \\ &= \lambda_0^2\Psi_0\Psi'_0 + \lambda_1\lambda_0\Psi_0\Psi'_1 + \lambda_1\lambda_0\Psi'_0\Psi_1 + \lambda_1^2\Psi_1\Psi'_1 \end{aligned}$$

Le premier terme est la fonction de l'état « fondamental », les deux suivants sont les biexcitations de chaque molécule et le quatrième est la configuration  $\sigma^{*2}\sigma'^{*2}$ , soit une *quadruple excitation*.

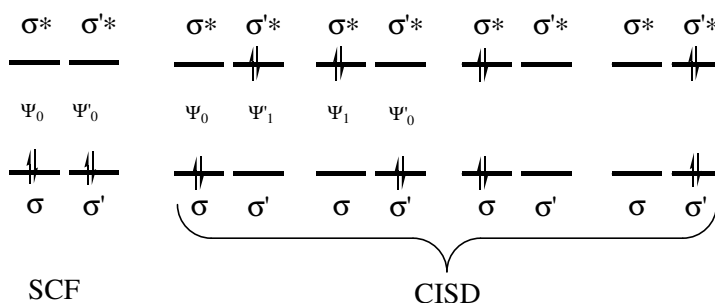


Fig. 4. Déterminants excités dans le CISD de deux molécules  $H_2$  à l'infini

Une IC limitée aux doubles excitations (CISD, Fig. 4) ignore ce dernier terme et l'énergie des deux molécules est alors supérieure à la somme des énergies de chaque molécule isolée.

L'erreur est encore plus importante avec un CAS(2,2) qui n'inclut qu'une seule des configurations diexcitées obtenue par CISD, pouvant être, au gré de l'ordre d'écriture des OM d'essai,  $\Psi_0\Psi'_1$ ,  $\Psi'_0\Psi_1$  ou l'une des configurations aberrantes  $\sigma^2\sigma'^{*2}$  et  $\sigma'^2\sigma^{*2}$  représentant des états ioniques  $H_2^{2+} + H_2^{2-}$ , très peu corrélés, dont l'effet sur l'énergie de corrélation est pratiquement nul. L'extensivité n'est recouverte ici que par un CAS(4,4).

### Exemple

$H_2$ au niveau CAS(2,2)/STO-3G	$E_1 = -1.13728$
soit	$2E_1 = -2.27457$
$H_2 + H_2$ à 5 Å, CAS(2,2)/STO-3G	$E_2 = -2.23771$
$H_2 + H_2$ à 5 Å, CAS(4,4)/STO-3G	$E_3 = -2.27466$

Les méthodes HF, MP2, CC sont extensives. Les méthodes d'IC non complètes ne le sont pas.

## 4.2. Calculs modèles et performances des méthodes d'interactions de configurations

Le tableau montre quelques propriétés de  $H_2$  calculées avec une base cc-PVTZ (comme leur nom l'indique cette famille de base est spécialement adaptée au calcul de l'énergie de corrélation). Les durées de calcul, comprenant l'optimisation de géométrie à partir de la valeur de 0.74 Å et le calcul de la fréquence, sont indicatives et dépendant évidemment de la machine utilisée.

On remarque que  $d$  est trop faible au niveau SCF. C'est généralement le cas des longueurs de liaison, car l'énergie augmente trop vite lors de leur élongation, tendant vers une valeur asymptotique beaucoup trop grande.

Avec une seule configuration excitée du CAS(2,2), cette distance devient au contraire trop grande ; l'augmentation de l'espace actif dans le CAS(2,6) fournit de très bonnes valeurs de  $d$  et  $\nu$ , ainsi que de l'énergie totale. Il faut cependant remarquer que deux électrons seulement étant présents, un espace restreint est suffisant pour traiter l'essentiel de la corrélation. Le fait que la durée du calcul soit identique dans les deux CAS tient essentiellement au fait qu'à partir de 0.74 Å, l'optimisation a été plus longue en CAS(2,2) pour atteindre la valeur finale d'équilibre.

Tableau 1. Distance d'équilibre  $d$ , fréquence de vibration  $\nu$ , énergie totale absolue  $E$  et durée du calcul  $t$  de  $H_2$  à divers niveau (base cc-PVTZ).

	$d(\text{Å})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$E(\text{ua})$	$t(\text{s})$
SFC	0.7344	4588	-1.13299	18
CAS(2,2)	0.7553	4227	-1.15155	25
CAS(2,6)	0.7435	4382	-1.16947	26
MP2	0.7371	4525	-1.1665	27
CISD	0.7425	4411	-1.17234	49
CCSD	0.7425	4411	-1.17234	78
Exp.	0.7416	4395	-1.1762	

Dans ce cas particulier, les méthodes CCSD (il n'y a pas de triple excitations : CCSD(T) est superflu !) et CISD sont équivalentes et donnent des résultats strictement identiques, avec un temps de calcul différent tenant à la nature des algorithmes utilisés. Ces méthodes fournissent  $d$  à moins de 0.2 % près,  $v$  à moins de 0.5 % près et l'énergie de liaison à 10 kJ (2.5 %) près. Si, dans le cas de  $H_2$  les données expérimentales sont extrêmement précises, il n'en est pas toujours de même et les calculs quantiques de qualité peuvent alors s'y substituer avec succès.

Enfin, sur un plan pratique, le calcul analytique des dérivées de l'énergie au niveau CCSD(T) n'est pas disponible dans *Gaussian*. Ces grandeurs sont calculées par de petites variations de géométrie ce qui rend très longue la détermination des géométries d'équilibre (et a fortiori des fréquences). Un bon compromis consiste à optimiser la géométrie à un niveau inférieur (MP2 ou CAS) et de l'utiliser telle quelle pour un calcul CC. La convention suivante est parfois utilisée pour caractériser un calcul de ce type, par exemple :



signifie que la géométrie a été optimisée au niveau MP2/6-31G\*\* et l'énergie obtenue par un calcul unique (*single point calculation*) utilisant cette géométrie.

Le tableau 1 montre un rapport de 4 entre les méthodes SCF et CCSD. Cet écart se creuse rapidement pour de plus grands systèmes. On observe (Tableau 2) la dépendance suivante entre la durée du calcul et la dimension du système :  $N$  est le nombre d'atomes de la deuxième période ; la base utilisée est de type DZ+polarisation (ex. 6-31G\*\*);  $N_{\max}$  l'ordre de grandeur de la taille maximale envisageable.

Tableau 2

Méthode	$t$	$N_{\max}$
IC complète	$N!$	3
CCSD(T)	$N^7$	10
CCSD	$N^6$	15
MP2	$N^5$	30
SCF	$N^2-N^3$	100
AM1,PM3	$N^2-N^3$	centaines
Méca. mol.		milliers