Master II, module 524 : la corrélation électronique

P.Reinhardt
Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI,
4 place Jussieu, F — 75252 Paris CEDEX 05, France
Peter.Reinhardt@upmc.fr

Ce document est une rédaction de mes notes du cours du master, donné pour la première fois en novembre 2004.
September 14, 2006

INTRODUCTION

La solution Hartree-Fock d'un système à n électrons à couches fermées est un déterminant Φ_0, constitué des orbitales moléculaires $\phi_i(\vec{\mathrm{r}})$ qui, à leur tour, sont des combinaisons linéaires des fonctions de base ou orbitales atomiques $\chi_\alpha(\vec{\mathrm{r}})$: $\phi_i(\vec{\mathrm{r}}) = \sum_{\alpha=1}^{N} \; c_{\alpha\, i}\; \chi_\alpha(\vec{\mathrm{r}})$.

$$
\begin{aligned}
|\Phi_0\rangle \; &= \Phi_0(\vec{\mathrm{r}}_1\sigma_\uparrow, \vec{\mathrm{r}}_2\sigma_\downarrow, \; \ldots, \vec{\mathrm{r}}_{n-1}\sigma_\uparrow, \vec{\mathrm{r}}_n\sigma_\downarrow) \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{\mathrm{r}}_1)\sigma_\uparrow & \phi_1(\vec{\mathrm{r}}_2)\sigma_\downarrow & \cdots & \phi_1(\vec{\mathrm{r}}_{n-1})\sigma_\uparrow & \phi_1(\vec{\mathrm{r}}_n)\sigma_\downarrow \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \phi_{n/2}(\vec{\mathrm{r}}_1)\sigma_\uparrow & & \cdots & & \phi_{n/2}(\vec{\mathrm{r}}_n)\sigma_\downarrow \end{vmatrix} \\
&= |\phi_1, \bar{\phi_1}, ..., \phi_n, \bar{\phi_n}\rangle \quad \text{avec } |\phi_i\rangle \; = \phi_i(\vec{\mathrm{r}})\, \sigma_\uparrow \;\; \text{et} \;\; |\bar{\phi_i}\rangle \; = \phi_i(\vec{\mathrm{r}})\, \sigma_\downarrow
\end{aligned}
$$

Elle est normée ($\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = 1$) et elle minimise l'énergie totale du système en question

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

avec l'hamiltonien en unités atomiques

$$\mathbf{H} \; = E_{NN} \; - \frac{1}{2}\sum_i^n \Delta_i - \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|\vec{\mathrm{R}}_I - \vec{\mathrm{r}}_i|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{\mathrm{r}}_i - \vec{\mathrm{r}}_j|}$$

contenant la répulsion des noyaux (E_{NN}), l'énergie cinétique de chaque électron, l'attraction noyau-électron et la répulsion des électrons entre eux.

Nous observons que le déterminant Hartree-Fock n'obeit pas à l'équation de Schrödinger $\mathbf{H}\Psi \; = E\,\Psi$; elle est juste une approximation respectant le principe de Pauli, en laissant chaque électron se balader indépendamment des autres dans le champ moyen de tous les électrons. L'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde — une équation pour les $3n$ coordonnées des électrons — devient une équation à 3 coordonnées pour chaque orbitale séparément avec un opérateur de Fock $\mathbf{F}$

$$\mathbf{F}\phi_i(\vec{\mathrm{r}}) = \epsilon_i\, \phi_i(\vec{\mathrm{r}}) \qquad .$$

L'opérateur de Fock contient les autres électrons implicitement en termes de Coulomb et d'échange par

$$\mathbf{F}\,\phi_i(\vec{\mathrm{r}}) \;=\; \left[-\frac{1}{2}\Delta - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{\mathrm{R}}_I - \vec{\mathrm{r}}|}\right]\phi_i(\vec{\mathrm{r}}) \;+ \\ + \sum_{j\in occ}\left[2\int \frac{\phi_j(\vec{\mathrm{r}}')\phi_j(\vec{\mathrm{r}}')}{|\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}}'|}d^3x'\;\phi_i(\vec{\mathrm{r}}) - \int \frac{\phi_j(\vec{\mathrm{r}}')\phi_i(\vec{\mathrm{r}}')}{|\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}}'|}d^3x'\;\phi_j(\vec{\mathrm{r}})\right] \qquad (1)$$

Les énergies des orbitales ϵ_i sont les intégrales (ou bien les éléments diagonaux de l'opérateur de Fock dans la base des orbitales moléculaires)

$$\epsilon_i = \langle\phi_i|\mathbf{F}|\phi_i\rangle = \underbrace{\langle\phi_i| - \frac{1}{2}\Delta - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{\mathrm{R}}_I - \vec{\mathrm{r}}|}|\phi_i\rangle}_{h_{ii}} \\ + \sum_{j\in occ.}\left[2(\phi_i\phi_i|\phi_j\phi_j) - (\phi_i\phi_j|\phi_j\phi_i)\right]$$

avec les intégrales mono-électroniques h_{ab} et les intégrales bi-électroniques, dans leur notation des chimistes

$$(ab|cd) = \int\int \frac{\phi_a^*(\vec{\mathrm{r}})\,\phi_b(\vec{\mathrm{r}})\,\phi_c^*(\vec{\mathrm{r}}')\,\phi_d(\vec{\mathrm{r}}')}{|\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}}'|}d^3x\,d^3x' \qquad .$$

Cette notation permet d'utiliser facilement la symétrie

$$(ab|cd) = (ba|cd) = (ba|dc) = (ab|dc) = (cd|ab) = (cd|ba) = (dc|ba) = (dc|ab) \qquad .$$

Après ces préliminaires et rappels nous pouvons nous intéresser au problème de la corrélation, c'est-à-dire à la résolution de l'équation de Schrödinger à partir d'une solution des équations Hartree-Fock. Le nom corrélation a été choisi pour rappeller que nous allons au-delà de l'approximation à particules indépendantes dans un champ moyen en tenant compte explicitement des positions (et interactions) rélatives entre électrons. Rappellons-nous égalément que l'approximation Hartree-Fock consiste à chercher une solution à un seul déterminant construit à partir des orbitales mono-électroniques (à trouver via les équations Hartree-Fock), sans aucune fonction de deux, trois etc. coordonnées $\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}}'$, $\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}}'-\vec{\mathrm{r}}''$ etc.

Une énergie de corrélation est ce qui nous manque entre l'énergie exacte de l'état fondamental $|\Psi\rangle$ (avec $\mathbf{H}|\Psi\rangle = E_{exact}|\Psi\rangle$) du système en question et son énergie Hartree-Fock $\langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle$. Elle est toujours négative, puisque l'*approximation* Hartree-Fock ne peut fournir qu'une énergie supérieure à l'énergie exacte.

Il y a deux classes d'approches au calcul de l'énergie de corrélation, dont on parlera dans ce cours : la **théorie de perturbation** et le **calcul variationnel**.

I. THÉORIE DE PERTURBATION

Supposons que nous connaissons les solutions de l'équation de Schrödinger pour un hamiltonien $\mathbf{H}_0$ approché de l'hamiltonien $\mathbf{H}$ complet, et que la différence $\mathbf{V} = \mathbf{H}-\mathbf{H}_0$ soit petite (même si nous ne savons pas comment exprimer "petit"). Nous avons alors des fonctions $\Phi_k^{(0)}$ pour lesquelles nous connaissons

$$\mathbf{H}_0\;|\Phi_k^{(0)}\rangle \;=\; E_k^{(0)}\;|\Phi_k^{(0)}\rangle \qquad ,$$

avec $\langle\Phi_i|\Phi_j\rangle = \delta_{ij}$. L'état fondamental (non-dégénéré) de cet hamiltonien $\mathbf{H}_0$ sera désigné $|\Phi_0\rangle$ avec énergie $E_0^{(0)}$.

A. Développement général

Nous parametrons ensuite l'hamiltonien, la fonction d'onde Ψ et l'énergie E avec un paramètre λ

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 \ + \lambda \, \mathbf{V} \\ |\Psi\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \ |\Psi^{(n)}\rangle \\ E_0 &= \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \ E_0^{(n)} \qquad . \end{aligned}$$

Pour $\lambda = 0$ nous avons notre système connu ($\mathbf{H}_0$), et pour $\lambda = 1$ le système polyélectronique de l'hamiltonien complet est décrit. Les fonctions $|\Psi^{(n)}\rangle$ sont développées sur la base des $|\Phi_k^{(0)}\rangle$:

$$|\Psi^{(n)}\rangle \ = \ \sum_{k=1}^{\infty} \ |\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|\Psi^{(n)}\rangle = \ \sum_{k=1}^{\infty} \ c_k^{(n)} \ |\Phi_k\rangle$$

et nous pouvons admettre l'orthogonalité $\langle\Psi^{(n)}|\Psi^{(m)}\rangle \ = \delta_{nm}$. Il reste à déterminer les coefficients $c_k^{(n)}$ et les énergies $E_0^{(n)}$ pour obtenir l'énergie corrélée E_0 de l'état fondamental. Pour cela nous écrivons l'équation de Schrödinger et nous en sortons des contributions d'ordre commun dans le paramètre λ, puisque cette équation doit être respectée pour toute valeur de λ :

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle = E_0 \, |\Psi\rangle \longrightarrow (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{V}) \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \, |\Psi^{(n)}\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m \, E_0^{(m)} \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \, |\Psi^{(k)}\rangle \qquad (2)$$

Alors par puissances de λ :

$$\begin{aligned} \lambda^0 \ : \qquad \mathbf{H}_0 \, |\Psi^{(0)}\rangle \ &= \ E_0^{(0)} \ |\Psi^{(0)}\rangle \\ \lambda^1 \ : \ \mathbf{H}_0 \, |\Psi^{(1)}\rangle + \mathbf{V} \ |\Psi^{(0)}\rangle \ &= \ E_0^{(0)} \ |\Psi^{(1)}\rangle + \ E_0^{(1)} \ |\Psi^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

Multiplication avec $\langle\Psi^{(0)}| = \langle\Phi_0|$ et intégration, puis avec $\langle\Phi_k|$, donne

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle\Phi_0|\mathbf{H}_0|\Psi^{(1)}\rangle}_{=0} + \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Psi^{(0)}\rangle \ &= \ E_0^{(0)} \ \underbrace{\langle\Phi_0|\Psi^{(1)}\rangle}_{=0} + E_0^{(1)} \ \underbrace{\langle\Phi_0|\Psi^{(0)}\rangle}_{=1} \\ \underbrace{\langle\Phi_k|\mathbf{H}_0|\Psi^{(1)}\rangle}_{=E_k^{(0)}\langle\Phi_k|\Psi^{(1)}\rangle} + \langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Psi^{(0)}\rangle \ &= \ E_0^{(0)} \ \langle\Phi_k|\Psi^{(1)}\rangle + \ E_0^{(1)} \ \underbrace{\langle\Phi_k|\Psi^{(0)}\rangle}_{=0} \end{aligned}$$

alors $E_0^{(1)} = \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Psi^{(0)}\rangle = \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle$ et

$$c_k^{(1)} = \langle\Phi_k|\Psi^{(1)}\rangle = \frac{\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle}{E_0^{(0)} \ - \ E_k^{(0)}} \qquad .$$

Nous avons alors <u>toujours</u>

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \ = \ \langle\Phi_0|\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}|\Phi_0\rangle \ = \ \langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle \ = \ E_{HF} \qquad .$$

La même opération à l'ordre deux :

$$\lambda^2 \;:\; \mathbf{H}_0\,|\Psi^{(2)}\rangle + \mathbf{V}\,|\Psi^{(1)}\rangle \;=\; E_0^{(0)}\,|\Psi^{(2)}\rangle + E_0^{(1)}\,|\Psi^{(1)}\rangle + E_0^{(2)}\,|\Psi^{(0)}\rangle$$

$$\underbrace{\langle\Phi_0|\mathbf{H}_0|\Psi^{(2)}\rangle}_{=\,0} + \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Psi^{(1)}\rangle \;=\; E_0^{(0)}\,\underbrace{\langle\Phi_0|\Psi^{(2)}\rangle}_{=0} + E_0^{(1)}\,\underbrace{\langle\Phi_0|\Psi^{(1)}\rangle}_{=0} + E_0^{(2)}\,\langle\Phi_0|\Psi^{(0)}\rangle$$

$$E_0^{(2)} \;=\; \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Psi^{(1)}\rangle \;=\sum_k \frac{\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle}{E_0^{(0)} \;-\; E_k^{(0)}} \;<\; 0 \quad \text{(Energie)}$$

$$\underbrace{\langle\Phi_k|\mathbf{H}_0|\Psi^{(2)}\rangle}_{=\,E_k^{(0)}\,\langle\Phi_k|\Psi^{(2)}\rangle} + \langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Psi^{(1)}\rangle \;=\; E_0^{(0)}\,\langle\Phi_k|\Psi^{(2)}\rangle + E_0^{(1)}\,\langle\Phi_k|\Psi^{(1)}\rangle + E_0^{(2)}\,\underbrace{\langle\Phi_k|\Psi^{(0)}\rangle}_{=0}$$

$$c_k^{(2)} \;=\; \langle\Phi_k|\Psi^{(2)}\rangle \;=\frac{\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Psi^{(1)}\rangle}{E_0^{(0)} \;-\; E_k^{(0)}} - E_0^{(1)}\,\frac{\langle\Phi_k|\Psi^{(1)}\rangle}{E_0^{(0)} \;-\; E_k^{(0)}} \quad \text{(fonction d'onde)}$$

Alors pour n'importe quel ordre n nous obtenons l'énergie à partir de l'́de la fonction d'onde de l'ordre $n-1$ et les coefficients des énergies et fonctions d'onde des ordres inférieurs :

$$E_0^{(n)} \;=\; \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Psi^{(n-1)}\rangle \qquad \text{(Energie)} \tag{3}$$

$$\begin{aligned} c_k^{(n)} \;=\; \langle\Phi_k|\Psi^{(n)}\rangle \;&=\frac{1}{E_0^{(0)} \;-\; E_k^{(0)}}\Big[\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Psi^{(n-1)}\rangle \\ &\quad -E_0^{(1)}c_k^{(n-1)} - E_0^{(2)}c_k^{(n-2)} - \ldots - E_0^{(n-1)}c_k^{(1)}\Big] \qquad \text{(fonction d'onde)}\ . \end{aligned} \tag{4}$$

B. Perturbation à partir de la fonction Hartree-Fock

Appliquons le développement général au cas d'une fonction d'onde Hartree-Fock pour un système de $2n$ électrons à couches fermées, avec N orbitales moléculaires.

$$\begin{aligned} \mathbf{F}\,\phi_i(\vec{\mathrm{r}}) \;&=\; \epsilon_i\,\phi_i(\vec{\mathrm{r}}) \quad \text{pour} \;\; i=1,\;\ldots,\;N \\ |\Phi_0\rangle \;&=|\phi_1,\bar{\phi}_1,....,\phi_n,\bar{\phi}_n\rangle \\ \langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle \;&=\; E_{HF} \qquad (\text{mais pas} \;\; \mathbf{H}|\Phi_0\rangle \;=\; E_{HF}|\Phi_0\rangle) \end{aligned}$$

et nous définissons d'après Møller et Plesset (*C. Møller, M. S. Plesset*, Phys.Rev. **46** (1934) 618) $\mathbf{H}_0$ et la perturbation $\mathbf{V}$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 \;&=\; \sum_{i=1}^{N} F_{ii}\,a_i^\dagger a_i \;=\; \sum_i \left[h_{ii} + (2\,J_{ii} - K_{ii})\right]\,a_i^\dagger a_i \\ \mathbf{V} \;&=\mathbf{H} - \mathbf{H}_0 \;=\; \sum_{ij}\frac{1}{r_{ij}}\,a_i^\dagger a_j^\dagger a_j a_i \;\; - \sum_i (2\,J_{ii} - K_{ii})\,a_i^\dagger a_i \end{aligned}$$

avec les opérateurs de création $a_i^\dagger$ et d'annihilation a_i, l'opérateur de Fock $\mathbf{F}$ et les opérateurs de Coulomb J et d'échange K

$$J_{ab} = \sum_{j\in occ.} \int\int \frac{\phi_a^*(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_1)\phi_j^*(\vec{r}_2)\phi_j(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\,\mathrm{d}^3\mathrm{r}_1\,\mathrm{d}^3\mathrm{r}_2 = \sum_{j\in occ.}(ab|jj)$$

$$K_{ab} = \sum_{j\in occ.} \int\int \frac{\phi_a^*(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)\phi_j^*(\vec{r}_2)\phi_j(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\,\mathrm{d}^3\mathrm{r}_1\,\mathrm{d}^3\mathrm{r}_2 = \sum_{j\in occ.}(aj|jb)$$

$$\text{puis}\quad h_{ab} = \int \phi_a^*(\vec{r})\left[-\frac{1}{2}\Delta + \sum_{I\in\text{noyaux}}\frac{-Z_I}{|\vec{r}-\vec{R}_I|}\right]\phi_b(\vec{r})\,\mathrm{d}^3\mathrm{r}$$

Ceci donne pour le déterminant Hartree-Fock de l'état fondamental

$$\mathbf{H}_0\,|\Phi_0\rangle = \mathbf{H}_0\,|\phi_1,\bar{\phi}_1,....,\phi_n,\bar{\phi}_n\rangle = \left(2\sum_{i=1}^{n}\epsilon_i\right)|\Phi_0\rangle \neq E_{HF}$$

et pour n'importe quel autre déterminant $|\Phi_k\rangle$ correspondant à un état excité la somme des énergies ϵ_i des orbitales ϕ_i occupées dans ce déterminant. Pour un déterminant diexcité $|\Phi_k\rangle = |\Phi_{ij}^{ab}\rangle = |\phi_1,\bar{\phi}_1,...,\phi_a,\bar{\phi}_i,...,\phi_b,\bar{\phi}_j,...,\phi_n,\bar{\phi}_n\rangle$ par exemple nous avons

$$E_0^{(0)} - E_k^{(0)} = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b \;<\; 0 \qquad .$$

Développons maintenant l'énergie et la fonction d'onde ordre par ordre. En premier ordre nous avons l'énergie Hartree-Fock :

$$E_0^{(1)} = \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\mathbf{H}-\mathbf{H}_0|\Phi_0\rangle \quad\longrightarrow E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle = E_{HF}$$

et les coefficients

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_k \frac{\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle}{E_0^{(0)}-E_k^{(0)}}\,|\Phi_k\rangle = \sum_{i,j=1}^{n}\;\sum_{a,b=n+1}^{N}\;\sum_{\text{spins}} \frac{\langle\Phi_{(i\sigma_i)(j\sigma_j)}^{(a\sigma_a)(b\sigma_b)}|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle}{\epsilon_i+\epsilon_j-\epsilon_a-\epsilon_b}\,|\Phi_{(i\sigma_i)(j\sigma_j)}^{(a\sigma_a)(b\sigma_b)}\rangle \quad . \quad (5)$$

On remarque qu'il n'y a que les déterminants diexcités qui interviennent dans l'expression des coefficients : les déterminants monoexcités n'interagissent pas avec le déterminant Hartree-Fock (théorème de Brillouin : $\langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_i^a\rangle = F_{ia} = 0$), et les déterminants avec trois ou plus d'électrons excités ne peuvent pas non plus interagir avec la référence Φ_0 par un opérateur bi-électronique comme l'hamiltonien $\mathbf{H}$.

Une diexcitation $ij \to ab$ implique six différents paires de spins : ij $\to$ ab, $\bar{\text{i}}$j $\to$ $\bar{\text{a}}$b, i$\bar{\text{j}}$ $\to$ a$\bar{\text{b}}$, $\bar{\text{i}}\bar{\text{j}}$ $\to$ $\bar{\text{a}}\bar{\text{b}}$, $\bar{\text{i}}$j $\to$ $\bar{\text{a}}$b et i$\bar{\text{j}}$ $\to$ a$\bar{\text{b}}$. Nous *définissons* d'ailleurs que les diexcitations ij $\to$ ab et $\bar{\text{i}}\bar{\text{j}}$ $\to$ $\bar{\text{a}}\bar{\text{b}}$ sont les déterminants $|\phi_1\bar{\phi}_1\ldots\phi_a\bar{\phi}_i\ldots\phi_b\bar{\phi}_j\ldots\phi_n\bar{\phi}_n\rangle$ et $|\phi_1\bar{\phi}_1\ldots\phi_i\bar{\phi}_a\ldots\phi_j\bar{\phi}_b\ldots\phi_n\bar{\phi}_n\rangle$. Cette définition est nécessaire parce que par exemple $|\phi_1\bar{\phi}_1\ldots\phi_a\bar{\phi}_i\ldots\phi_b\bar{\phi}_j\ldots\phi_n\bar{\phi}_n\rangle = -|\phi_1\bar{\phi}_1\ldots\phi_b\bar{\phi}_i\ldots\phi_a\bar{\phi}_j\ldots\phi_n\bar{\phi}_n\rangle$. Avec ces précisions nous pouvons écrire l'énergie et les coefficients de la fonction d'onde au deuxième ordre.

$$E_0^{(2)} = \sum_{i\le j=1}^{n}\;\sum_{a\le b=n+1}^{N}\;\sum_{\text{spins}} \frac{\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_{ij}^{ab}\rangle\langle\Phi_{ij}^{ab}|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle}{\epsilon_i+\epsilon_j-\epsilon_a-\epsilon_b} \quad (6)$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n}\;\sum_{a,b=n+1}^{N} \frac{[\,2\,(ia|jb)-(ib|ja)]\;(ia|jb)}{\epsilon_i+\epsilon_j-\epsilon_a-\epsilon_b} \quad (7)$$

Comme exercice on pourrait vérifier le passage de la ligne 6 vers la ligne 7 on jouant avec les sommations, $i \leq j$, $a \leq b$ et la symétrie

$$(ia|jb)^2+(ib|ja)^2-(ia|jb)(ib|ja) \rightarrow 2(ia|jb)^2-(ia|jb)(ib|ja) = [\,2\,(ia|jb)-(ib|ja)]\,(ia|jb) \quad .$$

Nous remarquons également que l'énergie de corrélation au deuxième ordre est <u>toujours</u> négatif, parce qu'en équation 6 nous avons un numérateur positif (éléments de matrice au carré) sur un dénominateur négatif ; la corrélation baisse l'énergie totale.

La fonction d'onde au deuxième ordre est (éq. 4)

$$\begin{aligned} |\Psi^{(2)}\rangle &= \sum_k |\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|\Psi^{(2)}\rangle = \sum_k |\Phi_k\rangle \left[\frac{\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Psi^{(1)}\rangle}{E_0^{(0)}-E_k^{(0)}} - \frac{E_0^{(1)}}{E_0^{(0)}-E_k^{(0)}}\langle\Phi_k|\Psi^{(1)}\rangle| \right] \\ &= \sum_k \sum_m \frac{|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|}{E_0^{(0)}-E_k^{(0)}}\mathbf{V}\frac{|\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|}{E_0^{(0)}-E_m^{(0)}}\mathbf{V}|\Phi_0\rangle - \sum_k \frac{|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|}{E_0^{(0)}-E_k^{(0)}}\mathbf{V}\frac{|\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|}{E_0^{(0)}-E_k^{(0)}}\mathbf{V}|\Phi_0\rangle \end{aligned}$$

et alors l'énergie au troisième ordre (éq. 3)

$$\begin{aligned} E_0^{(3)} &= \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Psi^{(2)}\rangle \\ = \sum_k \sum_m & \quad \langle\Phi_0|\mathbf{V}\frac{|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|}{E_0^{(0)}-E_k^{(0)}}\mathbf{V}\frac{|\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|}{E_0^{(0)}-E_m^{(0)}}\mathbf{V}|\Phi_0\rangle - \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle \sum_k \frac{\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle}{(E_0^{(0)}-E_k^{(0)})^2} \quad (8) \\ &= A^{(3)} + B^{(3)} \end{aligned}$$

où nous avons introduit deux parties, $A^{(3)}$ et $B^{(3)}$, qui seront utilisées plus loin. Nous voyons que le développement sur des orbitales et spins et l'application des simplifications comme au deuxième ordre devient rapidement une entreprise compliquée, malgré la systématique introduite. Chaque ordre demande une sommation nouvelle, donc une explosion du nombre de différents termes à tenir compte.

Contrairement au cas de l'ordre deux nous n'avons pas d'indication sur le signe de la contribution à l'ordre trois : elle peut être positive ou négative, dépendant du cas particulier. En général, la contribution MP3 est petite par rapport à la contribution MP2.

Pour ces deux raisons, souvent on s'arrête au deuxième ordre (MP2), en espérant que les ordres supérieurs ne donnent que des contributions faibles; en pratique on a en MP2 déjà à peu près 90 % de l'énergie de corrélation totale.

C. Un exemple

Un calcul sur une molécule H_2O peut donner quelques nombres. Un calcul simple avec 40 orbitales atomiques (3 fonctions s, 2 p et une d sur l'oxygène, 2 fonctions s et une p sur chaque atome d'hydrogène) et un calcul un peu plus grand (108 orbitales atomiques : 5 s, 4 p, 3 d et 2 f sur oxygène, 4 s, 3 p et 2 d sur chaque hydrogène) sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I. Deux calculs pour une molécule d'eau.

méthode	petite base		grande base	
	E_{Corr} (u.a.)	contribution (u.a.)	E_{Corr} (u.a.)	contribution (u.a.)
HF	−76.02177	—	−76.056856	—
MP2	−0.20009	−0.20009	−0.279643	−0.279643
MP3	−0.20733	−0.00724	−0.283408	−0.003766
MP4	−0.21191	−0.00457	−0.294176	−0.010767
CCSD(T)	−0.212197	—	−0.293028	—
Full CI	−0.216573	—	—	—
E_N		+9.779407		+9.779407
MP0 ($2\sum_i \epsilon_i$)		−47.42950		−47.60803
MP1		−38.37167		−38.22823
term $A^{(3)}$		+1.798053		+2.284163
term $B^{(3)}$		−1.805293		−2.287929

D. Langage diagrammatique

Pour travailler plus profondement avec les équations de la théorie de la perturbation, et pour notamment prouver une propriété importante, nous allons introduire un système graphique — un langage diagrammatique, d'après les travaux de Goldstone (1957).

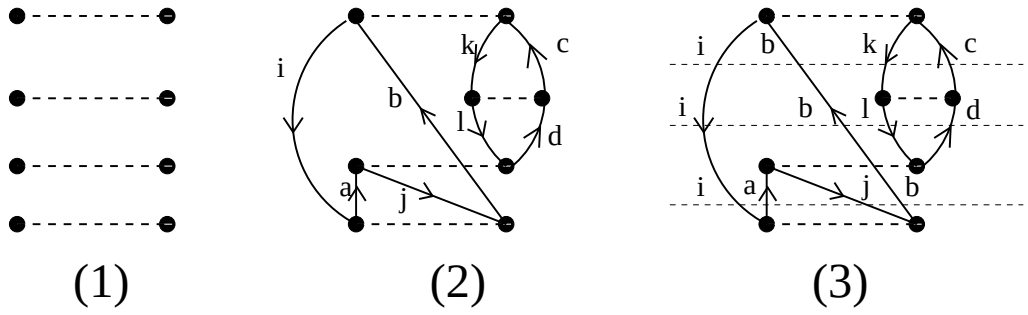


FIG. 1. Un diagramme représentant une contribution au quatrième order de perturbation Møller-Plesset. A gauche il n'y a que les points d'interaction biélectronique, au milieu le diagramme complet, et à droite le diagramme avec les lignes horizontales pour déterminer le dénominateur.

Une contribution à l'ordre n est représentée par n points dédoublés empilés (étape 1 sur la figure). Ensuite nous mettons dans chaque point une ligne descendante (trou ou orbitale occupée) et une ligne montante (particule ou orbitale virtuelle) pour relier tous les points du diagramme par des chemins fermés. Nous devrons établir toutes les possibilités de relier les points une par une, et trouver la contribution à l'énergie de corrélation de chaque diagramme. Pour cela il y a un jeu de règles à appliquer :

1. Nous sommons sur toutes les lignes internes du diagramme
$$\sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \sum_a \sum_b \sum_c \sum_d$$
2. chaque liaison horizontale entre 2 points donne lieu à une intégrale biélectronique en notation des chimistes regroupant les orbitales qui se retouvent dans un point
$$(ib|kc)(kl|cd)(ja|ld)(ia|jb)$$
3. nous mettons une ligne horizontale entre chaque paire de points. Chaque ligne donne un facteur au dénominateur par les énergies des orbitales $\sum_{i\in occ}\epsilon_i - \sum_{a\in virt}\epsilon_a$ dont les lignes sont coupées par la ligne horizontale :
$$(\epsilon_i+\epsilon_k-\epsilon_b-\epsilon_c)(\epsilon_i+\epsilon_l-\epsilon_b-\epsilon_d)(\epsilon_i+\epsilon_j-\epsilon_a-\epsilon_b)$$
4. le signe de la contribution est donnée par le nombre de boucles fermées et le nombre de trous comme
$$(-1)^{\text{boucles+trous}}$$
5. si le diagramme possède d'un plan de symétrique vertical, nous devrons le multiplier par un facteur 1/2.
6. pour tenir compte des différents combinaisons de spins pour un système à couches fermées nous multiplions la contribution par un facteur 2^{boucles}

Appliqué au diagramme du quatrième ordre de la Figure 1 cela donne

$$(-1)^{4+2}\,2^2 \sum_{ijkl}\sum_{abcd} \frac{(ib|kc)(kl|cd)(ja|ld)(ia|jb)}{(\epsilon_i+\epsilon_k-\epsilon_b-\epsilon_c)(\epsilon_i+\epsilon_l-\epsilon_b-\epsilon_d)(\epsilon_i+\epsilon_j-\epsilon_a-\epsilon_b)} \quad .$$

Au deuxième ordre nous avons seulement deux diagrammes

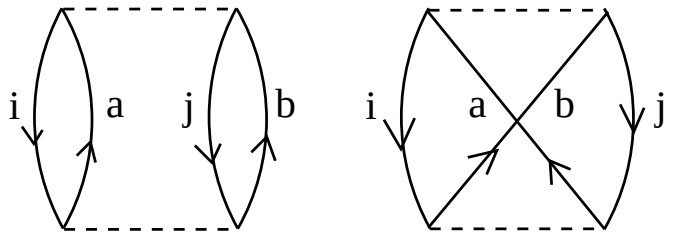


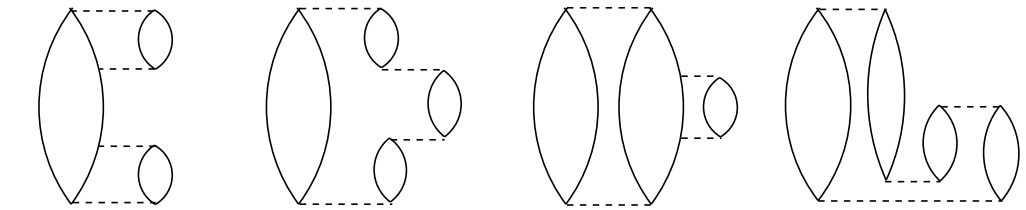
FIG. 2. Les deux diagrammes fondamentaux de MP2.

qui nous donnent tout de suite l'expression dérivée auparavant (équation 7) :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2}\left[2\sum_{ij}\sum_{ab}\frac{(ia|jb)^2}{\epsilon_i+\epsilon_j-\epsilon_a-\epsilon_b} - \sum_{ij}\sum_{ab}\frac{(ia|jb)(ib|ja)}{\epsilon_i+\epsilon_j-\epsilon_a-\epsilon_b}\right]$$

VERIFIER le facteur 2!!!!

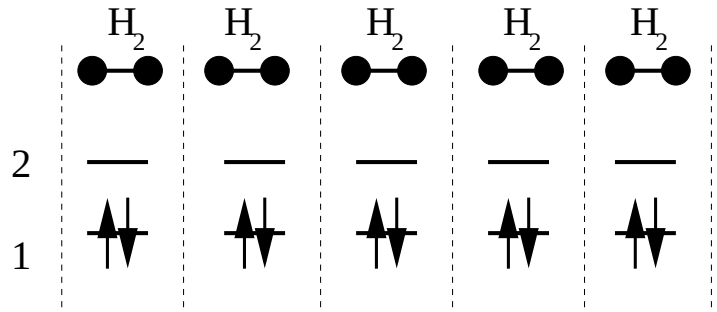
A quoi bon ce langage diagrammatique – nous avons déjà établi les expressions analytiques ? Parfois il est utile, surtout si on s'intéresse aux développements méthodologiques. Tout de suite nous établissons qu'au deuxième order il n'y a que des déterminants diéxités (comme au troisième ordre parce que nous ne pouvons qu'aller de la réference $|\Phi_0\rangle$ vers des diexcités $|\Phi_D\rangle$, ensuite de $|\Phi_D\rangle \rightarrow |\Phi_D\rangle$ pour refermer le chemin par $|\Phi_D\rangle \rightarrow |\Phi_0\rangle$), et au quatrième ordre il y a des déterminants mono-, di-, tri- et quadriexcités à respecter :



Nous voyons par la suite deux autres applications des diagrammes.

E. La compensation de termes au troisième ordre

Nous introduisons un système modèle, constitué de N molécules d'hydrogène sans interaction intermoléculaire, en base minimale. Les deux électrons de chaque molécule sont alors dans une orbitale occupée, et une orbitale virtuelle est produite sur chaque site.



Nous n'avons que deux énergies orbitalaires

$$\epsilon_1 = h_{11} + (2\,J_{11} - K_{11}) = h_{11} + (11|11)$$
$$\epsilon_2 = h_{22} + 2J_{12} - K_{12} = h_{22} + 2\,(11|22) - (12|12)$$

et donc qu'un seul dénominateur

$$\Delta = E_0^{(0)} - E_k^{(0)} = 2\,(\epsilon_1 - \epsilon_2) < 0 \qquad .$$

L'énergie en ordre zéro est de $E_0 = 2\,N\,\epsilon_1$, et l'énergie Hartree-Fock de

$$E_{HF} = 2\,N\,h_{11} + N\,(2\,J_{11} - K_{11}) = N\,(2\,h_{11} + J_{11}) \qquad ,$$

les deux bien proportionnelles au nombre de molécules N. La corréction de l'énergie au premier ordre est

$$E_0^{(1)} = \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\mathbf{H} - \mathbf{H}_0|\Phi_0\rangle = E_{HF} - E_0^{(0)} = -N\,J_{11} \qquad .$$

L'énergie au deuxième ordre nous fournit l'élément de matrice $\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_k\rangle$:

$$E_0^{(2)} \;=\; -\sum_{ijab} \frac{(2\,(ia|jb) - (ib|ja))\;(ia|jb)}{\Delta} = \frac{N\,K_{12}^2}{\Delta} \quad \longrightarrow \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_k\rangle = K_{12} \qquad .$$

Avec ces préliminaires nous pouvons exprimer tout de suite le deuxième terme de l'équation 8 ($E^{(3)} = A^{(3)} + B^{(3)}$) :

$$B^{(3)} \;=\; -\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle \;\sum_k \frac{\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_k\rangle^2}{\Delta^2} \;=\; -(-N\,J_{11})\,N\,\frac{K_{12}^2}{\Delta^2} \sim N^2 \tag{9}$$

et nous nous aperçevons que ce terme a une croissance quadratique avec le nombre de particules. Nous devons alors trouver dans $A^{(3)}$ une contribution qui contrebalance cette proportionalité inattendue.

Calculons alors le terme $A^{(3)}$:

$$A^{(3)} \;= \sum_k \sum_m \langle\Phi_0|\mathbf{V}\frac{|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}}\mathbf{V}\frac{|\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}}\mathbf{V}|\Phi_0\rangle = \sum_k \sum_m \frac{K_{12}^2}{\Delta^2}\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_m\rangle$$

Par construction l'élément $\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_m\rangle$ ne peut être différent de zéro qu'à condition que l'excitation k et l'excitation m sont sur la même molécule, donc

$$\sum_k \sum_m \langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_m\rangle \quad \longrightarrow \quad N\,\langle\Phi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|\mathbf{V}|\Phi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle \tag{10}$$

Nous savons que

$$\langle 1_1\bar{1}_1 \ldots 2_i\bar{2}_i \ldots |\mathbf{H}|1_1\bar{1}_1 \ldots 2_i\bar{2}_i \ldots\rangle = (N-1)\,(\bar{1}\,\bar{1}|11) + (\bar{2}\,\bar{2}|22) + 2(N-1)\,h_{11} + 2\,h_{22}$$
$$\langle 1_1\bar{1}_1 \ldots 2_i\bar{2}_i \ldots |\mathbf{H}_0|1_1\bar{1}_1 \ldots 2_i\bar{2}_i \ldots\rangle = 2(N-1)\,\epsilon_1 + 2\,\epsilon_2$$

L'insertion des ϵ et la différence $\mathbf{H}-\mathbf{H}_0$ nous donne l'élément de matrice cherché :

$$\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_m\rangle = -(N-1)\,J_{11} + J_{22} - 4\,J_{12} + 2\,K_{12}$$

et alors

$$A^{(3)} \;=\; -\frac{N^2 J_{11} K_{12}^2}{\Delta^2} + N\,\frac{J_{11} + J_{22} - 4\,J_{12} + 2\,K_{12}}{\Delta^2} K_{12}^2 \qquad . \tag{11}$$

La somme $A^{(3)} + B^{(3)}$ (équation 9 et équation 11) a donc une croissance correcte avec le nombre de particules par la compensation des termes quadratiques en N.

Dans un développement diagrammatique nous n'avons pas cette compensation : la partie $\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \Phi_0 \rangle$ du terme $B^{(3)}$ n'ayant pas d'équivalent diagrammatique, ce terme doit être nécessairement compensé quelque part. Dès le début nous n'incluons que des termes à croissance proportionnelle au nombre de particules, mais nous avons 12 diagrammes différents à considérer au lieu de deux termes analytiques.

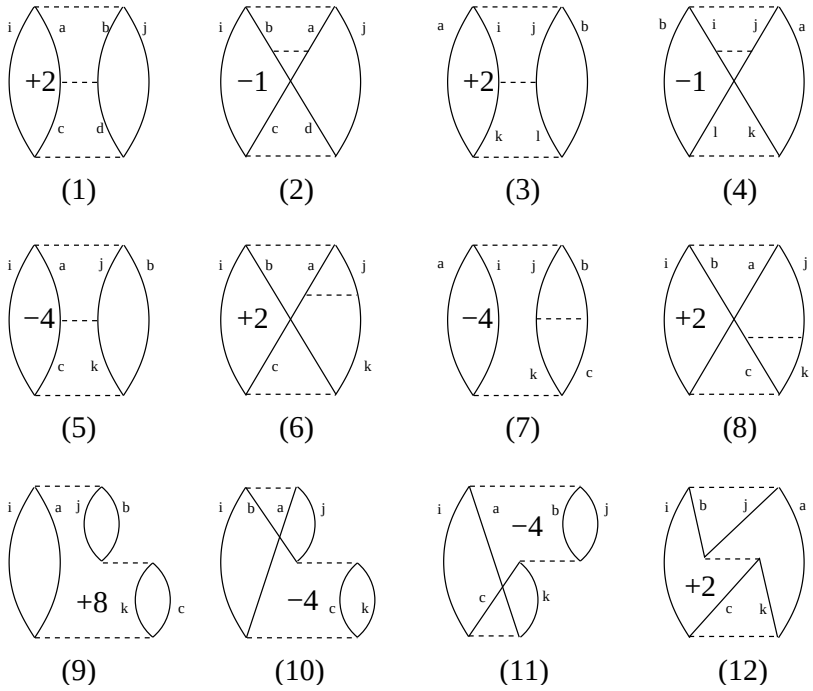


FIG. 3. Les 12 diagrammes à respecter au troisième ordre de perturbation. Pour chaque diagramme le signe et le poids est indiqué.

Dans notre système modèle les interaction biélectroniques ne sont différents de zéro qu'à condition que les 4 orbitales impliquées sont sur la même molécule. Par conséquent les connexions et les indices dans un diagrammes ne peuvent jamais sortir de cette molécule ; nous avons alors un diagramme par molécule pour n'importe quel ordre de perturbation et alors toujours une croissance linéaire avec le nombre de particules. Ceci constitue le théorème des agrégats liés (Linked Cluster Theorem) de Goldstone.

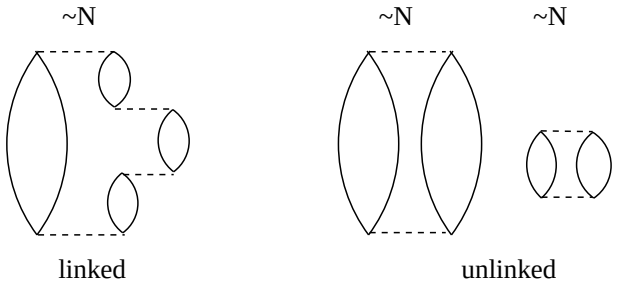
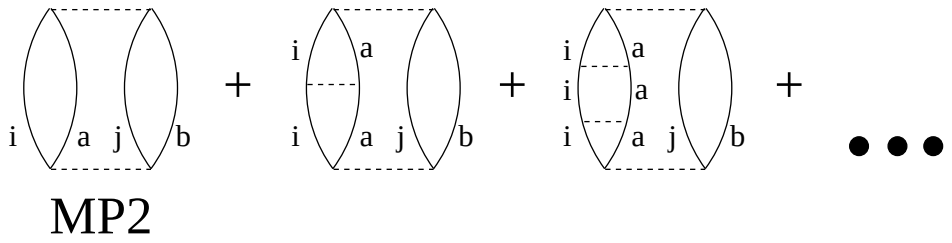


FIG. 4. Le diagramme à gauche donne lieu à une contribution toujours proportionnelle à N, tandis que le diagramme non-lié à droite amène à une double somme et, par conséquent, à une croissance quadratique de la contribution. Par construction les diagrammes non-liés sont exclus de la série diagrammatique.

F. Sommations infinies

Nous pouvons travailler ordre par ordre, MP2, puis MP3, puis MP4 etc., avec de plus en plus de diagrammes différents. Nous avons vu que le nombre de diagrammes devient rapidement très grand et chaque ordre rajoute une sommation de plus sur des orbitales occupées et une sommation de plus sur les orbitales virtuelles. Une alternative à ce traitement de force brute sera de trouver les interactions les plus importantes et sommer ces interactions le plus loin possible, en négligeant les interactions sans importance, même si leur nombre est plus important. L'idée derrière cette demarche est que l'énergie de corrélation croît linéairement avec le nombre de particules dans une molécule. Par conséquent il devrait exister une manière de rendre le calcul également d'une croissance linéaire, ou au moins d'une croissance inférieur à une croissance exponentielle du nombre de termes à évaluer.

Voyons alors une façon de faire des sommations sans effort supplémentaire. Nous prenons les deux diagrammes fondamentaux (Figure 2) et nous introduisons des interactions entre les propagateurs sans changer d'indices du diagramme. La figure montre un exemple que nous allons regarder plus en détail :



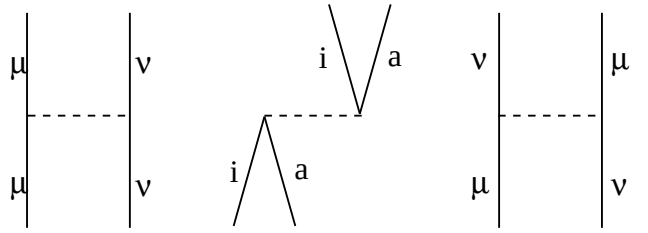
Par la sommation immédiate d'une série géométrique la sommation infinie peut s'écrire comme

$$\sum_{ijab} \frac{(ia|jb)^2}{\Delta_{ij}^{ab}} \left(1 - \frac{(ii|aa)}{\Delta_{ij}^{ab}} + \frac{(ii|aa)}{\Delta_{ij}^{ab}} \frac{(ii|aa)}{\Delta_{ij}^{ab}} - \frac{(ii|aa)}{\Delta_{ij}^{ab}} \frac{(ii|aa)}{\Delta_{ij}^{ab}} \frac{(ii|aa)}{\Delta_{ij}^{ab}} + \ldots - \ldots\right)$$

$$= \sum_{ijab} \frac{(ia|jb)^2}{\Delta_{ij}^{ab}} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{(ii|aa)}{\Delta_{ij}^{ab}} \right)^n \right] = \sum_{ijab} \frac{(ia|jb)^2}{\Delta_{ij}^{ab}} \left[\frac{1}{1 + \frac{(ii|aa)}{\Delta_{ij}^{ab}}} \right]$$

$$= \sum_{ijab} \frac{(ia|jb)^2}{\Delta_{ij}^{ab} + J_{ia}}$$

avec l'intégrale biélectronique $J_{ia} = (ii|aa)$ et le dénominateur $\Delta_{ij}^{ab} = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b$. La sommation infinie se reduit alors en une intégrale supplémentaire dans le dénominateur. En incluant toutes les possibilités de dessiner des diagrammes sans changer les indices



$(\mu\mu|\nu\nu)=J_{\mu\nu}$ $(ia|ia)=K_{ia}$ $(\mu\nu|\mu\nu)=K_{\mu\nu}$

nous réalisons un shift général

$$\Delta_{ij}^{ab} \longrightarrow \Delta_{ij}^{ab} - \tilde{J}_{ij} - \tilde{J}_{ab} + \tilde{J}_{ia} + \tilde{J}_{ib} + \tilde{J}_{ja} + \tilde{J}_{jb}$$

où $\tilde{J}_{\mu\nu}$ est la combinaison $J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}\delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu}$ dépendent des spins des deux orbitales impliquées. Les éléments d'échange K ne sont présents que si les orbitales sont occupées par des électrons de même spin.

Le nouveau dénominateur peut s'écrire comme

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \mathbf{H} - E_{HF} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle$$

qui nous amène à la perturbation dite Epstein-Nesbet (1955) avec une autre décomposition de l'hamiltonien complet :

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_0^{EN} &= \sum_I |\Phi_I\rangle\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_I\rangle\langle\Phi_I| \\
\mathbf{V}^{EN} &= \sum_{I \neq J} |\Phi_I\rangle\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_J\rangle\langle\Phi_J| \\
E_0^{(0)} &= \langle\Phi_0| \left(\sum_I |\Phi_I\rangle\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_I\rangle\langle\Phi_I| \right) |\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = E_{HF} \\
E_0^{(1)} &= 0
\end{aligned}$$

et les numérateurs $\langle\Phi_0|\mathbf{V}^{EN}|\Phi_I\rangle = \langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_I\rangle = \langle\Phi_0|\mathbf{V}^{MP}|\Phi_I\rangle$ de la série Møller-Plesset. Cette série de perturbation implique déjà au deuxième ordre des sommations de diagrammes de tous les ordres de la série Møller-Plesset. Néanmoins, ses propriétés sont très difficile à évaluer, ce qui fait que cette décomposition de l'hamiltonien n'est que rarement utilisée aujourd'hui.

II. INTERACTION DE CONFIGURATIONS

L'équation de Schrödinger nous sert encore de base de départ

$$\mathbf{H}\Psi \;=\; E\,\Psi \qquad .$$

A l'inverse du dévéloppement en série de perturbations nous essayons ici de minimiser l'énergie totale par variation des coefficients du développement de Ψ en référence Φ_0 et en déterminants excités Φ_I :

$$\Psi = c_0\,\Phi_0 + \sum_k c_I\,\Phi_I$$

Nous gardons la condition de normalisation $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ par un multiplicateur λ de Lagrange, ce qui nous donne un fonctionnel $\mathcal{L}(\{c_I\};\lambda)$ a minimiser :

$$\begin{aligned} E(\{c_I\}) \;&=\; \langle c_0\Phi_0 + \sum_I\, c_I\Phi_I|\mathbf{H}|c_0\Phi_0 + \sum_J\, c_J\Phi_J\rangle \\ \mathcal{L}(\{c_I\};\lambda) \;&=\; E(\{c_I\}) \;-\; \lambda\,(\langle\Psi|\Psi\rangle - 1) \end{aligned}$$

Les dérivées nous amènent avec $\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_J\rangle \;=\; \langle\Phi_J|\mathbf{H}|\Phi_I\rangle$ à un système d'équations linéaires

$$\begin{aligned} 0 \;=\; \frac{\partial\mathcal{L}(\{c_I\};\lambda)}{\partial c_I} \;&=\; 2\left(c_I\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_I\rangle + \sum_{J\neq I} c_J\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_J\rangle\right) - 2\,\lambda\left(\sum_J c_J\,\underbrace{\langle\Psi_I|\Psi_J\rangle}_{\delta_{IJ}}\right) \\ &=\; 2\left(c_0\,\langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_I\rangle + \sum_J c_J\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_J\rangle - \lambda c_I\right) \\ 0 \;=\; \frac{\partial\mathcal{L}(\{c_I\};\lambda)}{\partial c_0} \;&=\; 2\left(c_0\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_I\rangle + \sum_J c_J\langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_J\rangle - \lambda\,c_0\right) \end{aligned}$$

Nous recherchons alors un vecteur propre $(c_0,\{c_I\})$ et une valeur propre λ (la plus petite pour l'état fondamental) de la matrice de $\mathbf{H}$ dans la base de tous les déterminants excités

$$\begin{pmatrix} H_{00} & \cdots & H_{0I} & \cdots \\ \vdots & \ddots & & \\ H_{0I} & \cdots & H_{II} & \cdots \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ \vdots \\ c_I \\ \vdots \end{pmatrix} \;=\; \lambda \begin{pmatrix} c_0 \\ \vdots \\ c_I \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{12}$$

Nous nommons λ l'énergie totale E et nous normons la fonction en divisant par c_0 (normation intermédiaire). La première ligne du système à vecteur propre devient alors une équation pour déterminer l'énergie de corrélation

$$\langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle + \sum_I c_I\,\langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_I\rangle \;=\; \lambda \;= E_{tot} \;=\; E_{HF} + E_{Corr} \qquad .$$

D'où l'expression générale de l'énergie de corrélation <u>variationnelle</u>

$$E_{Corr} \;=\; \sum_I\, c_I\;\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle \tag{13}$$

où I ne sont que les déterminants diexcités. L'argument de la restriction sur les diexcités est le même que pour la perturbation MP2 : les monoexcitations n'interagissent pas avec la référence grace au théorème de Brillouin, et les excitations au-delà des diexcitations ne peuvent pas non plus interagir avec la référence par un opérateur **bi**électronique.

Equation 13 est donc toujours utilisable, même si la fonction d'onde contient des déterminants triexcités, quadriexcités etc. Par contre, en perturbation, les déterminants quadriexcités contribuaient explicitement dans l'expression de l'énergie à partir du quatrième ordre — nous n'avions pas de fonction propre de l'hamiltonien. En perturbation (ou autre méthode où $\mathbf{H}\Psi \neq E\Psi$) nous sommes en principe amenés à calculer explicitement pour $\Psi = \Phi_0 + \sum_I c_I \Phi_I$

$$\begin{aligned} E_{Corr} &= E_{tot} - E_{HF} = \frac{\langle\Psi|\mathbf{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} - \langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle \\ &= \frac{E_{HF} + \sum_I \left[2c_I \langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle + c_I^2\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_I\rangle\right] + \sum_{I<J} 2\, c_I c_J \langle\Phi_J|\mathbf{H}|\Phi_I\rangle}{1 + \sum_I c_I^2} - E_{HF} \end{aligned} \quad (14)$$

Pour dériver des expressions bien plus simples de l'énergie $E^{(2)}$ (éq. 7) et $E^{(3)}$ (éq. 8), en perturbation, nous avions dévéloppé les coefficients de la fonction d'onde et l'énergie en même temps — d'où le besoin de diagrammes impliquant déterminants mono-, di-, tri- etc. excités explicitement. Mais nous n'avions pas une fonction d'onde, puis une énergie par équation 14; que l'ensemble des amplitudes et énergies après convergence satisfera rigoureusement l'équation de Schrödinger et fournira une fonction d'onde corrélée. Équation 13 nous donne une énergie de corrélation variationnelle, équation 14 une énergie associée à une fonction d'onde quelconque, et équations 7 et 8 des énergies de corrélation perturbatives.

A. Réduction de la taille de la matrice d'IC

Pour un calcul d'une interaction de configurations nous avons besoin de la matrice de l'hamiltonien en base des déterminants considérés. Ceci peut être une affaire bien importante : prenons N orbitales moléculaires disponibles, et $n_\uparrow$, $n_\downarrow$ électrons (de spin $\uparrow$ et $\downarrow$). Nous arrivons alors à construire

$$N_{Det} = \frac{N!}{(N-n_\uparrow)!\, n_\uparrow!} \times \frac{N!}{(N-n_\downarrow)! n_\downarrow!} \quad (15)$$

déterminants différents. Pour l'exemple d'H_2O (10 électrons dans 24 orbitales moléculaires) ceci nous laisse a priori avec 1.8×10^9 déterminants — et une matrice de $\mathbf{H}$ à construire et diagonaliser de la même taille. Ce "Full CI" (IC complet) n'est donc possible que pour des systèmes de petite taille.

Une restriction immédiate et intuitive est de réduire le dégré d'excitation en n'utilisant que des déterminants mono- et di-excités — nous avons vu que les coefficients des diexcitations déterminent l'énergie de corrélation. Grace au théorème de Brillouin (interaction nulle entre référence et des monoexcités) notre matrice $\mathbf{H}$ prend la forme suivante :

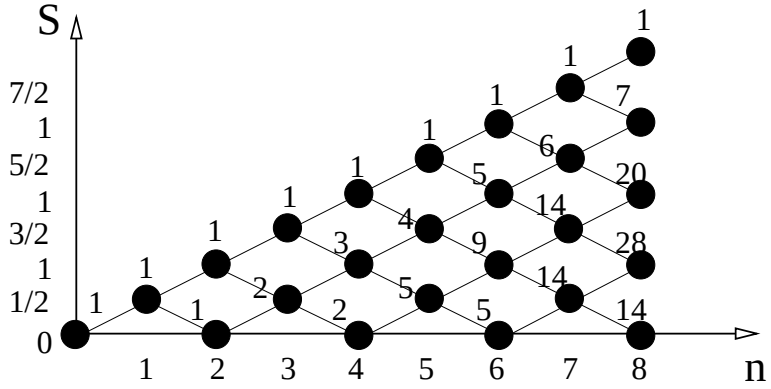
$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle 0|\mathbf{H}|0\rangle & 0 & \langle 0|\mathbf{H}|D\rangle \\ 0 & \langle S|\mathbf{H}|S\rangle & \langle S|\mathbf{H}|D\rangle \\ \langle 0|\mathbf{H}|D\rangle & \langle S|\mathbf{H}|D\rangle & \langle D|\mathbf{H}|D\rangle \end{pmatrix} \quad (16)$$

Des 1.8×10^9 déterminants de l'IC complet il nous ne resteront que $12636 \approx 1.8 \times 10^4$ déterminants des mono- et diexcitations, c'est-à-dire le problème à resoudre a été réduit d'un facteur 100 000.

Au-delà de cette réduction importante on peut se rendre compte qu'au fait la plupart des éléments de la matrice sont strictement zéro. Nous verrons pourquoi.

1. Par symétrie de spin

Une fonction d'onde à couches fermées est un singulet, et l'IC ne change point cette propriété. A partir des déterminants simples nous pouvons alors construire des fonctions propres de spin dont que singulets n'interagissent avec la référence. Et tout élément de la matrice $\langle\Psi_I|\mathbf{H}|\Psi_J\rangle$ entre deux fonctions propres de spin différent devient automatiquement zéro, puisque $\mathbf{H}$ n'a pas d'influence sur le spin. Par exemple les deux monoexcitations $i \to a$ et $\bar{\imath} \to \bar{a}$ donnent lieu à un singulet $\Psi^S_{ia} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi^a_i + \Phi^{\bar{a}}_{\bar{\imath}})$ et un triplet $\Psi^T_{ia} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi^a_i - \Phi^{\bar{a}}_{\bar{\imath}})$. Le diagramme de Kotani ou diagramme généalogique



nous renseigne combien de fonctions propres de spin S nous pouvons construire à partir d'un nombre n d'électrons non-appariés donné. Le nombre N de déterminants excités à utiliser pour construire ces fonctions propres de spin est

$$N = \sum_{n_\alpha=0}^{n/2} \left(\frac{(n/2)!}{n_\alpha!(n/2-n_\alpha)!} \right)^2 \quad .$$

Ceci ressemble legèrement au triangle de Pascal. Un exemple : quatre couches ouvertes, alors $1+4+1 = 6$ simples déterminants disponibles pour former six fonctions propres de spin linéairement indépendantes, dont 2 singlets, trois triplets et un quintet. Avec huit électrons (déterminants au moins quadriexcités) nous aurons $1 + 16 + 36 + 16 + 1 = 70$ différents déterminants pour 14 singlets in dépendants ; la réduction de la matrice à diagonaliser devient donc importante.

2. Construction de fonctions propres de spin

Ce chapitre est un peu indépendant du reste, puisque pour un calcul d'IC il nous suffit en principe de savoir qu'il y a une réduction d'effort en construisant des fonctions propres

de spin. Comment procéder pour celà est une autre paire de manches, qui peut être traité ailleurs. Neanmoins je considère la connaissance des procédures importante, même si je n'en ai pas parlé dans le cours.

Une fonction propre de spin obéit à

$$\mathbf{S}^2\,|\Psi\rangle \;=\; \hbar^2 S(S+1)\,|\Psi\rangle$$

Avec les identités

$$\begin{aligned}
\mathbf{S}^2 &= \mathbf{S}_x^2+\mathbf{S}_y^2+\mathbf{S}_z^2 = \mathbf{S}_-\mathbf{S}_+ + \hbar\,\mathbf{S}_z+\mathbf{S}_z^2\\
\mathbf{S}_- &= \sum_i \mathbf{s}_-(i)\,; \quad \mathbf{S}_+ = \sum_i \mathbf{s}_+(i)\\
\mathbf{S}_-\mathbf{S}_+ &= \sum_i \mathbf{s}_-(i)\,\mathbf{s}_+(i) + \sum_{i\neq j}\mathbf{s}_-(i)\,\mathbf{s}_+(j)\\
\mathbf{S}_z|\Psi\rangle &= \frac{1}{2}\,(n_\alpha - n_\beta)\,|\Psi\rangle\\
\left(\sum_i \mathbf{s}_-(i)\,\mathbf{s}_+(i)\right)\;|\Psi\rangle &= n_\beta\,\hbar^2\,|\Psi\rangle\\
\left(\sum_{i\neq j} \mathbf{s}_-(i)\,\mathbf{s}_+(j)\right)\;|\Psi\rangle &= \hbar^2\sum_P \underbrace{\mathbf{P}_{\alpha\beta}}_{\text{Permutation d'un spin }\alpha\text{ avec un spin }\beta}\;|\Psi\rangle
\end{aligned}$$

nous obtenons finalement une expression pour $\mathbf{S}^2$:

$$\mathbf{S}^2\,|\Psi\rangle \;=\; \left\{\sum_P \mathbf{P}_{\alpha\beta} \;+\frac{1}{4}\Big((n_\alpha-n_\beta)^2+2\,(n_\alpha+n_\beta)\Big)\right\}\hbar^2|\Psi\rangle \tag{17}$$

La méthode directe pour obtenir des fonctions propres de spin sera d'établir la matrice $\langle\Phi_I|\mathbf{S}^2|\Phi_J\rangle$ dans la base de déterminants simples, de diagonaliser cette matrice et de ne retenir que les fonctions propres correspondantes au spin global (valeurs propres) souhaité.

Example: 4 spins avec $n_\alpha = n_\beta = 2$, donc $\alpha\alpha\beta\beta$, $\alpha\beta\beta\alpha$, $\alpha\beta\alpha\beta$, $\beta\alpha\beta\alpha$, $\beta\alpha\alpha\beta$, $\beta\beta\alpha\alpha$.

Sur la diagonale de la matrice nous avons $\frac{1}{4}\left((n_\alpha-n_\beta)^2+2\,(n_\alpha+n_\beta)\right)=2$ puisqu'il n'y a pas de permutation de spin. Hors de la diagonale nous avons 1 s'il y a *une* différence et 0 pour *deux* différences (e.g. $\langle\alpha\alpha\beta\beta|\sum_P P_{\alpha\beta}|\beta\beta\alpha\alpha\rangle = 0$). Ce qui donne comme matrice 6×6

$$\mathbf{S}^2 \;=\; \begin{pmatrix}
2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0\\
1 & 2 & 1 & 1 & 0 & 1\\
1 & 1 & 2 & 0 & 1 & 1\\
1 & 1 & 0 & 2 & 1 & 1\\
1 & 0 & 1 & 1 & 2 & 1\\
0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 2
\end{pmatrix}$$

avec les valeurs propres 0, 0, 2, 2, 2, et 6 pour 2 singulets ($S=0$), 3 triplets ($S=1$) et un quintet ($S=2$).

Cependant, pour n'obtenir que des combinaisons linéaires de bon spin, nous pouvons nous servir d'un opérateur de projection. L'opérateur

$$\frac{1}{\hbar^2}\Big(\mathbf{S}^2 - \hbar^2\,S_k(S_k+1)\Big)$$

appliqué sur une fonction de spin ne nous laisse que la partie qui ne correspond pas au spin S_k. Il suffit alors de retirer d'une fonction d'onde Ψ toutes les contributions qui ne correspondent pas au spin S_n souhaité par le produit

$$\mathbf{O}_{S_n} \;=\; \prod_{k\neq n} \frac{1}{\hbar^2}\left(\mathbf{S}^2 - \hbar^2\, S_k(S_k+1)\right) \tag{18}$$

Si on voudrait, par exemple, construire la composante du quartet ($S = 3/2$) du déterminant $|\phi_1\phi_2\bar{\phi}_3\rangle = |\alpha\alpha\beta\rangle$ on applique l'opérateur éliminant la contribution du doublet ($S = 1/2$) :

$$\begin{aligned}\mathbf{O}_{3/2}|\alpha\alpha\beta\rangle \;&=\left\{\sum_P \mathbf{P}_{\alpha\beta} \;+\frac{1}{4}\left((n_\alpha - n_\beta)^2 + 2\,(n_\alpha + n_\beta)\right)\right\}|\alpha\alpha\beta\rangle - \frac{3}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle \\ &=\; |\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle \;= |\phi_1\phi_2\bar{\phi}_3\rangle + |\phi_1\bar{\phi}_2\phi_3\rangle + |\bar{\phi}_1\phi_2\phi_3\rangle\end{aligned}$$

Par symétrie nous avons trouvé alors tout de suite la seule combinaison linéaire correspondant à $S = 3/2$ et $S_z = 1/2$ à retenir :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|\phi_1\phi_2\bar{\phi}_3\rangle + |\phi_1\bar{\phi}_2\phi_3\rangle + |\bar{\phi}_1\phi_2\phi_3\rangle\right)$$

au lieu des trois déterminants séparés. Plus symboliquement pour $|\Psi\rangle = a\,|\Psi_{3/2}\rangle + b\,|\Psi_{1/2}\rangle$ et $\mathbf{O}_{3/2} = 1/\hbar^2\,\left(\mathbf{S}^2 - \frac{3}{4}\hbar^2\right)$:

$$\begin{aligned}\mathbf{O}_{3/2}|\Psi\rangle \;&=\; a\,\frac{3}{2}\cdot\frac{5}{2}\,|\Psi_{3/2}\rangle - \frac{3}{4}\,|\Psi_{3/2}\rangle + b\,\frac{3}{4}\,|\Psi_{1/2}\rangle - b\,\frac{3}{4}\,|\Psi_{1/2}\rangle \\ &=\; a\,\frac{12}{4}|\Psi_{3/2}\rangle = 3\,a\,|\Psi_{3/2}\rangle\end{aligned}$$

La composante $|\Psi_{1/2}\rangle$ a disparu, comme désiré.

3. En considérant la symétrie spatiale

Supposons que le système en question ait une symétrie spatiale, exprimée par son groupe de symétrie. La densité électronique et alors la fonction d'onde doivent être de la même symétrie spatiale, alors dans la fonction d'onde nous n'avons que a retenir des fonctions excités de la même symétrie spatiale que la référence. Mais, contrairement au cas de symétrie de spin, nous pouvons avoir des éléments $\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_J\rangle$ non nuls entre fonctions de symétrie différentes, à condition que ses ingrédients donnent une fonction totalement symétrique — sinon, l'intégration $\langle|\rangle$ donne zéro. En langage de la théorie des groupes nous devons établir le produit direct de toutes les représentations irréductibles des contributions à l'intégrand et voir si ce produit appartient à la représentation irréductible a_1 du groupe spatial de la molécule en question. Pour un déterminant ou une combinaison linéaire de déterminants de spin différent, mais avec les mêmes orbitales spatiales, la représentation irréductible de cette fonction est le produit direct des représentations irréductibles de ses orbitales : la première étape est alors, comme pour les spins, de construire des orbitales spatiales adaptées à la symétrie de la molécule. L'hamiltonien $\mathbf{H}$ appartient déjà à a_1, de même l'opérateur de

Fock, ce qui fait que les orbitales canoniques non-dégénérées sont automatiquement fonctions propres des opérations de symétrie. Implicitement ceci était toujours utilisé en parlant des orbitales s, p, d etc pour atomes ou des orbitales σ et π pour molécules diatomiques.

Pour établir la symétrie spatiale d'un déterminant il nous faut maintenant un tableau de multiplication de représentations irréductibles pour le groupe spatial auquel notre molécule appartient. L'affaire est simple pour des représentations irréductibles unidimensionnelles — les seuls groupes avec des représentations irréductibles unidimensionnelles sont les sous-groupes du groupe D_{2h}, ce qui explique pourquoi un certain nombre de programmes de chimie théorique ne peuvent traiter que ces opérations de symétrie. Sinon, la logique interne des programmes, et le maintien de tableaux de multiplication de représentations irréductibles multidimensionnelles et la décomposition des produits en nouvelles représentations irréductibles, devient rapidement très complexe.

Après analyse de la symétrie spatiale, la matrice **H** devient une matrice décomposée en blocs pour chaque symétrie spatiale différente, et, par conséquent, sa diagonalisation peut se faire bloc par bloc.

Par exemple (voir les exercices) le groupe C_{2v} a les représentations irréductibles a_1, a_2, b_1 et b_2 avec le tableau de multiplication suivant

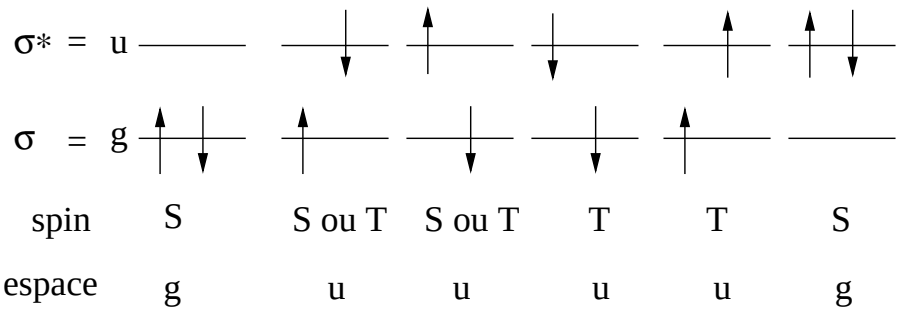
C_{2v}	a_1	a_2	b_1	b_2
a_1	a_1	a_2	b_1	b_2
a_2		a_1	b_2	b_1
b_1			a_1	a_2
b_2				a_1

La partie non-nulle de la matrice de l'hamiltonien se réduit fortement puisqu'il n'y a que les produits directs $a_1 \otimes a_1 = a_2 \otimes a_2 = b_1 \otimes b_1 = b_2 \otimes b_2$ qui donnent a_1 :

$$\langle\ \mathrm{H}\ \rangle = \begin{pmatrix} * & * & * & * \\ * & * & * & * \\ * & * & * & * \\ * & * & * & * \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{array}{c} \\ a_1 \\ a_2 \\ b_1 \\ b_2 \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} a_1 & a_2 & b_1 & b_2 \end{array} \\ \begin{pmatrix} * & 0 & 0 & 0 \\ 0 & * & 0 & 0 \\ 0 & 0 & * & 0 \\ 0 & 0 & 0 & * \end{pmatrix} \end{array}$$

B. Exemple H_2

Pour combiner les deux réductions possibles nous regardons une seule molécule d'hydrogène H_2, dans un base minimale. Les deux orbitales moléculaires à former σ et σ^* sont de symétrie "gerade" (pair) et "ungerade" (impair). A partir de la référence nous pouvons construire 6 déterminants différents



pour lesquelles symétrie spatiale et valeur de $\mathbf{S}^2$ sont données. Nous voyons que le seul déterminant ayant les mêmes symétries et de spin et d'espace est la diexcitation $g\bar{g} \rightarrow u\bar{u}$, donc il suffira de construire une matrice 2×2 pour un IC complet en base minimale.

La fonction d'onde est $\Psi = \Phi_{1\bar{1}} + c_{2\bar{2}}\,\Phi_{2\bar{2}}$ avec le seul paramètre $c_{2\bar{2}}$ à déterminer. Rappellons-nous les quantités nécessaires pour constriure la matrice $\mathbf{H}$:

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle\Phi_{1\bar{1}}|\mathbf{H}|\Phi_{1\bar{1}}\rangle = 2\,h_{11} + (11|11) \\ E_{2\bar{2}} &= \langle\Phi_{2\bar{2}}|\mathbf{H}|\Phi_{2\bar{2}}\rangle = 2\,h_{22} + (22|22) \\ & \langle\Phi_{1\bar{1}}|\mathbf{H}|\Phi_{2\bar{2}}\rangle = (12|12) = K_{12} \end{aligned}$$

Le système à valeurs propres est donc

$$\begin{pmatrix} E_{HF} & K_{12} \\ K_{12} & E_{2\bar{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_{2\bar{2}} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 \\ c_{2\bar{2}} \end{pmatrix} \tag{19}$$

avec les valeurs propres

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= E_{HF} + \underbrace{\frac{E_{2\bar{2}} - E_{HF}}{2}}_{\Delta} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{2\bar{2}} - E_{HF}}{2}\right)^2 + K_{12}^2} \\ &= E_{HF} + \underbrace{\Delta \pm \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}}_{E_{Corr}} \end{aligned} \tag{20}$$

C. Le défaut de croissance avec le nombre de particules

L'IC étant une méthode variationnelle et simple à mettre en œuvre, cherchant un minimum d'énergie pour une forme de dévéloppement donnée, elle semble d'être préférable à la perturbation. Néanmoins, l'interaction de configurations souffre d'un défaut de croissance avec le nombre de particules, ce que nous montrons ici.

Prenons nos N molécules d'H_2 sans interaction comme dans le chapitre précédent avec les mêmes déterminants di-excités à l'intérieur d'une molécule I ($|\Phi_I\rangle = |\Phi^{2\bar{2},I}_{1\bar{1},I}\rangle$)), pour construire l'interaction de configurations restreint aux double excitations. Le système linéaire devient alors

$$\begin{pmatrix} E_{HF} & K_{12} & \dots & \dots & K_{12} \\ K_{12} & E_{2\bar{2}} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ K_{12} & 0 & \dots & 0 & E_{2\bar{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_{2\bar{2}} \\ \vdots \\ \vdots \\ c_{2\bar{2}} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 \\ c_{2\bar{2}} \\ \vdots \\ \vdots \\ c_{2\bar{2}} \end{pmatrix} \tag{21}$$

Les éléments $\langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_J \rangle$ sont strictement zéro (voir équation 10), et les coefficients $c_{2\bar{2},I}$ des excitations sont tous pareils. La solution des équations se trouve en resolvant les deux équations

$$\begin{aligned} K_{12} + c_{2\bar{2}}\, E_{2\bar{2}} = c_{2\bar{2}}(E_{HF} + E_{Corr}) \quad &\longrightarrow \quad c_{2\bar{2}} = \frac{K_{12}}{E_{Corr} - 2\Delta} \\ E_{HF} + N\, K_{12}\, c_{2\bar{2}} = E_{HF} + E_{Corr} \quad &\longrightarrow \quad E_{Corr} = N\, c_{2\bar{2}}\, K_{12} = \frac{N K_{12}^2}{E_{Corr} - 2\,\Delta} \end{aligned} \tag{22}$$

avec le Δ défini auparavant (éq. 20), donc l'équation quadratique en E_{Corr}

$$E_{Corr}^2 - 2\,\Delta\, E_{Corr} - N\, K_{12}^2 \;=\; 0$$

avec la solution de plus basse énergie

$$E_{Corr} \;=\; \Delta - \sqrt{\Delta^2 + N\, K_{12}^2} \qquad . \tag{23}$$

L'énergie de corrélation devient proportionnelle à $\sqrt{N}$ au lieu d'une croissance linéaire avec la taille du système.

Ce défaut devient rapidement embettant quand on considère des grandes molécules, et rend une application de l'interaction de configuration restreint aux diexcitations impossible pour des systèmes périodiques, où l'on s'intéresse à l'énergie de corrélation par maille èlémentaire, donc $E_{Corr}/N \to (1/\sqrt{N}) \to 0$.

Une correction souvent utilisé est celle dite "de Davidson", en jouant sur la norme de la fonction d'onde et qui améliore les résultats pour des systèmes pas trop grands. En développant la racine de l'équation 23 nous obtenons

$$\begin{aligned} E_{Corr} \;&=\; \Delta - \Delta \underbrace{\sqrt{1 + \frac{N\, K_{12}^2}{\Delta^2}}}_{\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2} \\ &\approx -\frac{N\, K_{12}^2}{2\Delta} + \frac{N^2\, K_{12}^4}{8\Delta^3} \qquad . \end{aligned} \tag{24}$$

Nous essayons de compenser le terme proportionel en N^2. Nous avons utilisé la norme intermédiaire ($\Psi = \Phi_0 + \sum_I \Phi_I$), et nous pouvons normer Ψ correctement à 1 en divisant tous les coefficients par $1/\langle \Psi | \Psi \rangle$, ce qui nous donne un coefficient c_0 devant la référence Φ_0. En utilisant l'identité (nous nommons c le coefficient $c_{2\bar{2}}$)

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 + N\, c^2 \;\to\; \quad 1 \;=\; \frac{1}{\langle \Psi | \Psi \rangle} + \frac{N\, c^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \underbrace{\frac{1}{1 + N\, c^2}}_{c_0^2} + \frac{N\, c^2}{1 + N\, c^2} \tag{25}$$

nous pouvons écrire

$$(1 - c_0^2) = \frac{N\,c^2}{1 + N\,c^2} \approx N\,c^2\,(1 - N\,c^2) \to N\,c^2 \tag{26}$$

en ne retenant que le terme proportionnel en N. En multipliant cette approximation avec l'énergie de corrélation (éq. 24) et en utilisant $c = K_{12}/(E_{Corr} - 2\Delta) \approx -K_{12}/(2\,\Delta)$ nous trouvons comme terme principal

$$(1 - c_0^2)\,E_{Corr} \approx \frac{N\,K_{12}^2}{4\,\Delta^2}\left(-\frac{N\,K_{12}^2}{2\Delta}\right) = -\frac{N^2\,K_{12}^4}{8\Delta^3} \qquad , \tag{27}$$

le négatif du terme quadratique en N de l'équation 24. En remplaçant E_{Corr} par $(2-c_0^2)\,E_{Corr}$ avec le c_0 de la fonction d'onde normée à 1 nous avons alors compensé le terme en N^2, et nous pouvons espérer que cette correction nous laisse utiliser l'IC des mono- et diexcités pour des systèmes plus grands — à condition que $N\,c^2$ reste petit devant Δ et 1 pour justifier les approximations introduites.

D. IC multi-références

Une autre approche au problème des interactions des configurations limités consiste à n'utiliser que des excitations importantes selectionnées et, par contre, d'inclure quelques configurations d'excitation supérieure. Par exemple, la perturbation nous donne une indication rapide, quelles configurations diexcitées pourraient être importantes. L'ensemble de la référence et de ces diexcités sélectionnées engendre une espace, sur lequel nous pouvons faire des mono- et diexcitations, incluant ainsi tous les déterminants mono-excités et quelques déterminants tri- et quadri-excités.

- L'espace initial est donné par la référence Hartree-Fock Φ_0
- On ajoute tous les déterminants diexcités qui baissent, en perturbation, l'énergie totale au moins par un seuil ϵ :
$$\epsilon < \left| \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \Phi_I \rangle^2}{\langle \Phi_I | \mathbf{H_0} - E_0^{(0)} | \Phi_I \rangle^2} \right|$$
- Tous les mono- et diexcitations sur ces éléments de l'espace des multiples références sont ajoutées, et la matrice $\mathbf{H}$ entre ces déterminants est diagonalisée.
- En baissant le seuil ϵ une série des espaces plus en plus grands est obtenu, et une extrapolation $\epsilon \to 0$ permet d'estimer l'énergie d'un IC complet des mono-, di-, tri- et quadriexcitations, sans être obligé de l'executer en sa totalité.

Cette procédure peut être bien intéressante pour corréler les quatre électrons du système π d'une triple liaison telle que celle d'une molécule N_2 ou d'une molécule CO.