Au-delà du champ moyen : Perturbation, Interaction de Configuration, Coupled Cluster

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

Nous résumons à grands traits le parcours de la perturbation simple, MP2, et de l'interaction de configurations vers le Coupled-Cluster. Les interconnexions des méthodes nous amènent finalement aux IC habillées.

INTRODUCTION

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

$$
\begin{aligned}
|\Phi_0\rangle &= \Phi_0(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \ldots, \vec{r}_{n-1}\sigma_{n-1}, \vec{r}_n\sigma_n) \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)(\sigma_\uparrow)_1 & \phi_1(\vec{r}_1)(\sigma_\downarrow)_1 & \cdots & \phi_{n/2}(\vec{r}_1)(\sigma_\uparrow)_1 & \phi_{n/2}(\vec{r}_1)(\sigma_\downarrow)_1 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n)(\sigma_\uparrow)_n & & \cdots & & \phi_{n/2}(\vec{r}_n)(\sigma_\downarrow)_n \end{vmatrix} \\
&= |\phi_1, \bar{\phi}_1, ..., \phi_{n/2}, \bar{\phi}_{n/2}\rangle \quad \text{avec } |\phi_i\rangle = \phi_i(\vec{r})\,\sigma_\uparrow \ \text{ et } \ |\bar{\phi}_i\rangle = \phi_i(\vec{r})\,\sigma_\downarrow
\end{aligned}
$$

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

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

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'obéit 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 déplacer 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 $\mathbf{F}$

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

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

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

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)

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

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

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

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 rappeler que nous allons au-delà de l'approximation à particules indépendantes dans un champ moyen en tenant compte explicitement des positions (et interactions) relatives entre électrons. Rappelons-nous également 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 $\vec{r}-\vec{r}'$, $\vec{r}-\vec{r}'-\vec{r}''$ 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 étant variationnelle ne peut fournir qu'une énergie supérieure à l'énergie exacte.

I. THÉORIE DE PERTURBATION ET INTERACTION DE CONFIGURATIONS

Nous rappelons rapidement les deux méthodes de base de s'approcher de l'équation de Schrödinger et de l'énergie de corrélation : la **théorie de perturbation** et le **calcul variationnel**.

A. 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 $E_0^{(0)}$.

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

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0\; + \lambda\; \mathbf{V} \quad ; \quad |\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n\, |\Psi^{(n)}\rangle \quad ; \quad E_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n\; E_0^{(n)} \qquad . \tag{2}$$

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 :

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle = E_0\,|\Psi\rangle \longrightarrow (\mathbf{H}_0 + \lambda\mathbf{V}) \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n\,|\Psi^{(n)}\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m\, E_0^{(m)} \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k\,|\Psi^{(k)}\rangle \tag{3}$$

En faisant le tri par puissances de λ, et en projetant soit contre Φ_0, soit Φ_k, nous obtenons en alternance des énergies $E_0^{(n)}$ et des coefficients pour chaque ordre, $c_k^{(n)}$, 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 :

$$E_0^{(n)} \; = \; \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Psi^{(n-1)}\rangle \tag{4}$$

$$\begin{aligned} c_k^{(n)} \; = \; \langle\Phi_k|\Psi^{(n)}\rangle \; &= \; \frac{1}{E_0^{(0)} \; - \; E_k^{(0)}} \Big[\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Psi^{(n-1)}\rangle \\ &\quad -E_0^{(1)}c_k^{(n-1)} - E_0^{(2)}c_k^{(n-2)} - \ldots - E_0^{(n-1)}c_k^{(1)}\Big] \; . \end{aligned} \tag{5}$$

Nous avons <u>toujours</u>

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

B. Interaction de configurations

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

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

A l'inverse du développement 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 $\mathcal{L}(\{c_I\};\lambda)$ à 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

$$\begin{pmatrix} H_{00} & \cdots & H_{0I} & \cdots \\ \vdots & \ddots & & \\ H_{0I} & \cdots & H_{II} & \cdots \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ \vdots \\ c_I \\ \vdots \end{pmatrix} \; = \; \lambda\; \begin{pmatrix} c_0 \\ \vdots \\ c_I \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{6}$$

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>

$$E_{Corr} \; = \; \sum_I c_I\; \langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle \tag{7}$$

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

II. DIGESTION

Equation 7 est donc toujours utilisable, même si la fonction d'onde contient des déterminants triexcités, quadriexcités etc — à condition d'avoir une fonction propre de $\mathbf{H}$. Par contre, en perturbation, où nous n'avons une fonction propre de $\mathbf{H}$ qu'après sommation infinie de tous les ordres, les déterminants quadriexcités contribuaient explicitement dans l'expression de l'énergie à partir du quatrième ordre. En perturbation (ou autre méthode où $\mathbf{H}\Psi \neq E\Psi$) nous sommes en principe amenés à calculer explicitement pour $\Psi = \Phi_0 + \sum_I c_I \Phi_I$

$$\begin{aligned} E_{Corr} = E_{tot} - E_{HF} &= \frac{\langle\Psi|\mathbf{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} - \langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle \\ &= \frac{E_{HF} + \sum_I \left[2c_I \langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle + c_I^2\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_I\rangle\right] + \sum_{I<J} 2\, c_I c_J \langle\Phi_J|\mathbf{H}|\Phi_I\rangle}{1 + \sum_I c_I^2} - E_{HF} \end{aligned} \tag{8}$$

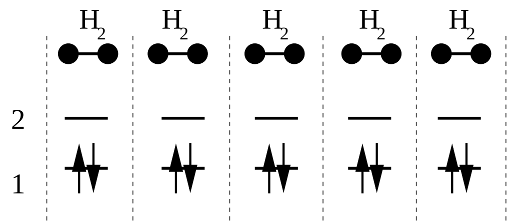
Pour dériver des expressions bien plus simples de l'énergie $E^{(2)}$ (éq. 18) et $E^{(3)}$ (éq. 19), en perturbation, nous allons dévélopper les coefficients de la fonction d'onde et l'énergie en même temps — faisant apparaître explicitement des déterminants mono-, di-, tri- etc. excités.

Équation 7 nous donne une énergie de corrélation variationnelle, équation 8 une énergie associée à une fonction d'onde quelconque, et équations 4 et 5 des énergies de corrélation perturbatives.

L'énergie de corrélation est toujours négative pour une interaction de configurations (nous minimisons l'énergie totale), et en deuxième ordre de perturbation. Cependant, 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.

A. 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 développement 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 N molécules d'H_2 en base minimale, sans interaction. Ceci implique que les seuls déterminants à prendre en compte sont des diexcités sur la même molécule I ($|\Phi_I\rangle = |\Phi_{1\bar{1},I}^{2\bar{2},I}\rangle$), pour construire l'interaction de configurations restreint aux doubles excitations, ICSD.

Rappelons-nous les quantités nécessaires pour construire la matrice $\mathbf{H}$ pour une seule molécule:

$$\begin{aligned} \langle\Phi_{1\bar{1}}|\mathbf{H}|\Phi_{1\bar{1}}\rangle &= E_{HF} = 2\,h_{11} + (11|11) \\ \langle\Phi_{2\bar{2}}|\mathbf{H}|\Phi_{2\bar{2}}\rangle &= E_{2\bar{2}} = 2\,h_{22} + (22|22) \\ \langle\Phi_{1\bar{1}}|\mathbf{H}|\Phi_{2\bar{2}}\rangle &= (12|12) = K_{12} \end{aligned} \tag{9}$$

Le système à valeurs propres est donc

$$\begin{pmatrix} E_{HF} & K_{12} \\ K_{12} & E_{2\bar{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_{2\bar{2}} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 \\ c_{2\bar{2}} \end{pmatrix} \tag{10}$$

avec les valeurs propres

$$\begin{aligned} E_\pm &= E_{HF} + \underbrace{\frac{E_{2\bar{2}} - E_{HF}}{2}}_{\Delta} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{2\bar{2}} - E_{HF}}{2}\right)^2 + K_{12}^2} \\ &= E_{HF} + \underbrace{\Delta \pm \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}}_{E_{Corr}} \end{aligned} \tag{11}$$

En prenant N molécules indépendantes le système linéaire devient

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

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

$$\begin{aligned} K_{12} + c_{2\bar{2}}\, E_{2\bar{2}} = c_{2\bar{2}}(E_{HF} + E_{Corr}) \quad &\longrightarrow \quad c_{2\bar{2}} = \frac{K_{12}}{E_{Corr} - 2\Delta} \\ E_{HF} + N\, K_{12}\, c_{2\bar{2}} = E_{HF} + E_{Corr} \quad &\longrightarrow \quad E_{Corr} = N\, c_{2\bar{2}}\, K_{12} = \frac{N K_{12}^2}{E_{Corr} - 2\,\Delta} \end{aligned} \tag{13}$$

avec le Δ défini auparavant (éq. 11), 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

$$E_{Corr} \;=\; \Delta - \sqrt{\Delta^2 + N\, K_{12}^2} \qquad . \tag{14}$$

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

Ce défaut devient rapidement gênant 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 élémentaire, donc $E_{Corr}/N \to (1/\sqrt{N}) \to 0$.

Une correction souvent utilisée est celle dite "de Davidson",[1,2] améliorant les résultats pour des systèmes pas trop grands en jouant sur la norme de la fonction d'onde. En développant la racine de l'équation 14 nous obtenons

$$E_{Corr} \;=\; \Delta - \Delta \underbrace{\sqrt{1+\frac{N\,K_{12}^2}{\Delta^2}}}_{\sqrt{1+x}\approx 1+\frac{1}{2}x-\frac{1}{8}x^2} \;\approx -\frac{N\,K_{12}^2}{2\Delta}+\frac{N^2\,K_{12}^4}{8\Delta^3} \qquad . \tag{15}$$

Nous essayons de compenser le terme proportionnel 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. Nous pouvons écrire

$$c_0^2 = \frac{1}{1+N\,c^2} \approx 1 - N\,c^2 \tag{16}$$

en ne retenant que le terme proportionnel en N. En multipliant cette approximation avec l'énergie de corrélation (éq. 15) et en utilisant $c = K_{12}/(E_{Corr} - 2\Delta) \approx -K_{12}/(2\,\Delta)$ nous trouvons comme terme principal

$$(1-c_0^2)\,E_{Corr} \approx \frac{N\,K_{12}^2}{4\,\Delta^2}\left(-\frac{N\,K_{12}^2}{2\Delta}\right) = -\frac{N^2\,K_{12}^4}{8\Delta^3} \qquad , \tag{17}$$

le négatif du terme quadratique en N de l'équation 15. 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.

B. Pas en perturbation, à n'importe quel ordre

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.

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

et nous définissons d'après Møller et Plesset[3] $\mathbf{H}_0$ et la perturbation $\mathbf{V}$

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

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

$$\begin{aligned}
J_{ab} \;&=\; \sum_{j\in occ.}\int\!\!\int \frac{\phi_a^*(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_1)\phi_j^*(\vec{r}_2)\phi_j(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\,d^3r_1\,d^3r_2 = \sum_{j\in occ.}(ab|jj) \\
K_{ab} \;&=\; \sum_{j\in occ.}\int\!\!\int \frac{\phi_a^*(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)\phi_j^*(\vec{r}_2)\phi_j(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\,d^3r_1\,d^3r_2 = \sum_{j\in occ.}(aj|jb) \\
\text{puis} \quad h_{ab} \;&=\; \int \phi_a^*(\vec{r})\left[-\frac{1}{2}\Delta + \sum_{I\in\text{noyaux}}\frac{-Z_I}{|\vec{r}-\vec{R}_I|}\right]\phi_b(\vec{r})\,d^3r
\end{aligned}$$

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

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

Les formules générales (éq. 4 et éq. 5) donnent pour les énergies en 2e et 3e ordre au-delà du 1er ordre ($E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{HF}$)

$$E_0^{(2)} \;=\; \sum_k \frac{\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{18}$$

$$\begin{aligned}
E_0^{(3)} \;&=\; \sum_k\sum_m \langle\Phi_0|\mathbf{V}\frac{|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}}\mathbf{V}\frac{|\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}}\mathbf{V}|\Phi_0\rangle \\
&\qquad - \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle \sum_k \frac{\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle}{(E_0^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \\
&= A^{(3)} + B^{(3)}
\end{aligned} \tag{19}$$

Pour des éléments de matrice nous pouvons mettre

$$\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_k\rangle = \langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_k\rangle \tag{20}$$

pour $I \neq 0$, puisque la partie monoélectronique $\mathbf{H}_0$ ne contribue pas dans ce cas de deux différences orbitalaires entre déterminants. Eq. 18 donne alors par

$$E_0^{(2)} = \sum_k \frac{\langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_k\rangle^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} = N\frac{K_{12}^2}{2\,(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \sim N \tag{21}$$

une croissance correcte avec le nombre de molécules. Regardons le 3e ordre : le terme $\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle$ dans $B^{(3)}$ est la différence entre E_{HF} et l'ordre zéro, donc $\sim N$, plus précisément $\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle = -N\,J_{11}$ pour les N molécules de H_2 sans interaction. Comme au 2e ordre nous pouvons écrire

$$B^{(3)} = -(-N\,J_{11})\left(N\,\frac{K_{12}^2}{4(\epsilon_1-\epsilon_2)^2}\right) \sim N^2 \tag{22}$$

ce qui indiquerait une mauvaise croissance avec le nombre de molécules. Cependant, il reste à calculer le terme $A^{(3)}$. 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 soient sur la même molécule, donc

$$\sum_k\sum_m \langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle \quad\longrightarrow\quad N\,\langle\Phi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|\mathbf{V}|\Phi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle K_{12}^2 \tag{23}$$

L'élément encore manquant $\langle\Phi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|\mathbf{V}|\Phi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle$ se calcule comme

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

et alors

$$A^{(3)} = -\frac{N^2 J_{11} K_{12}^2}{\Delta^2} + N\,\frac{J_{11} + J_{22} - 4\,J_{12} + 2\,K_{12}}{\Delta^2} K_{12}^2 \quad . \tag{24}$$

La somme $A^{(3)} + B^{(3)}$ (équation 22 et équation 24) a donc une croissance correcte avec le nombre de particules par la compensation des termes quadratiques en N.

Le "théorème des agrégats liés" (Linked Cluster Theorem) de Goldstone (1957)[4] donne une preuve que la bonne croissance est toujours incluse dans la perturbation.

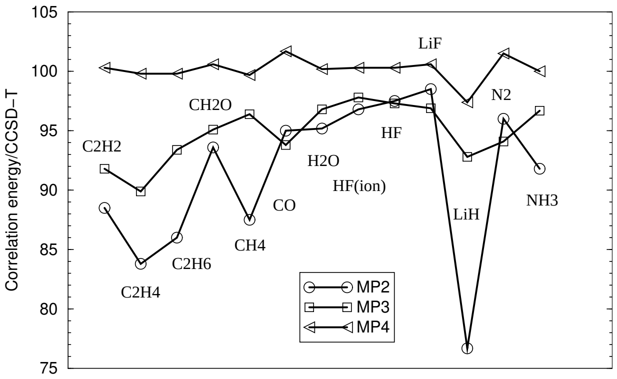


FIG. 1. Quelques petites molécules en base TZP.

C. Un exemple de perturbation Møller-Plesset

Un calcul sur une molécule H_2O peut donner quelques nombres. Un calcul simple avec 24 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.

	petite base		grande base	
méthode	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

III. BUT ULTIME: BONNE FONCTION D'ONDE, CROISSANCE CORRECTE

Essayons alors de sommer à l'infini certaines contributions de perturbation. Faisant ainsi nous avons toujours une méthode de croissance correcte, et par la sommation infinie l'espoir d'inclure les contributions les plus importantes à l'énergie de corrélation.

A. Sommations infinies

En introduisant dans la somme du 2e ordre

$$\sum_k \langle \Phi_0|\mathbf{H}\left|\frac{|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|}{E_0^{(0)}-E_k^{(0)}}\right|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle = \sum_k H_k H_k$$

des éléments "diagonaux"

$$\mathbf{V}\left|\frac{|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|}{E_0^{(0)}-E_k^{(0)}}\right| = V_k$$

et en ne retenant que des termes de croissance correcte nous obtenons une somme géométrique infinie

$$\begin{aligned} E^{(\infty)} &= \sum_k (H_k H_k + H_k V_k H_k + H_k V_k V_k H_k + \ldots) \\ &= \sum_k H_k H_k \left(1 + q_k + q_k^2 + q_k^3 + \ldots\right) = \sum_k H_k H_k \left(\frac{1}{1-q_k}\right) \quad . \end{aligned} \tag{25}$$

Par conséquent, la sommation infinie se fait sans significativement plus de travail qu'une perturbation Møller-Plesset habituelle – il faut déterminer pour chaque terme k un q_k correspondant. Le résultat est connu sous le nom "perturbation Epstein-Nesbet" (Réf. 5, 6) et consiste à remplacer le dénominateur $\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j$ par

$$\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j - \tilde{J}_{ij} - \tilde{J}_{ab} + \tilde{J}_{ia} + \tilde{J}_{ib} + \tilde{J}_{ja} + \tilde{J}_{jb} \tag{26}$$

où $\tilde{J}_{\mu\nu}$ est la combinaison $J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}\delta_{\sigma_\mu\sigma_\nu}$, dépendant 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 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 difficiles à évaluer, ce qui fait que cette décomposition de l'hamiltonien n'est que rarement utilisée aujourd'hui.

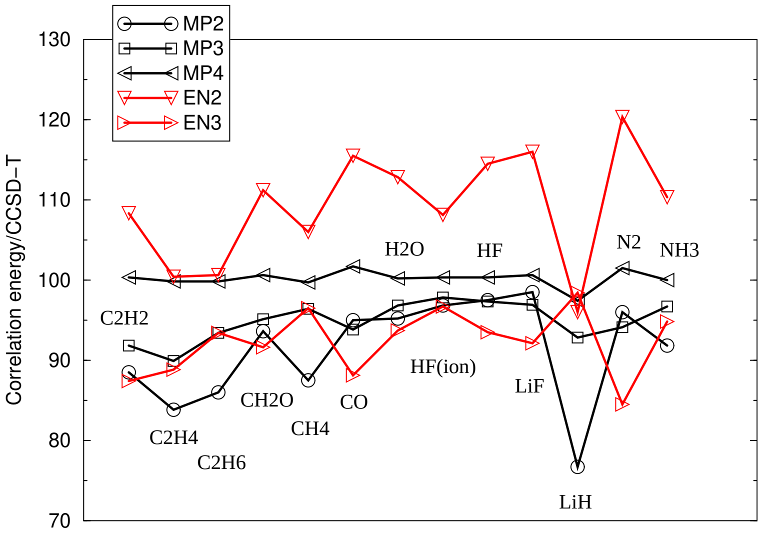


FIG. 2. perturbation Møller-Plesset et perturbation Epstein-Nesbet.

B. Théorie Coupled-Cluster

Nous pouvons nous proposer une fonction d'onde corrélée de la forme

$$|\Psi\rangle = e^S|\Phi_0\rangle$$

où S est un opérateur d'excitation $T_1 + T_2 + \ldots$ avec

$$\begin{aligned} T_1 &= \sum_{i,a} t_i^a a_a^\dagger a_i \\ T_2 &= \sum_{ij,ab} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j \qquad \text{etc.} \end{aligned}$$

L'énergie associée avec cette fonction d'onde s'obtient par projection sur $\langle\Phi_0|e^{-S}$ ou simplement $\langle\Phi_0|$, puisque $T^\dagger|\Phi_0\rangle = 0$:

$$\langle\Phi_0|e^{-S}\mathbf{H}e^S|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\mathbf{H}e^S|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|e^{-S}Ee^S|\Phi_0\rangle = E = E_{HF} + E_{Corr} \quad .$$

La projection de l'équation de Schrödinger contre toutes les excitations possibles devient une autre représentation des équations Full CI, puisque avec notre fonction d'onde nous explorons l'espace complet de toutes les excitations possibles. Avec en conséquence le coût connu de l'opération.

Alors on restreint l'opérateur S à $S = T_1 + T_2$ et on ne projette que contre les simples et doubles excitations pour déterminer les coefficients t_i^a et t_{ij}^{ab} de T_1 et T_2.

1. Projection de $\mathbf{H}e^S$ et la réduction à un système d'équations linéaires habillées

L'équation de Schrödinger peut être projetée directement sur les déterminants mono- et diexcités.

$$\begin{aligned}\langle\Phi_i^a|\mathbf{H}e^S|\Phi_0\rangle &= E\,\langle\Phi_i^a|T_1|\Phi_0\rangle \\ \langle\Phi_{ij}^{ab}|\mathbf{H}e^S|\Phi_0\rangle &= E\,\langle\Phi_{ij}^{ab}|\frac{1}{2}T_1^2 + T_2|\Phi_0\rangle\end{aligned} \tag{27}$$

$$\begin{aligned}E &= \langle\Phi_0|\mathbf{H}e^{T_1+T_2}|\Phi_0\rangle \\ &= \langle\Phi_0|\mathbf{H}(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \ldots)|\Phi_0\rangle \\ &= \langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle + \langle\Phi_0|\mathbf{H}(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2)|\Phi_0\rangle\end{aligned} \tag{28}$$

Pour les coefficients:

$$\begin{aligned}\langle\Phi_i^a|\mathbf{H}e^{T_1+T_2}|\Phi_0\rangle &= \langle\Phi_i^a|\mathbf{H}(T_1 + T_2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + \frac{1}{6}T_1^3|\Phi_0\rangle \\ \langle\Phi_{ij}^{ab}|\mathbf{H}e^{T_1+T_2}|\Phi_0\rangle &= \langle\Phi_{ij}^{ab}|\mathbf{H}(1 + T_1 + T_2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + \frac{1}{2}T_1^2T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{6}T_1^3 + \frac{1}{24}T_1^4|\Phi_0\rangle\end{aligned} \tag{29}$$

Donc des équations quadratiques, voire puissance 4 à resoudre par une méthode itérative.

Pour voir un peu plus en détail le principe, nous ne considérons que les déterminants diexcités et nous négligeons les mono-excités. Dans ce cas, l'équation pour déterminer les coefficients t_{ij}^{ab} $(= c_{ij}^{ab})$ devient

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\mathbf{H}(1 + T_2 + \frac{1}{2}T_2^2|\Phi_0\rangle = E\ \langle\Phi_{ij}^{ab}|T_2|\Phi_0\rangle \tag{30}$$

Le produit T_2T_2 appliqué sur $|\Phi_0\rangle$ donne un déterminant quadriexcité, qui doit comporter l'excitation $ij \to ab$, sinon l'élément $\langle\Phi_{ij}^{ab}|\mathbf{H}|\frac{1}{2}T_2^2\Phi_0\rangle$ serait zéro. Nous écrivons alors $T_2T_2|\Phi_0\rangle$ comme $\sum_{klcd}(c_{ij}^{ab}{*}c_{kl}^{cd})\,|\Phi_{ijkl}^{abcd}\rangle$ avec toutes les possibilités de construire $|\Phi_{ijkl}^{abcd}\rangle$ (*A.Szabo et N.Ostlund*, Modern Quantum Chemistry, 1982):

$$\begin{aligned}c_{ij}^{ab}{*}c_{kl}^{cd} &= c_{ij}^{ab}\,c_{kl}^{cd} - \langle c_{ij}^{ab}{*}c_{kl}^{cd}\rangle \\ &= c_{ij}^{ab}\,c_{kl}^{cd} - c_{ik}^{ab}\,c_{jl}^{cd} + c_{il}^{ab}\,c_{jk}^{cd} - c_{ij}^{ac}\,c_{kl}^{bd} + c_{ik}^{ac}\,c_{jl}^{bd} - c_{il}^{ac}\,c_{jk}^{bd} \\ &\quad + c_{ij}^{ad}\,c_{kl}^{bc} - c_{ik}^{ad}\,c_{jl}^{bc} + c_{il}^{ad}\,c_{jk}^{bc} + c_{ij}^{cd}\,c_{kl}^{ab} - c_{ik}^{cd}\,c_{jl}^{ab} + c_{il}^{cd}\,c_{jk}^{ab} \\ &\quad - c_{ij}^{bd}\,c_{kl}^{ac} + c_{ik}^{bd}\,c_{jl}^{ac} - c_{il}^{bd}\,c_{jk}^{ac} + c_{ij}^{bc}\,c_{kl}^{ad} - c_{ik}^{bc}\,c_{jl}^{ad} + c_{il}^{bc}\,c_{jk}^{ad}\end{aligned} \tag{31}$$

Le côté droit de l'équation 30 est $(E_{HF} + \sum_J\ c_J\,\langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_J\rangle)\,c_I$ et nous avons alors

$$\mathbf{H}_{0I} + \sum_J \mathbf{H}_{IJ}\,c_J + \sum_J \langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_{I+J}\rangle(c_I\,c_J - \langle c_I{*}c_J\rangle) - E_{HF}c_I - \sum_J \mathbf{H}_{0J}\,c_I\,c_J = 0 \tag{32}$$

Avec $\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_{I+J}\rangle = \langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_J\rangle$ les termes du produit c_Ic_J s'annulent et il nous reste

$$\mathbf{H}_{0I} + \langle\Phi_I|\mathbf{H} - E_{HF}|\Phi_I\rangle\,c_I + \sum_{J\neq I}\mathbf{H}_{IJ}\,c_J = \sum_J \mathbf{H}_{0J}\,\langle c_I{*}c_J\rangle \tag{33}$$

où nous n'avons plus que des déterminants diexcités à considérer — et un terme couplant des diexcités pour former une quadriexcitation. Les coefficients interviennent toujours d'une façon non-linéaire.

Les équations 33 peuvent êtres resolues par itération : nous commençons par $c_I = 0$, c'est-à-dire nous mettons la partie non-linéaire à zéro. Avec les coefficients obtenus, nous calculons la partie droite d'équation 33 et nous cherchons de nouveaux coefficients c_I. Puis nous recalculons la partie droite et nous continuons jusqu'à convergence, soit de l'énergie, soit des coefficients.

La premiere itération nous amène aux équations CEPA–0 (Coupled Electron Pair Approximation)[7] ou CCD linéarisé, puisqu'il n'y a pas encore le terme non-linéaire $\sum_J\langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_J\rangle\langle c_I{*}c_J\rangle$ présent. Il a été démontré que ce système d'équations linéaires correspond à la sommation infinie de tous les diagrammes de perturbation n'impliquant que des déterminants di-excités (DMBPT-∞). CEPA–0 = "approximation de paires d'électrons couplés sans couplage".

En ne considérant que la diagonale de la matrice $\langle\Phi_I|\mathbf{H} - E_{HF}|\Phi_J\rangle$, nous arrivons à un système d'équations bien connu, la perturbation Epstein-Nesbet, la sommation à l'infini de tous les diagrammes agissant sur le même quadruple d'indices $I = ijab$:

$$\begin{aligned}\langle\Phi_I|\mathbf{H} - E_{HF}|\Phi_I\rangle\,c_I &= -\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle \\ c_I &= -\frac{\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_I|\mathbf{H} - E_{HF}|\Phi_I\rangle} \\ E_{Corr} &= \sum_I\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle c_I = -\sum_I\frac{\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_0\rangle^2}{\langle\Phi_I|\mathbf{H} - E_{HF}|\Phi_I\rangle}\end{aligned} \tag{34}$$

Nous pouvons ainsi constater que la perturbation Epstein-Nesbet est l'approximation diagonale des équations CCSD linéarisées.

D'autre part, nous pouvons introduire des approximations moins drastiques sur le terme $\sum_J\langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_J\rangle\langle c_I{*}c_J\rangle$. Recommençons : nous ne devrons pas avoir d'indices communs entre c_I et c_J pour un déterminant quadri-excité, sinon on excitera une particule ou un trou deux fois. Pour obtenir équation 33 les déterminants I et J étaient indépendants, donc rien n'a empêché de construire des déterminants quadri-excités ayant des répétitions d'indices.

Cependant, nous pouvons classer les déterminants quadriexcités de l'élément de matrice $\langle\Phi_I|\frac{1}{2}\mathbf{H}T_2^2|\Phi_0\rangle$ en produits de I et un J, et autres, contenant néanmoins les quatre indices $ijab$ du déterminant I :

$$\langle\Phi_I|\frac{1}{2}\mathbf{H}T_2^2|\Phi_0\rangle = \left(\sum_{J,D_J\Phi_I\neq 0}\langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_J\rangle\ c_J\right)\ c_I + \sum_{J<K,\ J,K\neq I}\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_{J+K}\rangle\ c_J\ c_K \quad . \tag{35}$$

Comme pour l'équation 33 nous avons utilisé $\langle\Phi_I|\mathbf{H}|\Phi_{I+J}\rangle = \langle\Phi_0|\mathbf{H}|\Phi_J\rangle$. Pour arriver à éq. 33 nous avions annulé le terme contenant l'énergie de corrélation. Alors nous ne l'annulons plus complètement, mais seulement la partie qui peut se décomposer en deux diexcitations $D_J \Phi_I \neq 0$.

$$\sum_{J, D_J\Phi_I \neq 0} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_J \rangle \, c_J = E_{Corr} - \sum_{J, D_J\Phi_I = 0} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_J \rangle \, c_J \tag{36}$$

Il nous reste alors les produits $c_I \, c_J$ avec une répétion d'au moins un indice parmis i, j, a et b du déterminant I ($D_J\Phi_I = 0$, excitation J impossible sur I).

Et, bien sûr, tous les "vrais quadri-excités" qui ne peuvent pas être décomposés en produits de c_I et un c_J. Equation 33 devient alors

$$\mathbf{H}_{0I} + \left(\mathbf{H}_{II} - E_{HF} - \sum_{K, D_K\Phi_I = 0} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_K \rangle \, c_K \right) c_I + \sum_{J \neq I} \mathbf{H}_{IJ} \, c_J = \sum_{J, K \neq I} \langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_{J+K} \rangle c_J c_K \tag{37}$$

Pour l'instant nous sommes encore au système d'équations Coupled Cluster, sans approximation supplémentaire. La suite est de supprimer le terme quadratique à droite ce qui nous permet de rester entièrement sur des déterminants diexcités :

$$\mathbf{H}_{0I} + \left(\mathbf{H}_{II} - E_{HF} \underbrace{- \sum_{K, D_K\Phi_I = 0} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_K \rangle \, c_K}_{\Delta_I} \right) c_I + \sum_{J \neq I} \mathbf{H}_{IJ} \, c_J = 0 \tag{38}$$

Plus symboliquement nous avons un système d'équations linéaires habillé

$$\begin{pmatrix} \vdots \\ \mathbf{H}_{0I} \\ \vdots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \ddots & \mathbf{H}_{IJ} & \dots \\ \mathbf{H}_{IJ} & \mathbf{H}_{II} - E_{HF} + \Delta_I & \dots \\ \dots & \dots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ c_I \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \tag{39}$$

à résoudre, encore une fois par itération, puisque l'habillage Δ_I dépend des coefficients c_J. Ce système d'équations a été nommé "Size consistent self consistent CI" ou (SC)^{2}CI, parce que le point d'origine du développement original[12] était l'IC et son défaut de croissance correcte avec le nombre de particules. Ici, nous l'avons obtenu en partant de l'approche Coupled Cluster.

Pour obtenir le système d'équation à valeur propre de l'interaction de configurations, nous ajoutons $E_{Corr} c_I$ de deux cotés et nous ajoutons la première ligne :

$$\begin{aligned} \sum_J \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_J \rangle \, c_J &= E_{Corr} \\ \langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} + E_{corr} + \Delta_I | \Phi_I \rangle \, c_I + \sum_{J \neq I} \langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_J \rangle \, c_J &= E_{Corr} \, c_I \end{aligned} \tag{40}$$

Deux autres méthodes, d'une motivation différente, sont accessibles par le même schéma : le ACPF (Averaged Coupled Pair Functional) de Gdanitz et Ahlrichs[8] et AQCC (Averaged Quadratic Coupled Cluster) de Meissner, Bartlett et Szalay.[9] ACPF tient compte statistiquement des possibilités de créer des paires d'orbitales, et AQCC y rajoute une correction

pour 3 électrons. Nous obtenons ainsi un tableau de méthodes par des habillages différents Δ_I

ICSD	$-E_{Corr}$
CEPA–0	0
CEPA-2	$-\sum_{\mathrm{cd}} \langle \Phi_0 \vert \mathbf{H} \vert \Phi_{\mathrm{ij}}^{\mathrm{cd}} \rangle \, c_{\mathrm{ij}}^{\mathrm{cd}}$
CEPA-3	$-\sum_{\mathrm{kcd}} \langle \Phi_0 \vert \mathbf{H} \vert \Phi_{\mathrm{ik}}^{\mathrm{cd}} \rangle \, c_{\mathrm{ik}}^{\mathrm{cd}} - \sum_{\mathrm{kcd}} \langle \Phi_0 \vert \mathbf{H} \vert \Phi_{\mathrm{kj}}^{\mathrm{cd}} \rangle \, c_{\mathrm{kj}}^{\mathrm{cd}} + \sum_{\mathrm{cd}} \langle \Phi_0 \vert \mathbf{H} \vert \Phi_{\mathrm{ij}}^{\mathrm{cd}} \rangle \, c_{\mathrm{ij}}^{\mathrm{cd}}$
(SC)^{2}CI	$-\sum_{\mathrm{EPV(i,j,a,b)}} \langle \Phi_0 \vert \mathbf{H} \vert \Phi_{\mathrm{kl}}^{\mathrm{cd}} \rangle \, c_{\mathrm{kl}}^{\mathrm{cd}}$ (Full CEPA)
ACPF	$-\frac{2}{n_e} E_{Corr}$
AQCC	$-E_{Corr} \left(1 - \frac{(n_e-2)(n_e-3)}{n_e(n_e-1)} \right)$

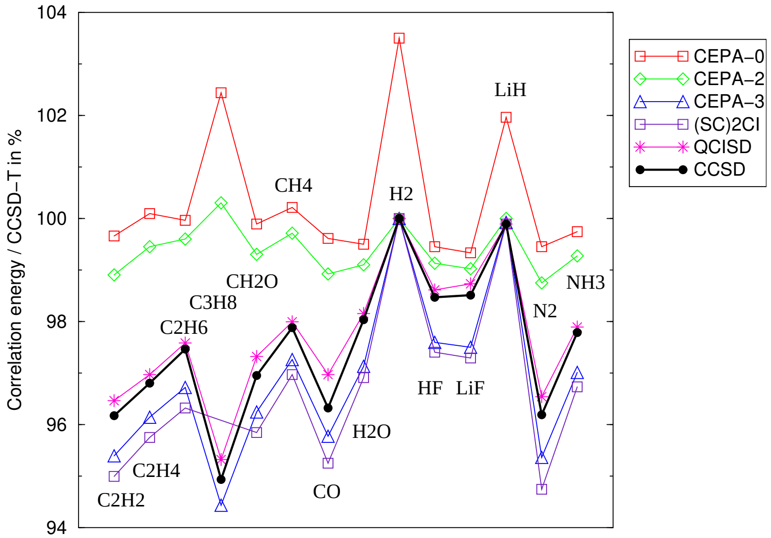


FIG. 3. Les différentes méthodes CEPA. QCISD est une proposition de Pople, Ragavadjari et Head-Gordon, ne retenant que des termes quadratiques dans le CCSD.

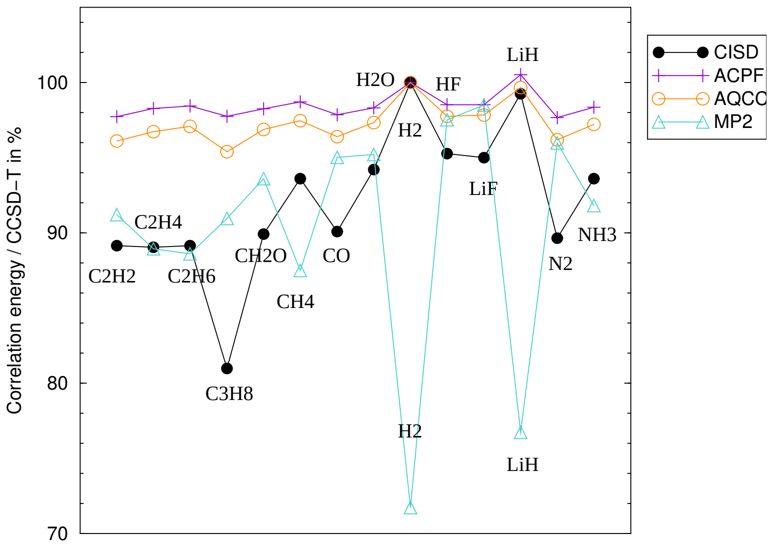


FIG. 4. MP2, ACPF, AQCC et CISD. Le défaut de croissance de CISD est déjà bien notable pour C_3H_8

C. Inclusion de triples excitations

Un élément de matrice général incluant des triples excitations est donné par

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \mathbf{H} | \Psi_{klm}^{cde} \rangle$$

Pour que cet élément ne soit pas zéro d'office, au maximum deux indices pourront être différents entre la configuration de gauche et de droite. Par exemple

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \mathbf{H} | \Psi_{ijk}^{acd} \rangle \quad \text{avec les indices indépendants} \quad i, j, k, a, b, c, d \qquad .$$

Le nombre de ces éléments de matrice est de N^7, ce qui donne le coût inévitable de l'évaluation des triples excitations. Inclure alors les triples dans la construction d'une matrice de l'hamiltonien devient rapidement prohibitif. Dans la pratique il s'est avéré qu'une inclusion par perturbation suffit pour obtenir une bonne précision, évitant la construction explicite et repétitive de **H** dans la base des configurations triplement excitées. Au lieu de prendre tous les triples des sélections sont possibles (T_1^3, T_1T_2 etc.), ce qui définit des méthodes CCSD–T, CCSD(T), CCSD[T] etc. Nous avons utilisé la référence CCSD–T pour nos calculs.

[1] *S.Langhoff, E.R.Davidson*, Int.J.Quant.Chem. **8** (1974) 61
[2] *P.E.M.Siegbahn*, Chem.Phys.Lett. **55** (1978) 386
[3] *C.Møller, M.S.Plesset*, Phys.Rev. **46** (1934) 618
[4] *J.Goldstone*, Proc.Roy.Soc.(London) **A 239** (1957) 267
[5] *P.S.Epstein*, Phys.Rev. **28** (1926) 1926
[6] *R.K.Nesbet*, Proc.R.Soc.London A **230** (1955) 312
[7] *W.Kutzelnigg*, in "Methods of Electronic Structure Theory", ed. H.F.Schaefer (Plenum, New York, 1977) pp.129
[8] *R.Gdanitz, R.Ahlrichs*, Chem.Phys.Lett. **143** (1988) 413
[9] *L.Meissner*, Chem.Phys.Lett. **146** (1988) 205; *P.G.Szalay, R.L.Bartlett*, Chem.Phys.Lett. **214** (1993) 481; *L.Füsti-Molnar, P.G.Szalay*, Chem.Phys.Lett. **258** (1996) 400
[10] *I.Nebot-Gil, J.Sanchez-Marin, J.-L.Heully, J.-P.Malrieu, D.Maynau*, Chem.Phys.Lett. **234** (1995) 45
[11] *A.Szabo, N.Ostlund*, "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory" (MacMillan Publishing Co., New York, 1982) pp.271
[12] *J.-P.Daudey, J.-.L.Heully, J.-P.Malrieu*, J.Chem.Phys. **99** (1993) 1240
[13] *P.G.Szalay*, in: "Recent Advances in Coupled-Cluster Methods", ed. R.J.Bartlett (Word Scientific 1997) 81
[14] *J.Sanchez-Marin, I.Nebot-Gil, J.-P.Malrieu, J.-L.Heully, D.Maynau*, Theo.Chim.Acta **95** (1997) 215