

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

Peter Reinhardt

Laboratoire de Chimie Théorique, Université Paris VI, 75252 Paris CEDEX 05,

`Peter.Reinhardt@upmc.fr`

Le menu de ce matin

- Entrée
- Plat de résistance
 - Perturbation
 - Interaction de configurations
- Digestion
 - La fonction d'onde
 - Le défaut de croissance de l'ICSD
 - Perturbation en 3e ordre
- Plat principal
 - Sommation infinie en perturbation
 - Théorie Coupled Cluster
 - Simplifications, habillage de matrices d'IC
- Dessert
 - Applications

Hartree-Fock, notation

Systemes à couches fermées

Hartree-Fock, notation

Systèmes à couches fermées

Fonction d'onde :

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

Orbitales moléculaires

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha i} \chi_\alpha(\vec{r})$$

Fonction d'onde normée : $\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$

Hartree-Fock, notation

Systèmes à couches fermées

- Hamiltonien :

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

- Energie totale: $E_{HF} = \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_0 \rangle$
- Φ_0 pas fonction propre de \mathbf{H} : $\mathbf{H}\Phi_0 \neq E \Phi_0$.
- Orbitales solution de $\mathbf{F}\phi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{\mathbf{r}})$ avec opérateur de Fock

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

Energie de corrélation

- Fonctions multi-déterminantales Ψ

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_I c_I \Phi_I$$

- Meilleure description de Ψ_{exact} que Hartree-Fock, $\Psi_{HF} = \Phi_0$
- Ψ_{exact} satisfait

$$\mathbf{H} \Psi_{exact} = E_{exact} \Psi_{exact}$$

- Energie associée à Ψ : $E = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle$ avec

$$E_{exact} \leq E \leq E_{HF}$$

- Différence avec Hartree-Fock **définie** comme énergie de corrélation:

$$E_{Corr} = E - E_{HF} = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi_{HF} | \mathbf{H} | \Psi_{HF} \rangle$$

Théorie de perturbation

- Décomposition de \mathbf{H} en deux parties

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$$

Théorie de perturbation

- Introduction d'un paramètre λ avec $0 \leq \lambda \leq 1$:

$$\mathbf{H}(\lambda) = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{V}$$

- Paramétrisation de l'énergie et de la fonction d'onde par λ dans l'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{H}(\lambda) \Psi(\lambda) = E(\lambda) \Psi(\lambda)$$

Théorie de perturbation

- Introduction d'un paramètre λ avec $0 \leq \lambda \leq 1$:

$$\mathbf{H}(\lambda) = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{V}$$

- Paramétrisation de l'énergie et de la fonction d'onde par λ dans l'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{H}(\lambda) \Psi(\lambda) = E(\lambda) \Psi(\lambda)$$

- Développement par puissances de λ :

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

- Développement de $|\Psi^{(n)}\rangle$ en fonction propres de \mathbf{H}_0 :

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

Théorie de perturbation

Equation de Schrödinger $\mathbf{H}|\Psi\rangle = E_0 |\Psi\rangle$:

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

Théorie de perturbation

Equation de Schrödinger $\mathbf{H}|\Psi\rangle = E_0 |\Psi\rangle$:

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

Energies :

$$E_0^{(n)} = \langle 0 | V | n - 1 \rangle$$

Coefficients :

$$c_k^{(n)} = \langle \Phi_k | \Psi^{(n)} \rangle = \frac{1}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} [\langle k | \mathbf{V} | n - 1 \rangle - E_0^{(1)} c_k^{(n-1)} - E_0^{(2)} c_k^{(n-2)} - \dots - E_0^{(n-1)} c_k^{(1)}]$$

Théorie de perturbation

Equation de Schrödinger $\mathbf{H}|\Psi\rangle = E_0 |\Psi\rangle$:

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

- Nous avons toujours

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

-

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

$$E_0^{(2)} = \langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \Psi^{(1)} \rangle = \sum_{k \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathbf{V} | k \rangle^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} < 0$$

Interaction de configurations

Autre approche de l'équation de Schrödinger :

- Ajoutons des déterminants supplémentaires

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + \sum_I c_I \Phi_I$$

- Minimisons l'énergie totale sous la contrainte $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$:

$$E(\{c_I\}) = \left\langle c_0 \Phi_0 + \sum_I c_I \Phi_I \mid \mathbf{H} \mid c_0 \Phi_0 + \sum_J c_J \Phi_J \right\rangle$$

$$\mathcal{L}(\{c_I\}; \lambda) = E(\{c_I\}) - \lambda (\langle \Psi | \Psi \rangle - 1)$$

- Système d'équations :

$$\frac{\partial \mathcal{L}(\{c_I\}; \lambda)}{\partial c_I} = 0; \quad \frac{\partial \mathcal{L}(\{c_I\}; \lambda)}{\partial \lambda} = 0$$

Interaction de configurations

Identification de λ avec $E_{total} = E_{HF} + E_{Corr}$:

$$\begin{pmatrix} \langle 0|\mathbf{H}|0\rangle & \dots & \langle 0|\mathbf{H}|I\rangle & \dots \\ \vdots & & & \vdots \\ \langle 0|\mathbf{H}|J\rangle & \dots & \langle I|\mathbf{H}|J\rangle & \dots \\ \vdots & & & \vdots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_0 \\ \vdots \\ c_I \\ \vdots \end{pmatrix} = E_{total} \begin{pmatrix} c_0 \\ \vdots \\ c_J \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Interaction de configurations

Soustraction de $E_{HF} = \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_0 \rangle$:

$$\begin{pmatrix} 0 & \dots & \langle 0 | \mathbf{H} | I \rangle & \dots \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \langle 0 | \mathbf{H} | I \rangle & \dots & \langle I | \mathbf{H} | I \rangle - E_{HF} & \dots \\ \vdots & & \ddots & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_0 \\ \vdots \\ c_I \\ \vdots \end{pmatrix} = E_{Corr} \begin{pmatrix} c_0 \\ \vdots \\ c_J \\ \vdots \end{pmatrix}$$

- Norme intermédiaire: $c_0 = 1$:

$$E_{total} = \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Psi \rangle = E_{HF} + \sum_{I \neq 0} c_I \langle 0 | \mathbf{H} | \Phi_I \rangle$$

$$E_{Corr} = \sum_{I \neq 0} c_I \langle 0 | \mathbf{H} | \Phi_I \rangle$$

- La corrélation est déterminé **entièrement** par les di-excitations

Digestion

- La fonction d'onde
- Le défaut de croissance de l'ICSD
- Perturbation en 3e ordre

La fonction d'onde

- Perturbation :

$$\mathbf{H} \sum_{n=0}^{\infty} \Psi^{(n)} = \left(\sum_{m=0}^{\infty} E^{(m)} \right) \sum_{k=0}^{\infty} \Psi^{(k)}$$

On utilise généralement

$$\Psi \approx \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} \left(+ \Psi^{(2)} \right)$$

$$E \approx \underbrace{E^{(0)} + E^{(1)}}_{E_{HF}} + E^{(2)} + \left(E^{(3)} + E^{(4)} \right)$$

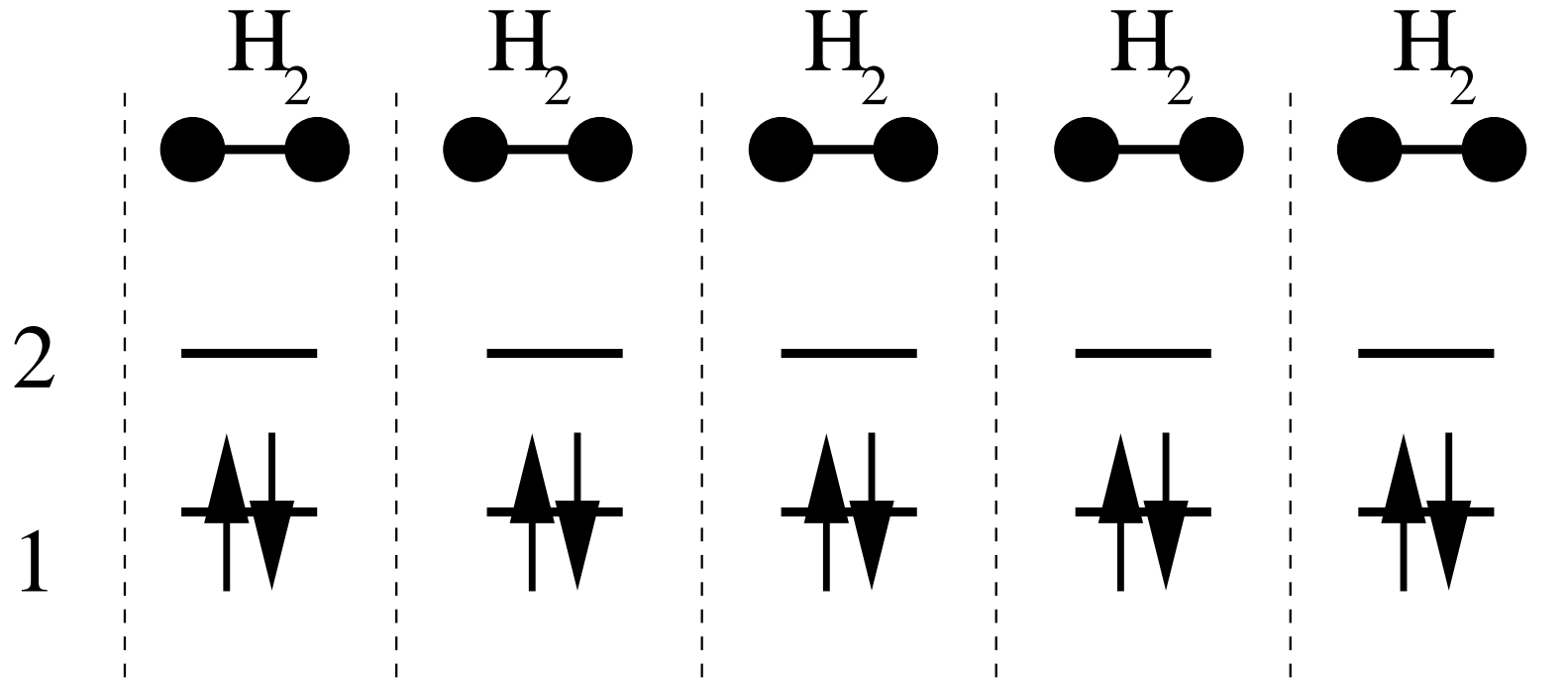
- Variation :

$$\mathbf{H} \Psi = (E_{HF} + E_{Corr}) \Psi$$

$$\Psi \approx \Psi_{HF} + \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a + \sum_{ijab} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad \text{ICSD}$$

Défaut de croissance de l'ICSD

Modèle de N molécules d'hydrogène en base minimale, sans interaction



Défaut de croissance de l'ICSD

- Une seule molécule de H_2 , en base minimale :

$$\langle \Phi_{1\bar{1}} | \mathbf{H} | \Phi_{1\bar{1}} \rangle = E_{HF} = 2h_{11} + (11|11)$$

$$\langle \Phi_{2\bar{2}} | \mathbf{H} | \Phi_{2\bar{2}} \rangle = E_{2\bar{2}} = 2h_{22} + (22|22)$$

$$\langle \Phi_{1\bar{1}} | \mathbf{H} | \Phi_{2\bar{2}} \rangle = (12|12) = K_{12}$$

-

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

avec les valeurs propres

$$E_{\pm} = E_{HF} + \underbrace{\frac{E_{2\bar{2}} - E_{HF}}{2}}_{\Delta} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{2\bar{2}} - E_{HF}}{2}\right)^2 + K_{12}^2}$$

$$= E_{HF} + \underbrace{\Delta \pm \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}}_{E_{Corr}}$$

Défaut de croissance de l'ICSD

N molécules indépendantes :

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

Ou bien deux équations :

$$K_{12} + c_{2\bar{2}} E_{2\bar{2}} = c_{2\bar{2}} (E_{HF} + E_{Corr}) \longrightarrow c_{2\bar{2}} = \frac{K_{12}}{E_{Corr} - 2\Delta}$$

$$E_{HF} + N K_{12} c_{2\bar{2}} = E_{HF} + E_{Corr} \longrightarrow E_{Corr} = N c_{2\bar{2}} K_{12} = \frac{N K_{12}^2}{E_{Corr} - 2\Delta}$$

Défaut de croissance de l'ICSD

Solution de l'équation quadratique

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

$$E_{Corr} = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + N K_{12}^2} \sim \sqrt{N}$$

Défaut de l'ICSD de croissance correcte avec la taille du système

Défaut de croissance de l'ICSD

Remède en premier ordre : correction de Davidson

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

Par

$$c_0^2 = \frac{1}{1 + N c^2} \approx 1 - N c^2 \quad \longrightarrow \quad (1 - c_0^2) = N c^2 \approx N \left(-\frac{K_{12}}{2\Delta} \right)^2$$

on obtient

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

Perturbation en 3e ordre

Perturbation Møller-Plesset (1934) :

$$\mathbf{H}_0 = \sum_{i=1}^N F_{ii} a_i^\dagger a_i = \sum_i [h_{ii} + (2 J_{ii} - K_{ii})] a_i^\dagger a_i$$

$$\mathbf{V} = \mathbf{H} - \mathbf{H}_0 = \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} a_i^\dagger a_j^\dagger a_j a_i - \sum_i (2 J_{ii} - K_{ii}) a_i^\dagger a_i$$

Donne

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

Déterminant excité $|\Phi_k\rangle = |\Phi_{ij}^{ab}\rangle = |\phi_1, \bar{\phi}_1, \dots, \phi_a, \bar{\phi}_i, \dots, \phi_b, \bar{\phi}_j, \dots, \phi_n, \bar{\phi}_n\rangle$

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

Perturbation en 3e ordre

Perturbation Møller-Plesset (1934) : Energies en 2e et 3e ordre

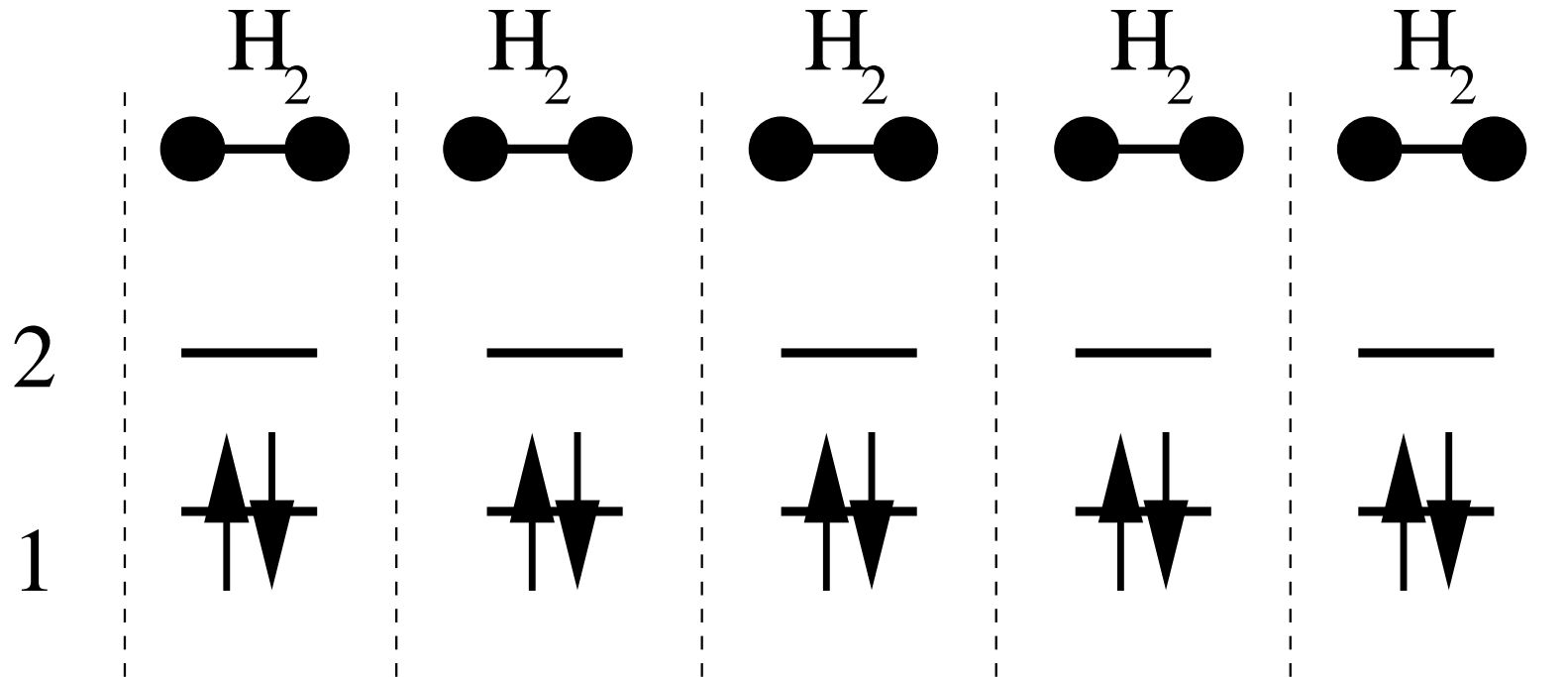
$$E_0^{(2)} = \sum_k \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \mathbf{V} | \Phi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

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

$$\langle \Phi_0 | \mathbf{H}_0 | \Phi_k \rangle = 0 \longrightarrow \langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \Phi_k \rangle = \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_k \rangle$$

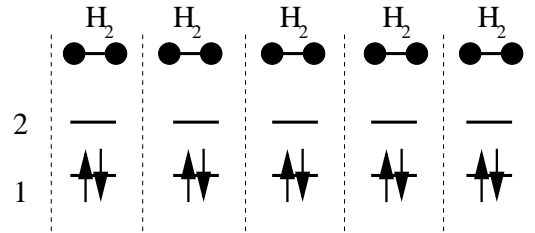
Perturbation en 3e ordre

Modèle à N molécules de H_2 en base minimale :



Perturbation en 3e ordre

Modèle à N molécules de H_2 en base minimale :



- Un seul dénominateur

$$E_0^{(0)} - E_k^{(0)} = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b = 2(\epsilon_1 - \epsilon_2)$$

- Élément $\langle \Phi_k | \mathbf{V} | \Phi_m \rangle \neq 0$ pour

$$|\Phi_k\rangle = |\Phi_m\rangle = |\Phi_{11}^{2\bar{2}}\rangle$$

- $\sum_k \sum_m \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \mathbf{V} | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | \mathbf{H} | \Phi_0 \rangle$

$$\longrightarrow N \langle \Phi_{11}^{2\bar{2}} | \mathbf{V} | \Phi_{11}^{2\bar{2}} \rangle K_{12}^2$$

Perturbation en 3e ordre

Modèle à N molécules de H_2 en base minimale :

- 2e ordre:

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

- Terme $B^{(3)}$ du 3e ordre:

$$\langle 0 | \mathbf{V} | 0 \rangle = -N J_{11} \longrightarrow B^{(3)} = -(-N J_{11}) \left(N \frac{K_{12}^2}{4(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2} \right) \sim N^2$$

- Terme $A^{(3)}$ du 3e ordre devient:

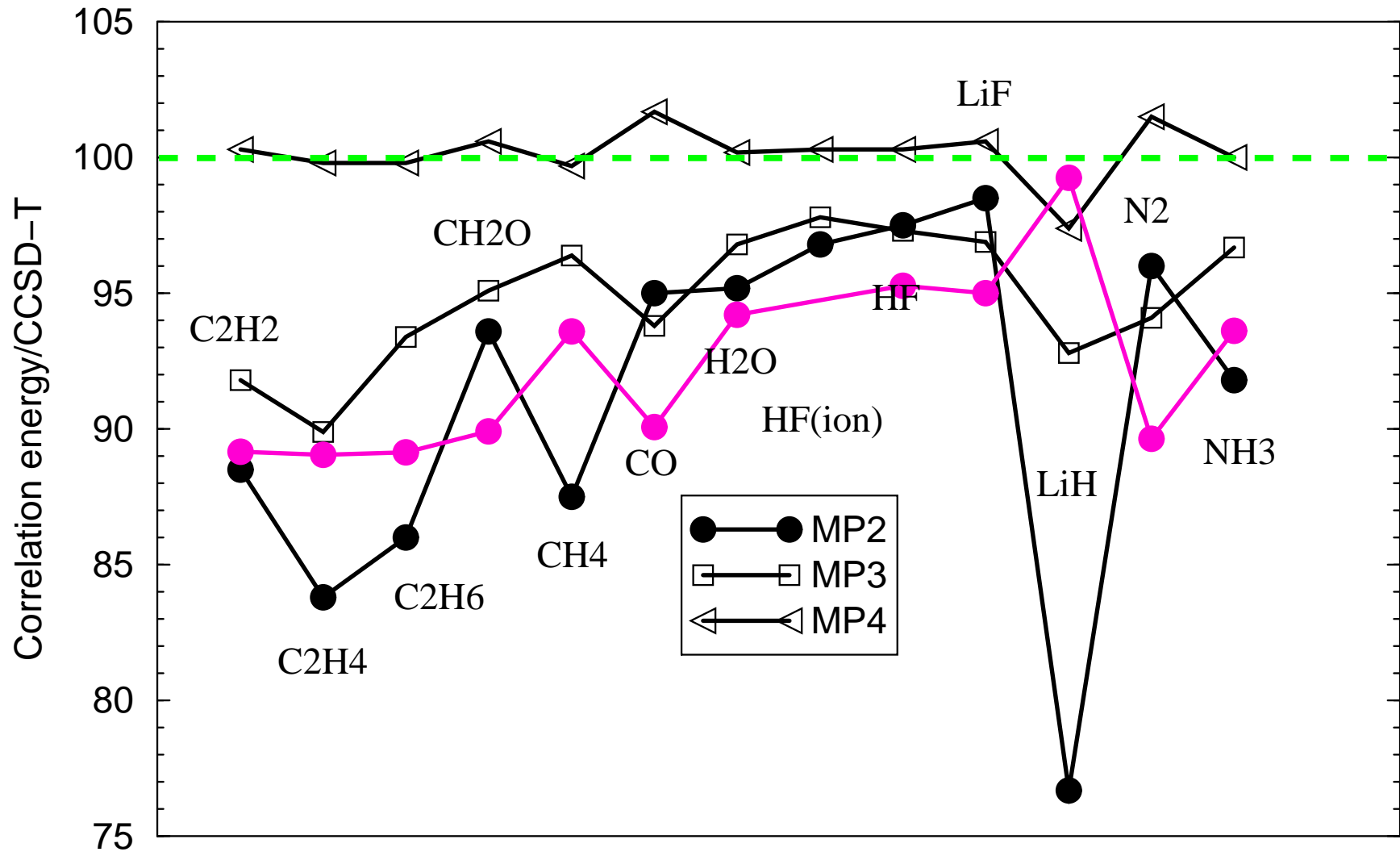
$$A^{(3)} = -\frac{N^2 J_{11} K_{12}^2}{4(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2} + N \frac{J_{11} + J_{22} - 4 J_{12} + 2 K_{12}}{4(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2} K_{12}^2$$

Quelques exemples

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

Quelques exemples



Une petite pause

Sommations infinies en perturbation

- 2e ordre Møller-Plesset :

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

- Introduction des éléments diagonaux de perturbation

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

- Série géométrique

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

Sommations infinies en perturbation

Résultat :

- remplacer les dénominateurs $\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j$ par

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

- Correspond à

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

- Autre \mathbf{H}_0 (Epstein-Nesbet) :

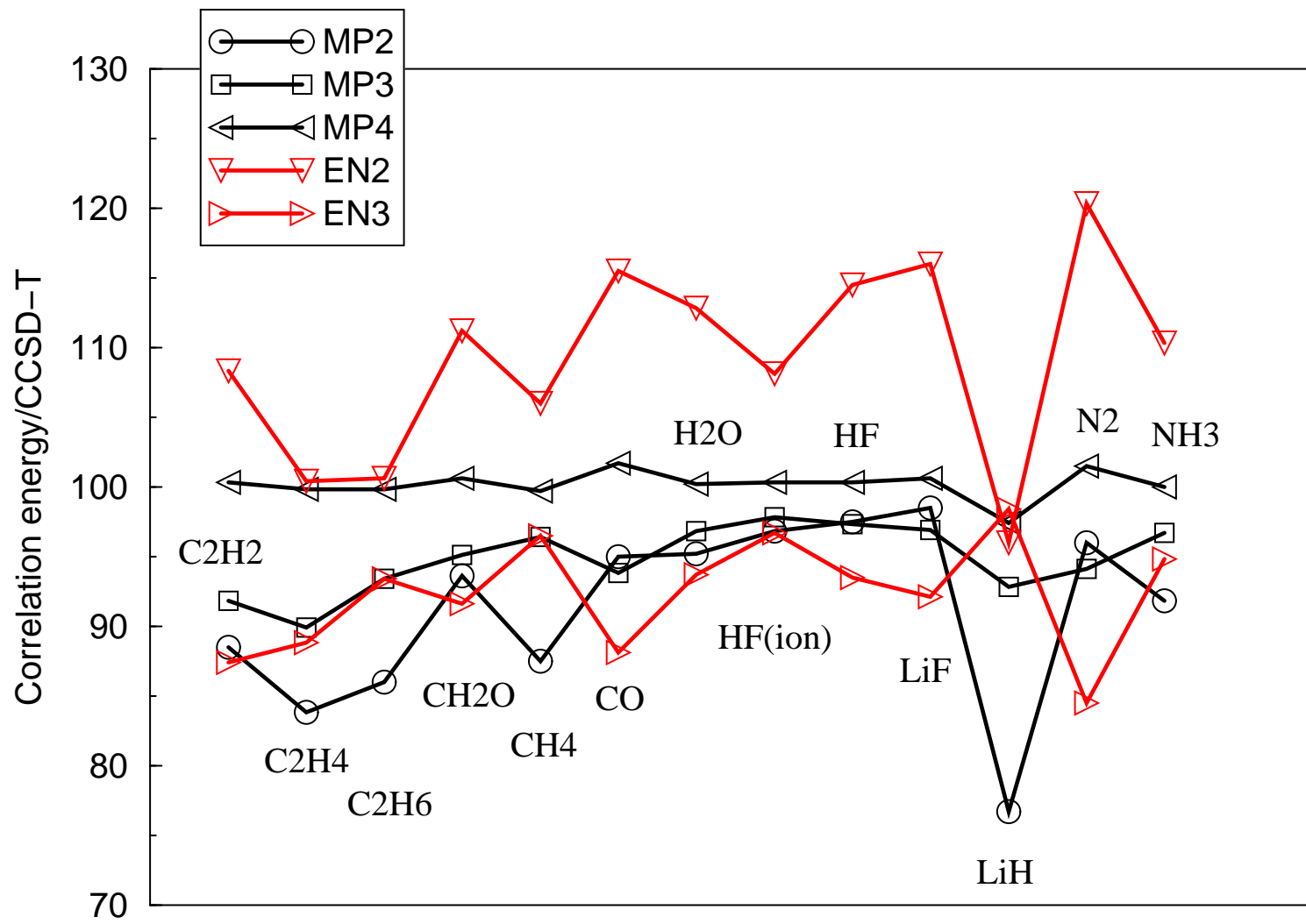
$$\mathbf{H}_0^{EN} = \sum_I |\Phi_I\rangle \langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_I\rangle \langle \Phi_I |$$

$$\mathbf{V}^{EN} = \sum_{I \neq J} |\Phi_I\rangle \langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_J\rangle \langle \Phi_J |$$

$$E_0^{(0)} = \langle \Phi_0 | \left(\sum_I |\Phi_I\rangle \langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_I\rangle \langle \Phi_I | \right) | \Phi_0 \rangle = E_{HF}$$

$$E_0^{(1)} = 0$$

Sommations infinies en perturbation



Théorie Coupled Cluster

Enfin le Coupled-Cluster

- Fonction d'onde

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

- S opérateur d'excitations

$$T_1 = \sum_{i,a} t_i^a a_a^\dagger a_i$$

$$T_2 = \sum_{ij,ab} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j \quad \text{etc.}$$

- Energie par projection contre $\langle\Phi_0|$ ou $\langle\Phi_0|e^{-S}$

$$\begin{aligned} \langle\Phi_0|e^{-S}\mathbf{H}e^S|\Phi_0\rangle &= \langle\Phi_0|\mathbf{H}e^S|\Phi_0\rangle \\ &= \langle\Phi_0|e^{-S}Ee^S|\Phi_0\rangle = E = E_{HF} + E_{Corr} \end{aligned}$$

Théorie Coupled Cluster

Projection de $\mathbf{H}e^S$, restriction $S = T_1 + T_2$:

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

Energie :

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

Théorie Coupled Cluster

Reste à déterminer les coefficients :

$$\langle \Phi_i^a | \mathbf{H} e^{T_1 + T_2} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_i^a | \mathbf{H} \left(T_1 + T_2 + T_1 T_2 + \frac{1}{2} T_1^2 + \frac{1}{6} T_1^3 \right) | \Phi_0 \rangle$$

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

Equation de degré 4 à résoudre, par itération .

Théorie Coupled Cluster

Ne regardons que des diexcités ($t_{ij}^{ab} = c_{ij}^{ab}$):

$$E = \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \mathbf{H} T_2 | \Phi_0 \rangle = E_{HF} + \sum_I c_I \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_I \rangle$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \mathbf{H} \left(1 + T_2 + \frac{1}{2} T_2^2 \right) | \Phi_0 \rangle = E \underbrace{\langle \Phi_{ij}^{ab} | T_2 | \Phi_0 \rangle}_{= c_{ij}^{ab}}$$

Contributions seulement par $T_2 T_2 | \Phi_0 \rangle = 2 \sum_{klcd} (c_{ij}^b * c_{kl}^{cd}) | \Phi_{ijkl}^{abcd} \rangle$

avec toutes les possibilités

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

Théorie Coupled Cluster

Assemblage :

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{H}_{0I} + \sum_J \mathbf{H}_{IJ} c_J + \\
 & + \sum_J \langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_{I+J} \rangle (c_I c_J - \langle c_I^* c_J \rangle) \\
 & - \underbrace{\left(E_{HF} c_I + \sum_J \mathbf{H}_{0J} c_I c_J \right)}_{E_{c_I}} = 0
 \end{aligned}$$

Avec $\langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_{I+J} \rangle = \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_J \rangle$

$$\sum_J \langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_{I+J} \rangle c_I c_J - \sum_J \mathbf{H}_{0J} c_I c_J = 0$$

Théorie Coupled Cluster

Finalement les équation pour déterminer les coefficients :

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

- Encore des équations quadratiques dans les coefficients
- Que de déterminants di-excités à considérer.
- Expression de l'énergie de l'ICSD:

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

- Equations ressemblent aux équations de l'ICSD !
- A résoudre par itération

Habillage d'une matrice d'IC

Première approximation (1ère itération) :

$$\sum_J \mathbf{H}_{0J} \langle c_I * c_J \rangle = 0$$

Equations CEPA-0 (DMBPT- ∞ , LCC(S)D) :

$$\begin{aligned} \sum_I \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_I \rangle c_I &= E_{Corr} \\ \mathbf{H}_{0I} + \langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} &| \Phi_I \rangle c_I + \sum_{J \neq I} \mathbf{H}_{IJ} c_J = 0 \end{aligned}$$

Habillage d'une matrice d'IC

Première approximation (1ère itération) :

$$\sum_J \mathbf{H}_{0J} \langle c_I * c_J \rangle = 0$$

Equations CEPA-0 (DMBPT- ∞ , LCC(S)D) :

$$\sum_I \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_I \rangle c_I = E_{Corr}$$
$$\mathbf{H}_{0I} + \langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} + E_{Corr} | \Phi_I \rangle c_I + \sum_{J \neq I} \mathbf{H}_{IJ} c_J = E_{Corr} c_I$$

Habillage d'une matrice d'IC

Première approximation (1ère itération) :

$$\sum_J \mathbf{H}_{0J} \langle c_I * c_J \rangle = 0$$

Equations CEPA-0 (DMBPT- ∞ , LCC(S)D) :

$$\sum_I \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_I \rangle c_I = E_{Corr}$$
$$\mathbf{H}_{0I} + \langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} | \Phi_I \rangle c_I + \sum_{J \neq I} \mathbf{H}_{IJ} c_J = 0$$

Habillage d'une matrice d'IC

Première approximation (1ère itération) :

$$\sum_J \mathbf{H}_{0J} \langle c_I * c_J \rangle = 0$$

Equations CEPA-0 (DMBPT- ∞ , LCC(S)D) :

$$\begin{aligned} \sum_I \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_I \rangle c_I &= E_{Corr} \\ \mathbf{H}_{0I} + \langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} | \Phi_I \rangle c_I + \sum_{J \neq I} \mathbf{H}_{IJ} c_J &= 0 \end{aligned}$$

Approximation diagonale: $\mathbf{H}_{IJ} = 0$ pour $I \neq J$:

$$\mathbf{H}_{0I} + \langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} | \Phi_I \rangle c_I = 0$$

Habillage d'une matrice d'IC

Première approximation (1ère itération) :

$$\sum_J \mathbf{H}_{0J} \langle c_I * c_J \rangle = 0$$

Equations CEPA-0 (DMBPT- ∞ , LCC(S)D) :

$$\sum_I \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_I \rangle c_I = E_{Corr}$$
$$\mathbf{H}_{0I} + \langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} | \Phi_I \rangle c_I + \sum_{J \neq I} \mathbf{H}_{IJ} c_J = 0$$

Approximation diagonale: $\mathbf{H}_{IJ} = 0$ pour $I \neq J$:

$$c_I = - \frac{\mathbf{H}_{0I}}{\langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} | \Phi_I \rangle}$$

Habillage d'une matrice d'IC

Première approximation (1ère itération) :

$$\sum_J \mathbf{H}_{0J} \langle c_I * c_J \rangle = 0$$

Equations CEPA-0 (DMBPT- ∞ , LCC(S)D) :

$$\sum_I \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_I \rangle c_I = E_{Corr}$$
$$\mathbf{H}_{0I} + \langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} | \Phi_I \rangle c_I + \sum_{J \neq I} \mathbf{H}_{IJ} c_J = 0$$

Approximation diagonale: $\mathbf{H}_{IJ} = 0$ pour $I \neq J$:

$$E_{Corr} = \sum_I c_I \mathbf{H}_{0I} = - \sum_I \frac{\mathbf{H}_{0I}^2}{\langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} | \Phi_I \rangle}$$

Perturbation Epstein-Nesbet

Habillage d'une matrice d'IC

Approximation moins drastique : il faut recommencer

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

Re-écriture du premier terme :

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

A mettre dans

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \mathbf{H} \left(1 + T_2 + \frac{1}{2} T_2^2 \right) | \Phi_0 \rangle = (E_{HF} + E_{Corr}) c_{ij}^{ab}$$

Habillage d'une matrice d'IC

Approximation moins drastique : il faut recommencer

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

Habillage d'une matrice d'IC

Approximation moins drastique : il faut recommencer

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

Mettre le terme $\langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_{J+K} \rangle c_J c_K$ à zéro :

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

Habillage d'une matrice d'IC

Approximation moins drastique : il faut recommencer

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

Mettre le terme $\langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_{J+K} \rangle c_J c_K$ à zéro :

$$\mathbf{H}_{0I} + (\mathbf{H}_{II} - E_{HF} + E_{Corr} + \Delta_I) c_I + \sum_{J \neq I} \mathbf{H}_{IJ} c_J = E_{Corr} c_I$$

Equations de l'interaction de configurations avec habillage

=

Equations CEPA-0 avec habillage

Interaction de configurations avec habillage

- Formalisme d'une interaction de configurations
- Equations ne demandent que déterminants diexcités
- Méthodes CEPA incluses dans les possibilités

Interaction de configurations avec habillage

Tableau général :

$$\text{ICSD} \quad -E_{\text{Corr}}$$

$$\text{CEPA-0} \quad 0$$

$$\text{CEPA-2} \quad - \sum_{\text{cd}} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_{ij}^{\text{cd}} \rangle c_{ij}^{\text{cd}}$$

$$\text{CEPA-3} \quad - \sum_{\text{kcd}} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_{ik}^{\text{cd}} \rangle c_{ik}^{\text{cd}} - \sum_{\text{kcd}} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_{kj}^{\text{cd}} \rangle c_{kj}^{\text{cd}} + \sum_{\text{cd}} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_{ij}^{\text{cd}} \rangle c_{ij}^{\text{cd}}$$

$$\text{(SC)}^2\text{CI} \quad - \sum_{\text{EPV}(i,j,a,b)} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_{kl}^{\text{cd}} \rangle c_{kl}^{\text{cd}} \quad (\text{Full CEPA})$$

$$\text{ACPF} \quad -\frac{2}{n_e} E_{\text{Corr}}$$

$$\text{AQCC} \quad -E_{\text{Corr}} \left(1 - \frac{(n_e-2)(n_e-3)}{n_e(n_e-1)} \right)$$

Interaction de configurations avec habillage

- ICSD seule méthode variationnelle
- ICSD habille par l'énergie de corrélation complète
- Tous les autres habillages spécifiques au déterminants
- Tous sauf ICSD avec croissance correcte avec la taille du système

Interaction de configurations avec habillage

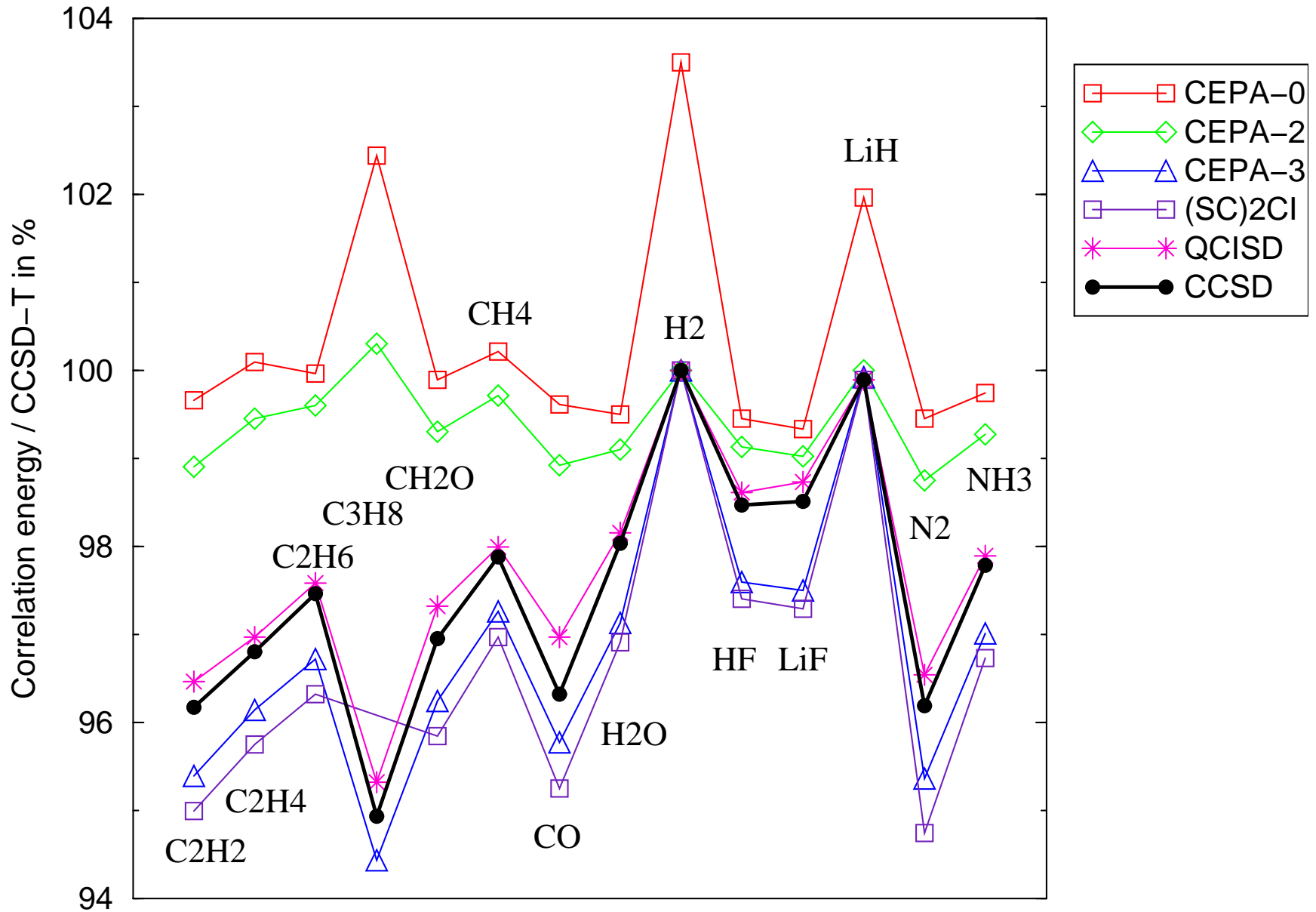
$$\sum_J \langle 0 | \mathbf{H} | J \rangle c_J = E_{C_{corr}}$$

$$\mathbf{H}_{0I} + \langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} + E_{corr} + \Delta_I | \Phi_I \rangle c_I + \sum_{J \neq I} \mathbf{H}_{IJ} c_J = E_{C_{corr}} c_I$$

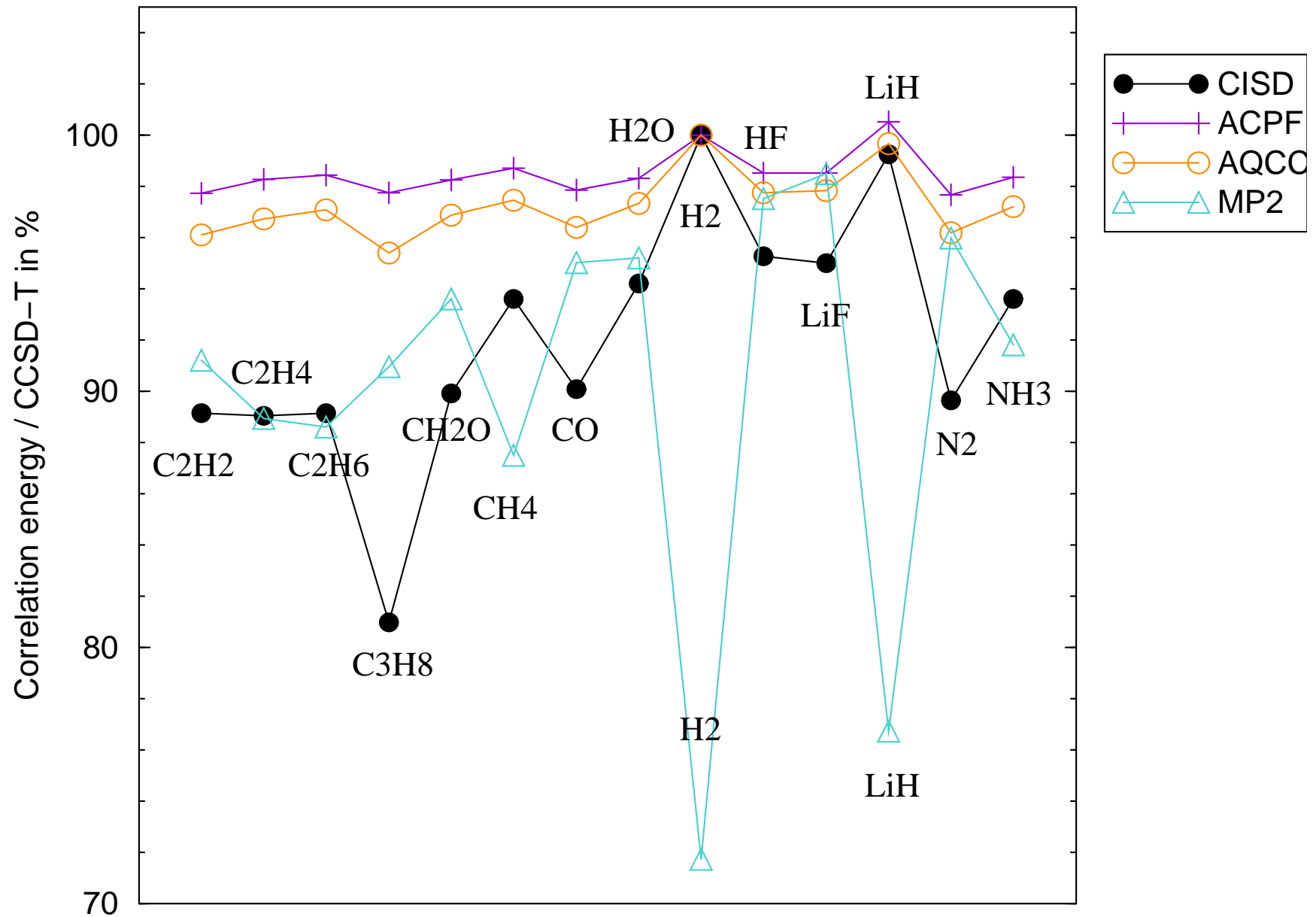
Plus symboliquement nous avons un système d'équations linéaires habillé

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

Interaction de configurations avec habillage



Interaction de configurations avec habillage



Approximation diagonale, encore

$$\sum_J \langle 0 | \mathbf{H} | J \rangle c_J = E_{Corr}$$

$$\mathbf{H}_{0I} + \langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} + E_{corr} + \Delta_I | \Phi_I \rangle c_I + \sum_{J \neq I} \mathbf{H}_{IJ} c_J = E_{Corr} c_I$$

Approximation diagonale, encore

$$\sum_J \langle 0 | \mathbf{H} | J \rangle c_J = E_{Corr}$$
$$\mathbf{H}_{0I} + \langle \Phi_I | \mathbf{H} - E_{HF} + \Delta_I | \Phi_I \rangle c_I = 0$$

ou bien

$$c_I = - \frac{\langle 0 | \mathbf{H} | I \rangle^2}{\langle I | \mathbf{H} | I \rangle - E_{HF} + \Delta_I}$$

- Méthode peu chère : perturbation !!
- Pas d'intégrales $(vv|vv)$, que des intégrales $(oo|vv)$ et $(ov|ov)$.
- Solution itérative pour c_I : Δ_I en dépend
- Pas de diagonalisation de matrice de \mathbf{H} .

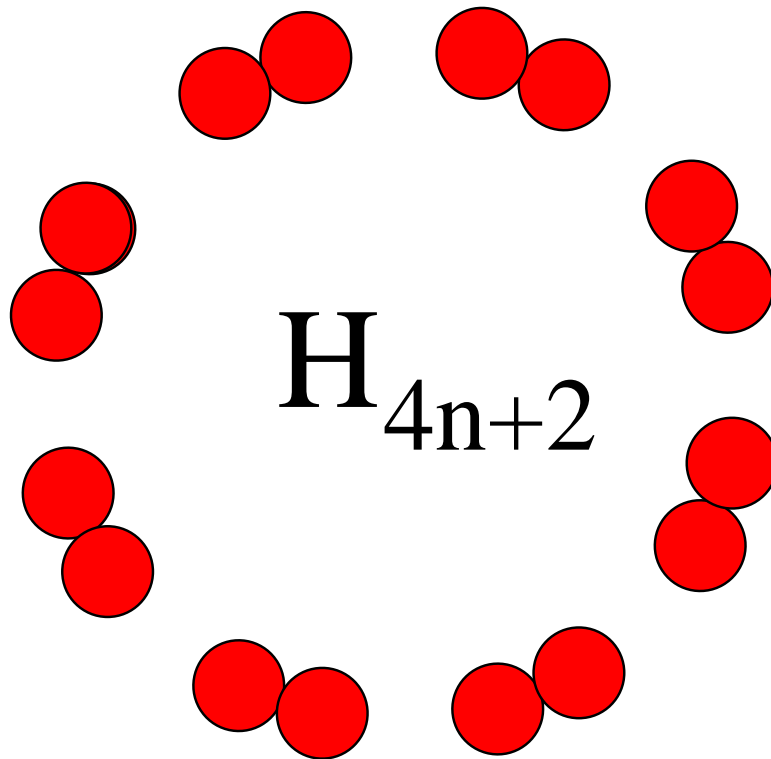
Avenir: orbitales localisées (voir poster)

- Éléments $\langle I | \mathbf{H} | I \rangle - E_{HF}$ n'est pas invariant sous rotation des orbitales
- Bonne croissance avec la taille du système qu'en orbitales localisées
- Orbitales localisées permettent des coupures de l'interaction.
- Grands systèmes.

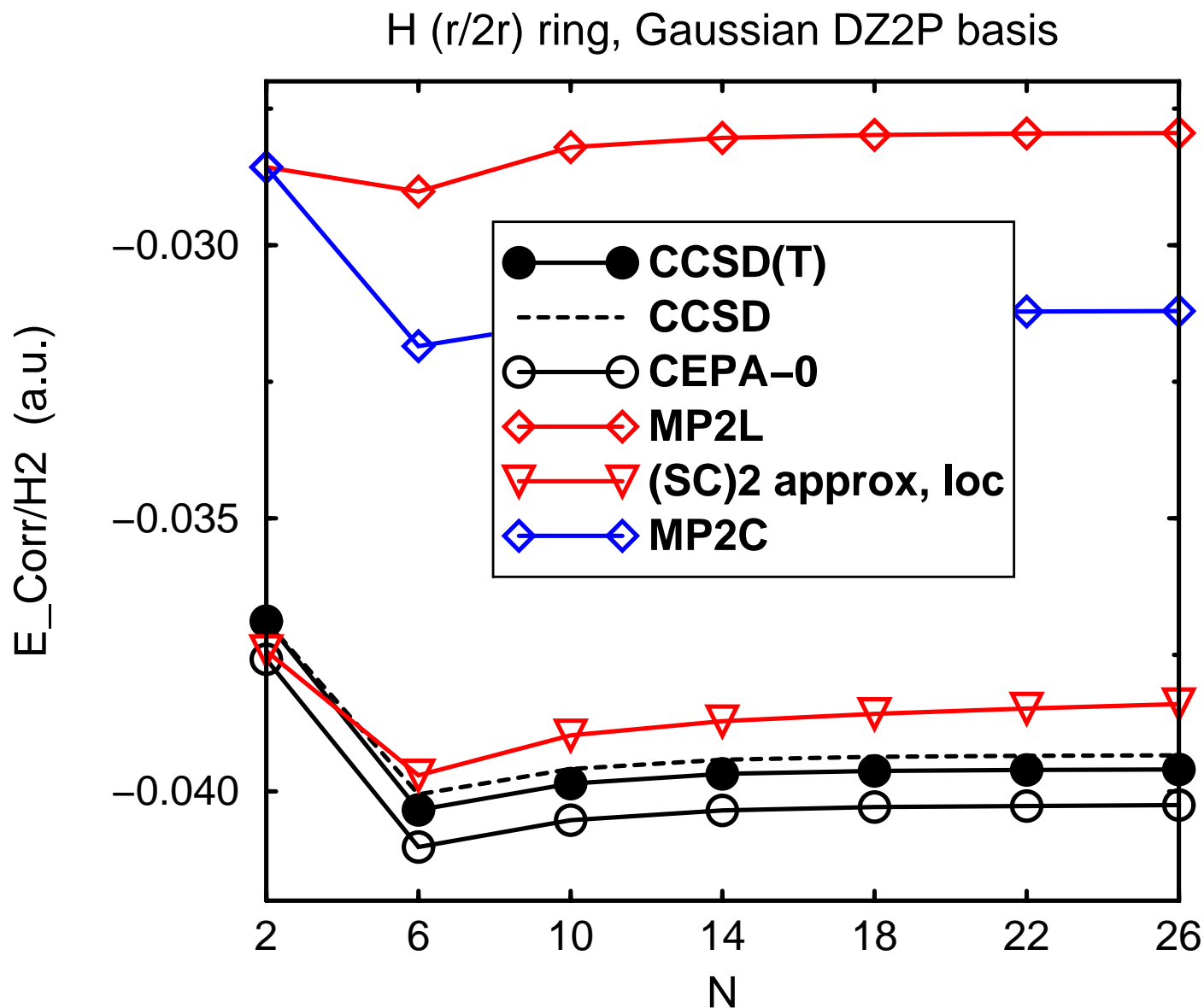
Avenir: orbitales localisées (voir poster)

Hydrogène moléculaire

- Base de Gaussiennes, DZ2P
- Anneaux, $4n+2$ atomes

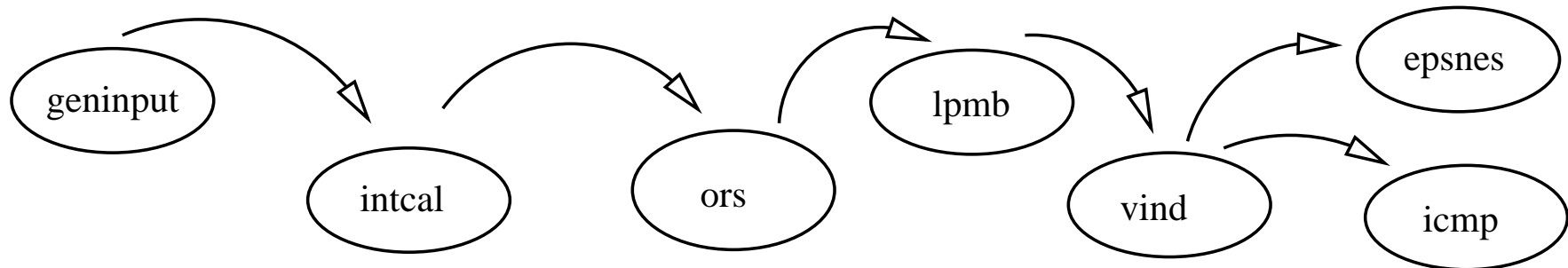


Avenir: orbitales localisées (voir poster)



Développement de code

Tous les résultats ont été obtenu avec un **code général** en FORTRAN 77, développé depuis 1996; d'abord pour de systèmes périodiques, puis de molécules, dimères et multimères.



- Banc d'essai
- Systèmes à couches fermées
- DFT via calcul de l'opérateur Kohn-Sham par MOLPRO
- Générateur de fichiers d'entrée pour de multiples programmes standards
- Transformation de 4 indices via algorithme original.
- Correlation via **indices d'orbitales** (perturbation) ou en **déterminants** (CI, CEPA, ACPF).

Remerciements

Membres des institutions différentes :



LCT, UMR 7616, Université Paris VI, Paris

Remerciements

Membres des institutions différentes :



LCT, UMR 7616, Université Paris VI, Paris



Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris

Remerciements

Membres des institutions différentes :



LCT, UMR 7616, Université Paris VI, Paris



Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris

- Mais tout commençait en 1996 à l'I.R.S.A.M.C. à Toulouse, France :
 - Jean-Paul Malrieu
 - Daniel Maynaud
 - Fernand Spiegelmann, Jean-Louis Heully, Jean-Pierre Daudey

Atelier

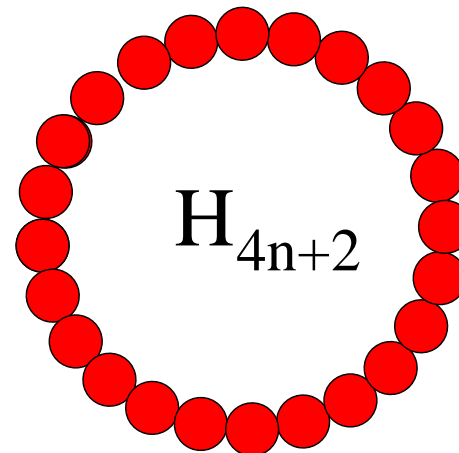
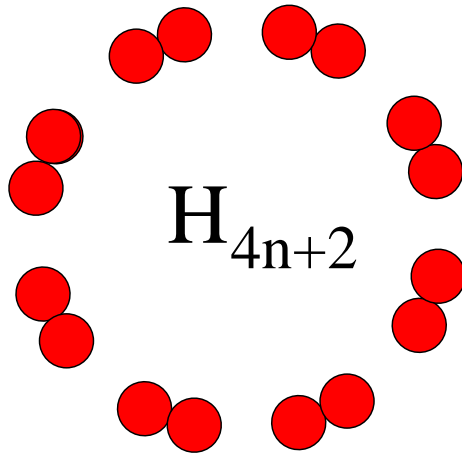
- Utilisation de la série de programmes
- Correction de Siegbahn

$$(1 - c_0^2)/c_0^2$$

- Correction de Davidson et Silver

$$(1 - c_0^2)/(2c_0^2 - 1)$$

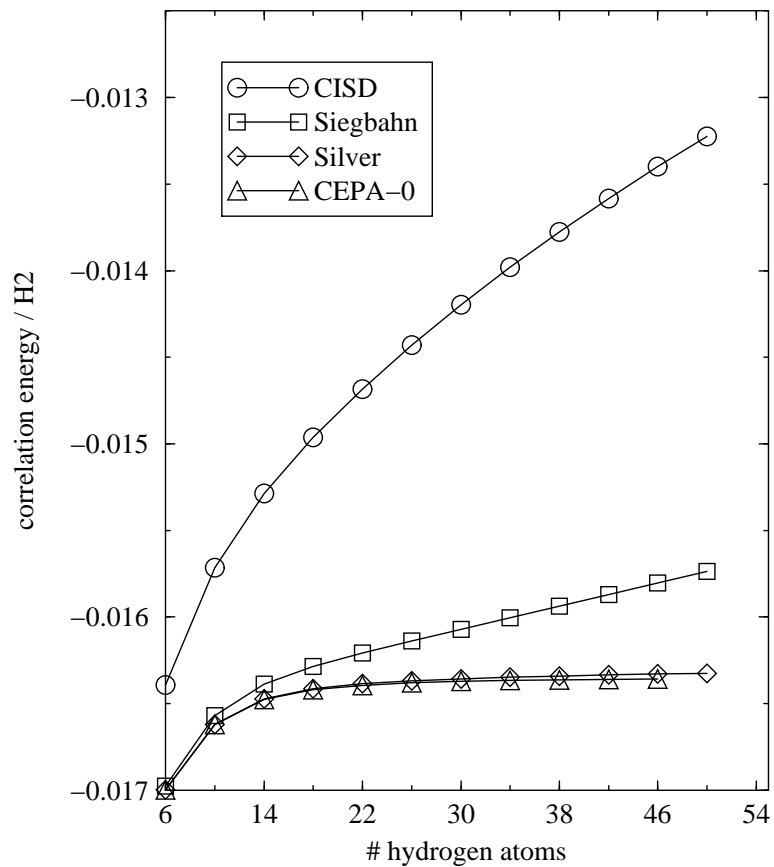
- Résultat pour $(H_2)_n$:



Atelier

Résultat pour $(H_2)_n$:

molecular case



metal-like case

