



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *20/10/2014* par :

EMMANUEL GINER

**Méthodes d'interaction de configurations et Monte Carlo
quantique : marier le meilleur des deux mondes**

JURY

ALI ALAVI	Professeur d'Université	Rapporteur
JULIEN TOULOUSE	Maître de Conférences	Rapporteur
ROMUALD POTEAU	Professeur d'Université	Membre du Jury
EMMANUEL FROMAGER	Maître de Conférences	Membre du Jury
JEAN-PAUL MALRIEU	Directeur de Recherche	Membre du Jury
MICHEL CAFFAREL	Directeur de Recherche	Directeur de thèse
ANTHONY SCEMAMA	Ingénieur de Recherche	Co-directeur de thèse

École doctorale et spécialité :

SDM : Physique de la matière - CO090

Unité de Recherche :

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (UMR 5626)

Directeur(s) de Thèse :

Michel CAFFAREL et Anthony SCEMAMA

Rapporteurs :

Ali ALAVI et Julien TOULOUSE

Remerciements

Les trois ans que j'ai passés au Laboratoire de Chimie et Physique Quantique dans le cadre de cette thèse auront été pour moi une expérience très enrichissante autant professionnellement que personnellement. Je souhaite remercier tout d'abord Michel Caffarel et Anthony Scemama pour leur encadrement. Ils ont su me diriger dans mes recherches, et m'ont toujours encouragé à appréhender les choses de manière personnelle en favorisant la compréhension intime des sujets abordés. Leur enthousiasme et leur optimisme m'auront été d'une grande aide. Michel m'a laissé une grande liberté dans les directions que j'ai prises tout au long de ce travail, particulièrement la dernière année durant laquelle j'ai collaboré avec Jean Paul Malrieu. Anthony a été d'une grande patience à mon égard quant à ma formation à la programmation informatique, puisque lorsque nous avons commencé à écrire le code CIPSI je n'avais que de très basiques notions de Fortran 77. Outre les aspects scientifiques, ces trois ans à leurs côtés auront été très agréables humainement. Leur humour toujours fin et leur grande passion pour la bonne chère nous auront beaucoup rapprochés tout au long de cette aventure parsemée de bons repas.

Je souhaite aussi remercier Nathalie Guihery pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir. Un grand merci va à Jean Paul Malrieu pour sa patience quant à mes nombreuses questions sur les méthodes de fonctions d'onde ainsi que pour ses qualités humaines.

Je voudrais aussi remercier toute l'équipe du LCPQ pour son accueil chaleureux (même si cette phrase est très convenue, elle s'avère être sincère).

Dans un cadre plus intime, je voudrais remercier ma Julie pour tout ce qu'elle est, ainsi pour son soutien précieux durant l'écriture de ce manuscrit. Une pensée va aussi à tous mes amis sans qui la vie serait fade.

Enfin, je tiens à remercier mon père qui n'a jamais cessé de m'encourager dans ma passion pour la physique, et qui m'a toujours soutenu à travers les turpitudes de la vie.

Mes derniers mots vont à la mémoire de ma mère partie trop tôt.

Table des matières

Introduction générale	9
1 Méthodes d'Interaction de Configurations totale et sélectionnée	15
1.1 Introduction	15
1.2 $H\psi = E\psi$ sur une base de déterminants : l'approche FCI	16
1.3 La méthode CIPSI : théorie et implémentation	18
1.3.1 Introduction	18
1.3.2 Les idées et équations de base	20
1.3.3 Aspects numériques pratiques	22
1.4 Applications numériques de la méthode CIPSI	25
1.4.1 Énergies CIPSI des atomes de B à Ar	25
1.4.2 La courbe de potentiel de F_2	36
1.4.3 La molécule $CuCl_2$	46
1.5 Commentaires sur l'approches FCI	52
1.5.1 Le <i>comment</i>	52
1.5.2 Dans quel but	52
2 Méthodes Monte Carlo quantique	53
2.1 Les méthodes QMC en quelques mots	53
2.2 La méthode Diffusion Monte Carlo (DMC)	57
2.2.1 Aux origines du DMC : la formule de Feynman-Kac	57
2.2.2 Le problème du signe et l'approximation des nœuds fixés	64
2.3 Petit tour des différents algorithmes FN-DMC	75
2.3.1 Pure Diffusion Monte Carlo (PDMC)	75
2.3.2 Diffusion Monte Carlo (DMC)	75
2.3.3 Reptation Monte Carlo	75
2.3.4 Stochastic Reconfiguration Monte Carlo (SRMC)	76
2.3.5 Green's Function Monte Carlo (GFMC)	77
2.4 Choix de Ψ_T et optimisation des paramètres	77
2.4.1 Choix de la fonction d'essai	78
2.4.2 Optimisation de la fonction d'onde	82
2.5 Une vision alternative du FN-DMC	86
2.5.1 Le FN-DMC interprété comme un facteur de Jastrow	86
2.5.2 Lien avec les méthodes explicitement corrélées	88

3	Fixed-Node Diffusion Monte Carlo avec des fonctions d'onde CIPSI	89
3.1	Introduction	89
3.2	Premiers tests : l'atome d'oxygène	90
3.2.1	Les bases cc-pVXZ	90
3.2.2	La recherche de la meilleure énergie totale	92
3.3	Les potentiels d'ionisation des atomes : de B à Ar	95
3.3.1	Introduction	95
3.3.2	Protocole de calcul	95
3.3.3	Résultats et analyses	96
3.4	Études des métaux de transition	103
3.5	La courbe d'énergie potentielle de F_2	105
3.5.1	Les calculs FN-DMC à N_{dets} constants	105
3.5.2	Les calculs FN-DMC à $E_{\text{PT}2}$ constants	106
3.5.3	Conclusion	109
4	Théorie des perturbations multi-références	111
4.1	Introduction	111
4.2	Théorie des perturbations multi-références	113
4.2.1	L'approche Rayleigh-Schrödinger pour les cas multi-références	113
4.2.2	Notions et notations de l'approche EN	115
4.2.3	Échec de l'approche EN dans le cas multi-référence	117
4.3	Proposition et implémentation de MRPT2	121
4.3.1	Version EN et dérivation de la proposition HMZ	122
4.3.2	Tests numériques du MRPT2 HMZ-EN : F_2 et N_2	128
4.3.3	Nouvelle proposition	131
4.4	Le CISD(SC) ² : correction de size consistence pour le CISD	132
4.4.1	Introduction	132
4.4.2	Les idées de bases du CISD(SC) ²	133
4.4.3	Quelques aspects pratiques du CISD(SC) ²	137
4.4.4	Comparaison avec le CCSD	138
4.5	Version Sélectionnée du CISD(SC) ²	141
4.5.1	Théorie de perturbations pour le CISD(SC) ² : l'idée de base	141
4.5.2	Raffinements : le terme de "feedback"	145
4.5.3	Tests numériques : F_2 et Ne_8	146
4.5.4	Conclusions	150
5	Conclusion	151
6	Publications	159
6.1	Full-configuration-interaction study of the metal-insulator transition in model systems : Peierls dimerization in Hn rings and chains	159
6.2	An efficient implementation of Slater-Condon rules	168
6.3	Spin density distribution in open-shell transition metal systems : A comparative post-Hartree-Fock, Density Functional Theory and quantum Monte Carlo study of the CuCl2 molecule	177

6.4	Using perturbatively selected configuration interaction in quantum monte carlo	212
6.5	Fixed-Node Diffusion Monte Carlo potential energy curve of the fluorine molecule F2 using selected configuration interaction trial wavefunctions	220
6.6	Accurate nonrelativistic ground-state energies of 3d transition metal atoms	237
A	Chimie quantique et seconde quantification	243
A.1	L'hamiltonien en seconde quantification et les règles de Slater . . .	243
A.2	Contenu physique des éléments de matrices de H	245
B	Introduction pédagogique aux méthodes d'IC	249
B.1	Exemple de système à deux électrons : He	252
B.2	Le FCI en partant de Hartree-Fock	253
B.3	La méthode du CID et le problème de size extensivité	254
B.3.1	La fonction d'onde CID pour deux atomes d'hélium	254
B.3.2	L'énergie CID ou la size inconsistance	255
B.3.3	Les amplitudes CID	261
B.3.4	Réécriture du FCI	263
C	Théorie des perturbations	265
C.1	Rayleigh-Schrödinger	265
C.1.1	Les équations de bases	266
C.1.2	Résolution des équations, norme de la fonction d'onde	267
C.2	Théorie des perturbations mono-référence	270
C.2.1	Une approche intuitive de la fonction d'onde	270
C.2.2	Hamiltoniens Møller-Plesset et Epstein-Nesbet	277
C.3	Fonction d'onde aux 2ème et 3ème ordre	280
C.3.1	Les quadruples excitations comme produits de doubles	281
C.3.2	L'énergie du quatrième ordre : contributions déconnectées	284
C.3.3	Les quadruples excitations interviennent	286
C.4	Les méthodes CEPA	289
C.4.1	L'idée principale : la méthode CEPA0	289
C.4.2	La non répétabilité ou le problème des Exclusion Principe Violation (EPV) : raffinement de la méthode CEPA0	291
C.4.3	Traitement rigoureux des EPV : le Size-Consistent Self-Consistent CISD (CISD(SC) ²)	292
C.5	Comparaison entre le CCSD et le CISD(SC) ²	293
C.5.1	Les idées de bases du Coupled Cluster	293
C.5.2	Le cas du CCD, comparaison avec le Size-Consistent Self-Consistent CID (CID(SC) ²)	296
C.5.3	Discussion entre le CISD(SC) ² et le CCSD	298
	Bibliographie	301

Liste des acronymes

ACPF	Averaged Coupled-Pair Functional	292
AQCC	Averaged Quadratic Coupled Cluster	292
BCH	Baker-Campbell-Hausdorff	60
CAS	Complete Active Space	113
CAS-CI	Complete Active Space Configuration Interaction	115
CAS-SCF	Complete Active Space Self-Consistent Field	36
CC	Coupled Cluster	10
CCD	Coupled Cluster avec Doubles substitutions	80
CCSD	Coupled Cluster avec Simples et Doubles substitutions	29
CCSD(T)	Coupled Cluster avec Simples et Doubles substitutions et Triples traitées en perturbation	10
CEPA	Coupled Electron Pair Approximation	133
CSF	Configuration State Function	81
CEEIS	Correlation Energy Extrapolation by Intrinsic Scaling	37
CI	Interaction de Configurations	19
CID	Interaction de Configurations avec Doubles substitutions	254
CIPSI	Configuration Interaction using a Perturbative Selection done Iteratively 12	
CISD	Interaction de Configurations avec Simples et Doubles substitutions ..	29
CISD(SC)²	Size-Consistent Self-Consistent CISD	5
CID(SC)²	Size-Consistent Self-Consistent CID	5
DDCI	Difference Dedicated Configuration Interaction	19
DMC	Diffusion Monte Carlo	55
ECG	Explicit Correlated Gaussians	80
EN	Epstein-Nesbet	114
EN2	Epstein-Nesbet au deuxième ordre	279
EPV	Exclusion Principle Violation	5
FCI	Interaction de configurations complète	16
FK	Feynman-Kac	70
FP	Fokker-Planck	71
FN-DMC	Fixed-Node Diffusion Monte Carlo	11
HF	Hartree-Fock	22
HMZ	Heully-Malrieu-Zaitsevskii	112
HPC	High Performance Computing	
IC	Interaction de configurations	10
iFCI-QMC	Initiator Full Configuration Interaction Quantum Monte Carlo	33
FCI-QMC	Full Configuration Interaction Quantum Monte Carlo	30
IP	Ionization Potential	95
IRP	Implicit Reference to Parameters	12
MCSCF	Multi-Configurational Self-Consistent Field	19

MP	Møller-Plesset	114
MP2	Møller-Plesset au deuxième ordre	80
MR-CI	Interaction de Configurations Multi-Référence	19
MR	Multi-référence	113
MR-PT2	Multi-Référence avec Perturbation au deuxième ordre	12
NEVPT	<i>n</i> -electron valence state perturbation theory	112
PDMC	Pure Diffusion Monte Carlo	75
PT2	Correction perturbative du second ordre	95
QDPT	Théorie des Perturbations pour les états Quasi-Dégénérés	113
QMC	Quantum Monte Carlo	9
RAS-CI	Restricted Active Space Configuration Interaction	19
RS	Rayleigh-Schrödinger	113
STO	Slater-Type Orbitals	78
SOMO	Orbitale moléculaire simplement occupée	
VMC	Variational Monte Carlo	55
WFT	Wave Function Theory	78

Introduction

Ce manuscrit se veut révélateur de la démarche qui a guidé mon travail de thèse. Durant les trois ans que j’ai passé à travailler sur le problème de la corrélation électronique, une part importante de mon activité a été de tenter de comprendre cette thématique à travers des approches variées, de faire des liens entre des domaines différents, d’élargir ma culture scientifique et surtout de me construire une certaine intuition. L’idée générale de ce travail est donc guidée par ma compréhension du problème à N -corps quantique, et bien loin d’être exhaustive ou révolutionnaire, elle se veut profondément personnelle. Quant au manuscrit lui-même, je préfère tout de suite en donner le “mode d’emploi” afin que le lecteur ne soit pas désorienté. En effet, ce travail étant essentiellement méthodologique et faisant appel à des notions relativement variées, il est assez difficile de savoir à quel moment introduire telle ou telle méthode nécessaire à la compréhension du texte, tout en sachant que beaucoup d’entre elles sont en fait déjà bien connues ou que le fait d’introduire un exposé secondaire, même succinct, au cœur du développement principal d’une idée peut perdre le lecteur. J’ai donc décidé de favoriser la démarche, l’idée, et le rythme. Il sera donc fréquent que je fasse référence à une méthode ou que j’utilise les résultats et concepts clés de celle-ci sans la détailler directement dans le texte. Pour une description plus détaillée le lecteur sera renvoyé à une des annexes qui sont donc inhabituellement nombreuses. Je détaillerai dans le texte principal uniquement les méthodes sur lesquelles j’ai effectivement travaillé lors mon travail de thèse. Une exception sera faite pour les méthodes Quantum Monte Carlo (QMC) qui ne sont pas aussi connues que les méthodes de fonction d’onde dans la communauté de la chimie quantique.

L’objet principal de ma thèse est d’essayer de tirer le meilleur parti de deux approches qui sont traditionnellement séparées, à savoir les méthodes QMC et celles basées sur la fonction d’onde (Wave Function Theory, WFT). Les méthodes de fonction d’onde ont été développées à très grande échelle ces soixante dernières années, bien plus que les méthodes QMC. Je me permets ici de présenter quelques réflexions personnelles sur ce qui pourrait expliquer cela. Une des raisons de l’engouement pour les méthodes WFT dans la communauté de la chimie physique me semble être le fait est qu’elles sont développées dans un cadre mathématique relativement simple, à savoir l’algèbre linéaire dans sa représentation matricielle. Une autre raison (plus fondamentale à mon sens) de l’appropriation de ces méthodes par les chercheurs, est qu’elles facilitent la construction d’outils déductifs permettant de développer des raisonnements pas à pas, et de se faire des représentations opérationnelles des objets mathématiques relativement abstraits qu’on côtoie dans le domaine de la chimie quantique. L’exemple typique d’outil didactique

(et pédagogique) des méthodes fonction d'onde est (à mes yeux) la théorie des perturbations mono-référence qui permet de construire hiérarchiquement la fonction d'onde, d'appréhender les méthodes Coupled Cluster (CC), les problèmes de size-consistance des méthodes d'Interaction de configurations (IC), et bien d'autres choses encore. Dans ce manuscrit, je ferai très souvent appel à la théorie des perturbations, et une discussion relativement détaillée de celle-ci (jusqu'au quatrième ordre) se trouve en annexe.

Malheureusement, les méthodes basées sur la fonction d'onde sont connues pour souffrir du problème de la lente convergence des résultats en fonction de la qualité de la base de fonctions à un corps utilisée. Un exemple que je trouve frappant est la façon dont convergent les énergies d'atomisation de quelques unes des molécules diatomiques composées d'atomes légers de la première ligne au niveau FCI. Grâce à leur approche stochastique "Initiator Full Configuration Interaction Quantum Monte Carlo" Alavi *et al.* ont pu avoir accès à des énergies de qualité FCI pour des bases importantes et ont pu montrer que pour obtenir des énergies d'atomisation avec la précision chimique (\sim kcal/mol), il faut avoir recours à des bases de type quadruple- ζ avec polarisation, et même effectuer une étape d'extrapolation de base.[1] Ce résultat est frappant puisqu'il montre que, même au niveau FCI, une quantité aussi fondamentale que l'énergie d'atomisation converge extrêmement lentement avec la base, et ce pour des molécules aussi petites contenant au plus 16 électrons effectivement corrélés. Ce problème de lente convergence en fonction de la base a été (et est toujours) beaucoup étudié, notamment avec l'introduction des méthodes explicitement corrélées permettant d'accélérer la convergence, malheureusement au prix d'un coût de calcul qui devient assez vite prohibitif avec la taille du système. L'archétype de cette méthode est l'approche F12-CCSD(T) qui combine la puissance conceptuelle de l'approche Coupled Cluster avec Simple et Doubles substitutions et Triples traitées en perturbation (CCSD(T)) (le standard "doré" de la chimie quantique selon certains) et l'avantage des méthodes F12. Le problème majeur lié à cette méthode (outre les temps de calcul), est qu'elle est réservée à l'étude de systèmes au caractère mono-configurationnel marqué. Une autre remarque importante est que lorsque les méthodes basées sur la fonction d'onde fonctionnent bien (à savoir que leurs prédictions sont en accord avec l'expérience), cela est généralement dû à un phénomène de compensation d'erreurs très favorable. En effet, les différences d'énergie sont obtenues à partir d'énergies totales qui sont *extrêmement* loin des valeurs exactes de chacun des états mis en jeu. Typiquement, pour un système chimique de quelques atomes, il est déjà difficile de récupérer au moins 50% de l'énergie de corrélation alors que les différences d'énergie typiques qui nous intéressent n'excèdent que très rarement le pourcent de cette énergie de corrélation.

On verra que dans le contexte de notre étude cette remarque est particulièrement intéressante puisqu'une situation presque inverse existe avec les méthodes QMC : les énergies totales sont systématiquement bien meilleures que celles obtenues avec les méthodes basées sur la fonction d'onde mais les compensations d'erreur sont plus difficiles à contrôler. Dans le cas des systèmes décrits par une fonction d'onde ayant un fort caractère mono-référentiel les méthodes QMC donnent en général de très bons résultats (même avec une fonction d'essai mono-configurationnelle), qui sont comparables aux résultats CCSD(T) en grande base,

et ce pour un coût de calcul bien moindre et des simulations massivement parallélisable. De plus, si la fonction d’essai est size-consistante, l’énergie Fixed-Node Diffusion Monte Carlo (FN-DMC) est elle aussi size-consistante. Lorsque le problème a un caractère multi-référentiel, il est important d’introduire des fonctions d’onde plus complexes dont les paramètres doivent être absolument optimisés pour assurer une cohérence entre les deux états et obtenir des résultats QMC qui ont un sens pour les différences d’énergie. En QMC, l’étape d’optimisation préalable est donc une étape importante. En général, la quantité à optimiser (minimiser) est l’énergie moyenne ou ses fluctuations. Comme les fonctions d’onde sont explicitement corrélées de manière non-triviale (en contraste avec les méthodes F12) l’énergie ne peut être calculée que par une approche stochastique et les nombreux paramètres linéaires et non-linéaires doivent être optimisés dans ce contexte bruité. Même si des progrès importants ont été effectués ces dernières années (par exemple, la méthode d’optimisation linéaire d’Umrigar et collaborateurs[2]) cette étape reste délicate comme toute approche d’optimisation portant sur de nombreux paramètres, en particulier non-linéaires. De plus, elle doit être recommencée pour chaque système traité et devient de plus en plus lourde quand la taille des systèmes croît. Finalement, un point particulièrement important et délicat est d’être capable de garder la cohérence des paramètres optimisés le long des surfaces d’énergie potentielle. Clairement, cette étape d’optimisation ne facilite pas un usage à grande échelle des méthodes QMC.

L’idée centrale de mon travail de thèse est de proposer une méthode alternative de préparation des fonctions d’essai pour le QMC qui permette de construire des fonctions de qualité tout en évitant cette étape d’optimisation stochastique à grand nombre de paramètres. Elle s’appuie sur l’utilisation des développements en déterminants des méthodes usuelles basées sur la fonction d’onde (typiquement, méthodes d’IC). Ces développements sont simples à construire puisqu’ils reposent sur des approches déterministes d’une grande simplicité et robustesse (diagonalisation de matrices d’IC). Dans notre contexte, le problème principal quand on souhaite exploiter de telles formes est qu’en général le nombre de déterminants explose très vite avec la complexité du système ou de la méthode, rendant de fait très vite ces fonctions d’onde impraticables pour les méthodes QMC qui exigent à chacun des très nombreux pas de la simulation le calcul de la fonction d’onde d’essai et de ses dérivées premières et secondes.

Le premier aspect de mon travail de thèse a donc consisté à implémenter un programme d’IC très général. Je ne suis parti de rien (“from scratch”) et j’ai programmé toutes les étapes nécessaires (calcul des intégrales atomiques gaussiennes, transformation des intégrales, éléments de matrice de l’hamiltonien sur les déterminants, etc.). Un tel travail peut paraître inutile et très surprenant puisque les méthodes d’IC sont bien connues et sont développées depuis des décennies. En fait, j’ai dans un premier temps cherché à éviter cette étape en explorant les multiples programmes existants incluant cette étape d’IC. Je me suis rapidement rendu compte qu’en extraire des parties exploitables était vraiment très difficile, non pas pour des raisons de principe, mais pour des raisons extrêmement pratiques (utilisation de nombreuses astuces obscures pour optimiser les performances du programme, techniques de programmation anciennes etc.). Je me suis donc persuadé qu’il fallait tout reprendre à zéro pour pouvoir être efficace. C’est un travail qui m’a pris

quelques mois mais qui s'est avéré être extrêmement bénéfique, en fait bien au-delà de ce que j'avais pu imaginer au départ. Cela m'a tout d'abord permis de démystifier complètement les méthodes de fonctions d'onde puisque j'ai pu comprendre chaque détail de ces approches. Cela m'a permis également de tester très facilement de nombreuses idées inhabituelles car j'avais un total contrôle du programme et des quantités calculées. Cela nous a également naturellement mené à proposer une méthode d'interaction de configuration sélectionnée qui allie compacité et qualité du développement multi-déterminantal. Enfin, grâce à un environnement de programmation particulièrement efficace (Implicit Reference to Parameters (IRP), voir [3]) et des techniques logicielles très récentes nous avons pu implémenter une version très efficace sur les machines actuelles, avec notamment un effort considérable pour la parallélisation. Tout cela nous a permis par la suite d'effectuer des calculs pour des systèmes complexes qui n'auraient pas pu être faits autrement.

D'une manière amusante, lorsque nous avons réfléchi à comment rendre les développements d'IC les plus compacts possible pour qu'ils puissent être utilisés en QMC, nous avons sans le savoir redécouvert une méthode classique qui avait été développée durant les décennies précédentes par les membres mêmes de notre laboratoire! Il s'agit de la méthode *Configuration Interaction using a Perturbative Selection done Iteratively* (CIPSI). L'idée principale de cette approche est de sélectionner grâce à un critère perturbatif les déterminants qui ont les poids les plus forts dans la fonction d'onde. Nous avons implémenté cette méthode en tenant compte de son adaptation aux machines actuelles, avec notamment un effort considérable sur les règles de Slater-Condon, ainsi que la parallélisation du programme. Cette méthode a été testée systématiquement sur les atomes de différentes tailles (depuis le béryllium jusqu'à l'atome de zinc) et dans différentes bases (de la base de Dunning cc-pVDZ à la base aug-cc-pCV5Z) de manière à repérer les limites calculatoires et méthodologiques de l'approche. L'idée d'utiliser les fonctions Configuration Interaction using a Perturbative Selection done Iteratively (CIPSI) comme fonctions d'essai pour le QMC a d'abord été étudiée en détail sur un système très simple : l'atome d'oxygène pour lequel on a pu obtenir sans difficulté et sans optimisation stochastique la meilleure énergie totale QMC de la littérature. Par la suite, on s'est attaqué aux problèmes moléculaires à la fois en CIPSI et en QMC, avec notamment la molécule F_2 qui a été étudiée en détail. Dans toutes ces applications, nous avons observé que l'énergie FN-DMC s'abaissait quasiment systématiquement en fonction du nombre de déterminants que contenait la fonction d'onde CIPSI, impliquant une amélioration systématique des surfaces nodales des fonctions d'onde de type CIPSI. Une application de l'approche CIPSI a été également faite sur la molécule $CuCl_2$ pour laquelle on a étudié la densité de spin de l'état fondamental ainsi que le gap avec le premier état excité. Dans l'optique d'attaquer des gros systèmes, j'ai été amené à réfléchir en détail sur le problème de la size-consistance inhérent aux méthodes d'IC. Cela m'a amené à la dernière partie de ce travail de thèse autour du développement de nouvelles approches Multi-Référence avec Perturbation au deuxième ordre (MR-PT2), la méthode CIPSI étant un cas particulier. Avec cette dernière approche l'espace multi-référence est construit à partir du processus de sélection des déterminants, la perturbation permettant d'affiner au deuxième ordre l'énergie variationnelle associée à la fonction de référence. Clairement, le fait que les fonctions d'onde

CIPSI permettent de construire des fonctions d'essai avec des nœuds de qualité contrôlable est un résultat remarquable et la question qui vient naturellement à l'esprit est de savoir si on peut aller encore plus loin en introduisant des méthodes MR-PT2 plus élaborées qui pourraient produire des nœuds d'encore meilleure qualité. Une première direction naturelle est d'essayer d'implémenter la propriété de size-consistance qui fait défaut au CIPSI. C'est pourquoi je me suis intéressé à la méthode CISD(SC)²[4, 5, 6] que j'ai implémentée, notamment une version sélectionnée pour laquelle j'ai conçu une théorie des perturbations qui tenait compte des effets de répétabilité des excitations. Par la suite en collaboration avec Jean-Paul Malrieu j'ai implémenté une version Epstein-Nesbet d'une théorie des perturbations au second ordre qu'il avait proposée. Tout cela est présenté dans le dernier chapitre du manuscrit. Ces trois derniers travaux doivent être considérés comme inachevés. Ils m'auront donné l'occasion autant d'élargir ma culture dans le domaine des approches de fonctions d'onde (qu'elles soient multi ou mono références), que d'approfondir mes connaissances dans la théorie des perturbations. C'est pourquoi une partie non négligeable de ce chapitre est consacrée à la présentation succincte mais personnelle de ces différents aspects.

En résumé, le manuscrit se présente comme suit. Dans un premier chapitre je détaille les aspects purement "fonctions d'onde" de mon travail et, en particulier, tous nos développements et résultats autour de l'approche CIPSI. Dans un deuxième chapitre je fais une présentation assez détaillée des approches QMC. Dans le troisième chapitre nos études sur l'utilisation des fonctions d'onde CIPSI pour les simulations QMC sont présentées. Le dernier chapitre est quant à lui consacré aux développements autour des méthodes MR-PT2 (généralisation de l'approche CIPSI), avec pour objectif principal d'inclure la propriété de size-consistance dans les fonctions d'onde d'essai utilisées en QMC. Enfin, nous concluons dans le tout dernier chapitre.

Chapitre 1

Méthodes d'Interaction de Configurations totale et sélectionnée

Sommaire

1.1	Introduction	15
1.2	$H\psi = E\psi$ sur une base de déterminants : l'approche FCI	16
1.3	La méthode CIPSI : théorie et implémentation	18
1.3.1	Introduction	18
1.3.2	Les idées et équations de base	20
1.3.3	Aspects numériques pratiques	22
1.4	Applications numériques de la méthode CIPSI	25
1.4.1	Énergies CIPSI des atomes de B à Ar	25
1.4.2	La courbe de potentiel de F_2	36
1.4.3	La molécule $CuCl_2$	46
1.5	Commentaires sur l'approches FCI	52
1.5.1	Le <i>comment</i>	52
1.5.2	Dans quel but	52

1.1 Introduction

Dans ce chapitre je développe une partie importante de mon travail de thèse, à savoir l'implémentation d'une méthode d'interaction de configurations multi-référentielle et sélectionnée avec correction perturbative au second-ordre. Cette approche que nous avons re-découvert indépendamment lors de nos travaux, repose en fait sur une idée ancienne et naturelle qui consiste à sélectionner dans le développement en déterminants de la fonction d'onde d'interaction de configuration (IC) les déterminants qui ont la contribution perturbative la plus importante à la fonction d'onde. Cette idée a été développée par plusieurs groupes dans les années 1970-1980[7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Notre approche étant très

proche de celle développée par Malrieu *et coll.*[8, 16] nous identifierons notre approche à celle qu'ils ont développée sous le nom de méthode CIPSI (Configuration Interaction using Perturbative Selection done Iteratively).

La motivation principale qui a guidé ce travail est la volonté de construire des fonctions d'onde d'essai alternatives pour le QMC (en pratique, l'approche Diffusion Monte-Carlo à nœuds fixés, FN-DMC), fonctions d'essai qui pourraient avoir des performances améliorées par rapport aux fonctions d'essai usuelles. Un point pratique important propre au QMC est que les fonctions d'onde doivent pouvoir être calculées un grand nombre de fois et de manière efficace, ce qui limite la taille maximale acceptable de la fonction d'IC. C'est ce point qui a donc motivé notre volonté de développer un schéma de sélection des déterminants qui permette d'extraire le plus efficacement possible les déterminants de poids les plus lourds dans le développement FCI.

Ce chapitre se structure comme suit : dans un premier temps on présentera succinctement la méthode Interaction de configurations complète (FCI), par la suite la méthode CIPSI sera introduite en détail et quelques applications illustreront celle-ci. Les méthodes auxquelles on fera appel seront détaillées dans les annexes.

1.2 L'équation de Schrödinger sur une base de déterminants de Slater : l'approche FCI

Si on considère un système de N_{nuc1} noyaux possédant chacun une charge Z_k ($k = 1, N_{\text{nuc1}}$) en présence de N électrons, l'hamiltonien en unités atomiques dans l'approximation de Born-Oppenheimer s'écrit comme suit :

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{k=1}^{N_{\text{nuc1}}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Un des buts principaux (si ce n'est le principal) de la chimie quantique consiste à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour cet hamiltonien, c'est-à-dire à extraire les vecteurs et valeurs propres du bas du spectre, à savoir résoudre :

$$\begin{aligned} H\psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= E_n\psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &\Leftrightarrow \\ \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{k=1}^{N_{\text{nuc1}}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \right) \psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &+ \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_n\psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \end{aligned}$$

Notons que dans la suite de ce travail, nous nous placerons dans un formalisme dit "spin-free" (voir Matsen[18]) où dans les équations seules les $3N$ variables électroniques sont considérées comme variables dynamiques. Ceci est possible car, au niveau non-relativiste qui nous concerne ici, l'hamiltonien n'agit que sur les variables d'espace. Comme on le sait, dans un tel cadre le principe de Pauli s'exprime essentiellement en interdisant les solutions qui sont trop symétriques dans

l'échange des positions spatiales des électrons de *même* spin (ici il s'agit d'un spin formel α ou β qui permet de classer les représentations fermioniques du groupe de permutation autorisées par le principe de Pauli).

On a donc une équation aux dérivées partielles formidablement compliquée puisqu'elle agit dans un espace à $3N$ variables où toutes les variables sont couplées via le terme d'interaction coulombienne entre électrons. Afin de résoudre cette équation, il n'est possible d'utiliser les approches développées pour un petit nombre de variables (par exemple, la méthode des différences finies beaucoup utilisée dans les sciences de l'ingénieur). Ici on va considérer la forme matricielle de cette équation obtenue par sa projection dans une base de fonctions $3N$ variables, qui sera ici composée de déterminants de Slater.

Si on se donne un ensemble de M fonctions à une particule $\{\phi_i(\mathbf{r}), i = 1, M\}$ qu'on appellera orbitales moléculaires (et qu'on pourra prendre orthonormales sans perte de généralité), on peut alors engendrer un ensemble des déterminants de Slater construits à partir de ces M orbitales occupées par les N électrons. On distinguera les N_α électrons de spin dit α , (par définition les plus nombreux) des N_β électrons de spin opposé β . L'ensemble des déterminants de Slater pouvant être engendrés à partir d'un jeu de M orbitales et des $N = N_\alpha + N_\beta$ électrons est l'ensemble de toutes les occupations possibles des N électrons parmi les M orbitales. On écrira donc un déterminant de Slater comme :

$$|D\rangle = |A \prod_{i=1}^{N_\alpha} \phi_i(\mathbf{r}_i)\rangle |A \prod_{j=1}^{N_\beta} \phi_j(\mathbf{r}_j)\rangle = |D_\alpha\rangle |D_\beta\rangle$$

où on a séparé les déterminants de Slater formés avec les électrons α et β avec l'antisymétriseur fermionique A n'opérant que sur les électrons de même spin. L'ensemble des déterminants de Slater qu'on peut engendrer est donc le produit de tous les déterminants de Slater formés d'électrons α par ceux formés d'électrons β . Le nombre de déterminants de Slater possibles avec N_α électrons dans M orbitales est $\frac{M!}{N_\alpha!(M-N_\alpha)!}$, et donc le nombre total de déterminants de Slater qu'on peut générer est :

$$N_{\text{FCI}} = \frac{M!}{N_\alpha!(M-N_\alpha)!} \frac{M!}{N_\beta!(M-N_\beta)!}$$

L'ensemble des déterminants de Slater qu'on peut générer ne dépend donc que du nombre d'orbitales et d'électrons α et β dans le système. Une fois qu'on a défini l'ensemble des déterminants de Slater, on peut l'utiliser comme base pour l'espace de Hilbert associé à l'équation de Schrödinger, et on exprimera alors les vecteurs propres comme des combinaisons linéaires des déterminants de Slater :

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{N_{\text{FCI}}} c_i^n |D_i\rangle$$

Si on réécrit l'équation aux valeurs propres pour l'état $|\psi_n\rangle$ sur la base des déterminants de Slater, il vient alors un système d'équations linéaires dont on peut écrire la ligne pour le déterminant $|D_i\rangle$:

$$(\langle D_i|H|D_i\rangle - E_n) c_i^n + \sum_{l \neq i} \langle D_i|H|D_l\rangle c_l^n = 0$$

où on voit apparaître les éléments de matrice de l'opérateur hamiltonien entre les différents déterminants de Slater. Une fois qu'on a mis l'équation sous forme matricielle, on peut utiliser toutes les techniques de résolution numérique de l'algèbre linéaire. Lorsqu'on projette l'équation de Schrödinger sur un ensemble de déterminants et qu'on aboutit à une équation matricielle pour l'équation de Schrödinger, on parle de méthode d'interactions de configurations (IC) et la matrice hamiltonienne est appelée matrice d'IC. Si l'on utilise l'ensemble complet des déterminants de Slater pouvant être engendrés par un ensemble d'orbitales et un ensemble d'électrons, on dit qu'on fait l'interaction de configurations complète ou encore Full Configuration Interaction en anglais (FCI). Cette méthode représente la solution exacte de l'équation de Schrödinger dans la base de tous les produits antisymétrisés de fonctions à un corps qu'on s'est donnée. Si l'ensemble de fonctions à un corps est une base complète, alors le FCI dans cette base donne la solution exacte de l'équation de Schrödinger. Comme on diagonalise la matrice engendrée par tous les déterminants de Slater, le résultat est invariant par rotation des orbitales entre elles. C'est ce qu'on appelle la propriété d'invariance par rotation des orbitales d'une IC complète.

Le FCI est la solution exacte à l'équation de Schrödinger *dans une base finie donnée*, mais elle est en pratique inutilisable à part pour de petits systèmes chimiques puisque le nombre de déterminants de Slater explose exponentiellement avec le nombre d'électrons et d'orbitales dans la base. De plus, les matrices dont on sait extraire numériquement le bas du spectre ne dépassent que très rarement des tailles de l'ordre du milliard. Comme illustration on pourra trouver en fin de document une présentation de calculs FCI que j'ai réalisés avec le code Neptuno développé par S. Evangelisti, G.L. Bendazzoli et A. Monari. L'étude portait sur la transition de dimérisation de Peierls dans le cas de systèmes modèles qui étaient ici des chaînes et anneaux d'atomes d'hydrogène. D'un point de vue calculatoire, les atomes d'hydrogène étaient traités en base minimale (STO-3G) et les plus gros calculs effectués l'ont été pour 16 électrons dans 16 orbitales, ce qui représente déjà plus de 80 millions de déterminants dans le sous-espace FCI associé à la symétrie considérée.

La limite FCI étant rarement atteignable avec la précision de la machine, il est donc nécessaire d'introduire des approximations afin d'extraire l'essentiel de l'information contenue dans la fonction d'onde, ce qui revient en pratique à sélectionner des déterminants. Dans la section suivante, on présente une méthode particulièrement attractive en terme de sélection de déterminants.

1.3 La méthode CIPSI : théorie et implémentation

1.3.1 Introduction

L'approche FCI est le guide (le Graal ?) de toute méthode de fonction d'onde, mais comme déjà souligné précédemment sa réalisation en pratique n'est que très rarement faisable. Toutes les méthodes de fonction d'onde se basent sur une remarque importante : lorsqu'on choisit un jeu d'orbitales pertinent, la fonction

d'onde FCI est en général dominée par quelques déterminants, le reste des déterminants ayant des coefficients petits et une faible contribution à l'énergie. Les méthodes post-Hartree-Fock (post-HF) se sont donc construites sur l'idée qu'il est possible de sélectionner un sous-espace de déterminants qui permet d'obtenir une bonne approximation de la fonction d'onde FCI et de son énergie. La plupart de ces méthodes sélectionnent les déterminants sur des critères de degrés d'excitation par rapport à une fonction d'onde de référence (Interaction de Configurations (CI), CC, Interaction de Configurations Multi-Référence (MR-CI)), d'espace orbitaire (Multi-Configurational Self-Consistent Field (MCSCF)), ou bien les deux (Restricted Active Space Configuration Interaction (RAS-CI), Difference Dedicated Configuration Interaction (DDCI)), mais même à l'intérieur de chacune des classes de déterminants choisis, seulement une petite fraction contribue significativement à la fonction d'onde. Une idée naturelle est donc de sélectionner les déterminants directement en fonction de leurs contributions dans la fonction d'onde de telle sorte à ne diagonaliser qu'une partie de l'hamiltonien, mais qui est la partie qui contient les effets majeurs de la corrélation, qu'elle soit statique ou dynamique. On peut alors traiter les déterminants les plus importants variationnellement (en évitant ainsi tout risque de divergence liée à des quasi-dégénérescences énergétiques) et le reste par perturbation. Comme toujours quand il s'agit d'une idée qui s'impose naturellement, il est difficile de retracer les toutes-premières personnes à son origine. Le fait qu'une fraction extrêmement petite de déterminants contribue à la fonction d'onde d'IC a certainement été signalé par de nombreux auteurs dans les années 1960, on peut citer, par exemple, Claverie *et al.* (1967)[19], Gershgorin et Shavitt (1968)[20] et Bender et Davidson(1969)[7]. Le fait d'introduire un critère de seuil sur le coefficient perturbatif pour la sélection des déterminants a été introduit par plusieurs chercheurs durant la période 1969-1975. On peut citer les travaux de Whitten et Hackmeyer (1969[21], 1971[22]), ceux de Huron *et al.* (1973[8]) et ceux de Buenker et Peyerimhoff à partir de 1974 ([9, 10]). Dans ce travail, l'approche présentée est essentiellement celle développée par Malrieu *et coll.* sous le nom de méthode CIPSI[8, 16], méthode dont le développement a également été poursuivi en Italie par Persico, Cimiriglia et Angeli[23, 24, 25, 26] (introduction de contributions du troisième ordre ainsi que de techniques diagrammatiques) ainsi qu'en Espagne autour d'Illas[27, 28, 29]. Par la suite, ce type d'approche a été redécouvert à plusieurs occasions, on peut citer par exemple les travaux de Roth *et coll.* en physique nucléaire[30, 31, 32]. Citons également les travaux du groupe de Wenzel[33, 34, 35, 36, 37]

Notons que l'idée de sélection qui paraît pourtant très attrayante n'a pas reçu toute l'attention en chimie quantique qu'elle mérite. Pour cela je vois deux raisons principales : i) formellement la méthode CIPSI n'est pas size-consistante, ii) l'algorithme est assez coûteux en nombre d'opérations ; les ordinateurs des années 80 n'étaient pas adaptés à ce type d'approche. Notons qu'une partie importante de mon travail de thèse a consisté à la réécriture from scratch d'un programme d'IC sélectionné *determinant-driven* extrêmement flexible qui nous a permis de tester les approches CIPSI sur des systèmes de tailles importantes.

Un aspect central de l'algorithme CIPSI est la convergence extrêmement rapide en fonction du nombre de déterminants sélectionnés de son énergie variationnelle et perturbative vers la limite FCI. On peut donc voir la méthode CIPSI comme

une approche MR-PT2 qui formellement a de mauvaises propriétés mais qui dans la pratique converge extrêmement vite vers l'énergie FCI et permet donc de traiter des problèmes de tailles importantes.

1.3.2 Les idées et équations de base

L'algorithme CIPSI peut être présenté de manière relativement simple par le schéma suivant. On commence le calcul avec une fonction d'onde initiale qui peut être multi-références ou pas :

$$|\psi^0\rangle = \sum_{l=1, N^0} c_l^0 |l\rangle$$

où l'exposant "0" précise que nous sommes à l'itération zéro. Ensuite, on va appliquer l'algorithme suivant :

do $k = 0, N$

1. Appliquer H sur la fonction d'onde à l'itération courante pour générer des déterminants $|D_P\rangle$ connectés à $|\psi^k\rangle$

$$\langle D_P | H | \psi^k \rangle \neq 0$$

2. Trier tous les déterminants $|D_P\rangle$ par contribution perturbative :

$$e_P = \frac{\langle \psi^k | H | D_P \rangle^2}{\langle \psi^k | H | \psi^k \rangle - \langle D_P | H | D_P \rangle}$$

3. Sélectionner les n plus importants
4. Rediagonaliser l'hamiltonien sur la nouvelle base de déterminants

$$|\psi^{k+1}\rangle = \sum_{l=1}^{N^k+n} c_l^{k+1} |l\rangle$$

5. vérifier le critère d'arrêt pour la condition de sortie de la boucle

end do

Certaines notions et notations sont nécessaires à ce niveau. On appelle \mathcal{V} l'espace variationnel du CIPSI, c'est-à-dire l'ensemble des déterminants qui ont servi à diagonaliser l'hamiltonien. De même, on appelle \mathcal{P} l'espace des déterminants qui ne sont pas dans \mathcal{V} et qui sont connectés par une application de H sur les déterminants de l'espace \mathcal{V} , et les déterminants de \mathcal{P} sont appelés les *perturbateurs*. Parmi les déterminants de l'espace \mathcal{V} , on distingue la classe des *générateurs* qui sont les déterminants sur lesquels on applique H pour la procédure de génération de déterminants *perturbateurs*, et les *sélecteurs* qui sont les déterminants qu'on va utiliser pour calculer $\langle D_P | H | \psi^k \rangle$ qui est une quantité fondamentale pour les contributions perturbatives :

$$\langle D_P | H | \psi^k \rangle = \sum_{m=1}^{N_{\text{sélecteurs}}} c_m \langle m | H | D_P \rangle$$

La discussion autour des perturbateurs et générateurs sera faite en détail un peu plus loin. Pour ce qui est de la fonction d'onde variationnelle, on la prend toujours normalisée à 1 :

$$\langle \psi^k | \psi^k \rangle = 1$$

On note $E_{\text{Var}}(\psi^k)$ l'énergie variationnelle de la fonction d'onde à une itération k donnée :

$$E_{\text{Var}}(\psi^k) = \frac{\langle \psi^k | H | \psi^k \rangle}{\langle \psi^k | \psi^k \rangle}$$

L'algorithme CIPSI consiste donc à agrandir l'espace \mathcal{V} en prenant les meilleurs déterminants de l'espace \mathcal{P} , et ce itérativement. Comme la taille de la fonction d'onde croît, son énergie variationnelle s'abaisse systématiquement, et puisque les déterminants qui sont dans l'espace variationnel sont choisis en fonction de leur importance, on s'attend à ce que l'énergie variationnelle converge très vite vers l'énergie FCI.

Une autre quantité très importante dans un calcul CIPSI est la correction perturbative à l'énergie au second ordre. Celle-ci n'est autre que la somme sur tous les perturbateurs de leur contribution énergétique au second ordre :

$$E_{\text{PT2}} = \sum_{|D_P\rangle \in \mathcal{P}} e_{D_P}^{(2)}$$

La quantité $e_{D_P}^{(2)}$ est ici estimée par rapport à l'hamiltonien d'ordre zéro Epstein-Nesbet, de telle sorte que $e_{D_P}^{(2)}$ s'écrive :

$$e_{D_P}^{(2)} = c_{D_P}^{(1)} \langle \psi^k | H | D_P \rangle = \frac{\langle \psi^k | H | D_P \rangle^2}{\langle \psi^k | H | \psi^k \rangle - \langle D_P | H | D_P \rangle}$$

Le coefficient du premier ordre $c_{D_P}^{(1)}$ du perturbateur est assez riche puisqu'il fait intervenir les interactions du perturbateur $|D_P\rangle$ avec tous les déterminants sélecteurs de la fonction d'onde variationnelle ainsi que leurs coefficients :

$$c_{D_P}^{(1)} = \sum_{l=1, N_{\text{selecteurs}}} c_l \frac{\langle D_P | H | l \rangle}{\Delta E_{D_P}}$$

Du point de vue la théorie des perturbation mono-référence, chaque coefficient c_l de déterminant de la fonction d'onde variationnelle peut être interprété comme un coefficient au moins du premier ordre (bien qu'en pratique ils soient d'ordre infini dans le sous-espace variationnel), et de fait, le coefficient $c_{D_P}^{(1)}$ peut être interprété comme un coefficient au moins du second ordre. Comme la fonction d'onde s'agrandit au fur et à mesure des itérations, les coefficients des déterminants perturbateurs (qui n'ont pas été sélectionnés) s'affinent avec les itérations, et on s'attend donc à ce que leurs contributions énergétiques au second ordre soit de mieux en mieux estimées.

Comme pour toute théorie des perturbations, on estime l'énergie par projection. Pour être précis, dans un calcul CIPSI on considère que la fonction d'onde FCI peut s'écrire comme suit :

$$|\text{FCI}\rangle = |\psi^k\rangle + \sum_{D_P \in \mathcal{P}} c_{D_P}^{(1)} |D_P\rangle + |\mathcal{R}este\rangle$$

ou le vecteur $|\mathcal{R}este\rangle$ contient tous les déterminants du FCI qui ne sont pas connectés à $|\psi^k\rangle$ par une application de H . Lorsqu'on calcule alors l'énergie par projection sur $|\psi^k\rangle$, on a alors :

$$\begin{aligned} \langle \psi^k | H | \text{FCI} \rangle &= E_{\text{FCI}} \langle \psi^k | \text{FCI} \rangle = E_{\text{FCI}} \\ &= \langle \psi^k | H | \psi^k \rangle + \sum_{D_P \in \mathcal{P}} c_{D_P}^{(1)} \langle \psi^k | H | D_P \rangle \\ &= E_{\text{Var}}(\psi^k) + \sum_{D \in \mathcal{P}} e_{D_P}^{(2)} \\ &= E_{\text{Var}}(\psi^k) + E_{\text{PT2}} = E_{\text{CIPSI}} \end{aligned}$$

La méthode CIPSI est donc bien un MR-PT2 puisqu'une partie de son énergie est calculée variationnellement et l'autre partie est calculée perturbativement.

Pour arrêter la sélection, plusieurs critères d'arrêt sont possibles. Historiquement, le critère d'arrêt était un seuil sur les plus grands coefficients ou contributions énergétiques en perturbation des déterminants qui restaient dans l'espace \mathcal{P} , c'est-à-dire que lorsque le plus grand coefficient perturbatif de l'espace perturbatif était plus petit qu'un certain seuil, la sélection s'arrêtait. Dans une première version de l'algorithme, nous avons décidé d'arrêter le calcul lorsque la fonction d'onde atteignait un nombre de déterminant donné, et la convergence de l'énergie est analysée en fonction du nombre de déterminants dans la fonction d'onde variationnelle.

1.3.3 Aspects numériques pratiques

L'algorithme CIPSI est très différent des autres algorithmes de type fonction d'onde puisqu'il sélectionne les déterminants de manière itérative et sans *a priori* sur leur degré d'excitation par rapport au déterminant Hartree-Fock (HF). De fait, on ne peut pas connaître à l'avance les déterminants sélectionnés, et les liens entre ces déterminants sont quasiment impossibles à prévoir.

Cette remarque est très importante puisque dans les méthodes plus traditionnelles, *tous* les déterminants ou opérateurs d'excitations d'un sous-espace sont sélectionnés (espace des simples et doubles excitations, espace CAS, etc). L'utilisation d'un espace complet permet d'associer facilement un déterminant ou un opérateur d'excitation à un entier unique correspondant à son indice de colonne ou de ligne dans les matrices. De fait, ces algorithmes sont en général guidés par les intégrales biélectroniques (*integral-driven*) : on parcourt la liste des intégrales et on regarde à quels éléments de matrice l'intégrale contribue. Il n'est donc pas nécessaire de comparer les déterminants entre eux.

En revanche, l'algorithme CIPSI impose d'avoir une implémentation guidée par les déterminants (*determinant-driven*), ce qui implique que le calcul de la matrice hamiltonienne se fait en la parcourant élément par élément, engendrant une complexité en $\mathcal{O}(N^2)$. Une grande partie des efforts a donc été consacrée à l'implémentation des règles de Slater-Condon de manière efficace, et on peut maintenant calculer le degré d'excitation entre deux déterminants arbitrairement excités dont les électrons se répartissent sur plusieurs centaines d'orbitales en quelques cycles

CPU. L'implémentation des règles de Slater-Condon se base sur quelques instructions présentes depuis peu dans les processeurs x86 (`popcnt` et `bsf`). Les algorithmes sont détaillés dans le papier donné en fin de document.

La sélection

La sélection des déterminants est une étape clé dans le programme CIPSI. Lors de ma thèse, nous avons implémenté trois versions du programme, chacune se basant sur une compréhension plus intime des étapes vraiment bloquantes de l'algorithme CIPSI.

Lorsqu'on doit sélectionner les déterminants au cours d'une itération k , on doit appliquer H *a priori* sur toute la fonction d'onde $|\psi^k\rangle$ de taille N^k , et s'il existe en moyenne $N_{\text{perturbateurs}}$ par déterminant ($N_{\text{perturbateurs}} \approx n_{\text{occ}}^2 n_{\text{virt}}^2$), il faut *a priori* considérer $N^k \times N_{\text{perturbateurs}}$ déterminants, ce qui augmente donc très vite à mesure que le nombre de déterminants augmente. La première idée pour alléger les calculs est de supposer que les déterminants ayant un coefficient très petit ont peu de chances de générer par application de H des déterminants intéressants énergétiquement. Dans la pratique on ordonne la fonction d'onde par coefficients décroissants (en valeur absolue), et on introduit un seuil sur la norme de la fonction d'onde de manière à n'appliquer H que sur les déterminants les plus importants : ce sont les *générateurs* introduit plus haut. En pratique, appliquer H sur 0.99 de la norme de la fonction d'onde suffit en général amplement à obtenir les déterminants perturbateurs importants. Puisque dans la plupart des cas la fonction d'onde est très concentrée sur un très petit nombre de déterminants, cela allège considérablement les calculs sans en altérer la qualité pour autant.

Lorsqu'on génère un déterminant, il faut s'assurer qu'il n'est pas déjà présent dans la fonction d'onde variationnelle, qu'il est unique parmi les perturbateurs, et il faut ensuite calculer son coefficient perturbatif et sa contribution énergétique. Pour s'assurer de l'unicité des déterminants dans les différents espaces, une première initiative (toujours d'actualité dans une des versions du code) a été d'utiliser une structure de données de la bibliothèque standard du langage C++ appelée *map*.^[38] Cette structure de données permet de relier des couples d'éléments clé-valeur où chaque clé est unique, et la recherche d'une clé se fait en temps logarithmique grâce à la représentation en arbre des clés. Le type de la clé et de la valeur sont choisis par l'utilisateur (couple entier-flottant, caractère-booléen, etc...), et il est nécessaire d'avoir une fonction de comparaison entre clés. En représentant chaque déterminant comme un tableau d'entiers unique, on a pu utiliser les *maps* pour stocker de manière unique les déterminants de l'espace variationnel ainsi que les déterminants de l'espace des perturbateurs. Une fois H appliqué sur tous les générateurs, on "récolte" les perturbateurs stockés dans la *map* (en ayant au préalable éliminé les déterminants de la fonction d'onde variationnelle), on calcule leurs contributions perturbatives, on les trie, et on prend tous ceux qui ont une contribution plus grande que $\eta \times \epsilon$ où ϵ est la contribution la plus faible de l'itération précédente. De cette manière le seuil de sélection est adapté automatiquement. En pratique, on peut avoir jusqu'à quelques millions de déterminants dans l'espace variationnel, et une dizaine de millions dans la *map* des perturbateurs. L'utilisation des *maps* est très efficace sur des systèmes de tailles réduites ($N_{\text{FCI}} \approx 10^{12}$),

mais lorsque la taille de l'espace explose, la structure des maps peut poser différents problèmes. Le premier est qu'on est limité en stockage à quelques millions de perturbateurs. De fait, si le nombre de simples et doubles excitations dépasse la taille de stockage maximale des maps, cela pose un problème de faisabilité des calculs. L'autre problème technique que pose l'utilisation des maps est la parallélisation de l'étape de sélection. L'insertion dans une map nécessite que le processeur qui insère l'élément le fasse avec un verrou, ce qui rend impossible une utilisation efficace des écritures dans les maps en parallèle. De plus, les accès aux éléments des maps ont une latence très importante puisque les éléments ne sont pas stockés physiquement en mémoire de manière contiguë et que la séquence des adresses mémoires n'est pas prévisible par le matériel (*hardware prefetchers*). Pour régler ces problèmes, nous avons choisi d'abandonner les maps et d'utiliser un algorithme nécessitant beaucoup plus d'opérations mais ayant des accès à la mémoire avec une latence beaucoup plus faible (adresses mémoires contiguës, donc très prévisibles par le matériel) et une efficacité parallèle bien supérieure en s'inspirant du mode de calcul de la perturbation présentée dans la section suivante.

Calcul de la perturbation et nouvel algorithme de sélection

Lorsqu'on doit calculer la perturbation, on doit appliquer H sur la fonction d'onde, et pour chaque déterminant généré il faut s'assurer qu'il est *unique*, qu'il n'est pas dans la fonction d'onde variationnelle, puis calculer et accumuler sa contribution perturbative. La seule différence avec la procédure de sélection est qu'ici on ne sélectionne pas les déterminants, c'est-à-dire qu'on ne les fait pas entrer dans la fonction d'onde variationnelle. Comme pour la sélection, afin de ne pas avoir à appliquer H sur tous les déterminants de la fonction d'onde, on n'applique H que sur une certaine partie de la norme de la fonction d'onde (triée par coefficients les plus importants bien sûr), et en pratique on applique H en général sur 0.995 ou 0.999 de la norme de la fonction d'onde, ce qui permet d'avoir une excellente estimation de la perturbation. Lorsqu'on applique H sur un déterminant de la fonction d'onde et qu'on génère un déterminant perturbateur, pour savoir s'il est déjà dans la fonction d'onde on est obligé de parcourir toute la fonction d'onde est de comparer ce déterminant avec les déterminants de la fonction d'onde variationnelle. Pour se faire, on utilise encore une fois l'algorithme très efficace de calcul de degré d'excitation entre deux déterminants, et si le degré d'excitation entre le perturbateur et un des déterminant de la fonction d'onde fait zéro, c'est qu'il est déjà dans la fonction d'onde. Afin de savoir si le déterminant perturbateur a déjà été calculé, on se base sur le fait que si c'est le cas, c'est qu'il est forcément connecté par une simple ou une double excitation par rapport à un déterminant générateur sur lequel on a déjà appliqué H .

L'avantage de cette approche et qu'elle permet une parallélisation évidente du calcul de la perturbation puisqu'on coupe la fonction d'onde en sous-parties, et chaque processeur calcule la perturbation sur son sous ensemble de déterminants. Cet algorithme nous permet d'atteindre des efficacités de parallélisation très proches de 100%.

Dans la dernière version du code nous nous sommes inspirés de cette idée pour faire une sélection sans passer par les maps afin de mieux paralléliser cette étape

importante du calcul. Pour y parvenir, on procède exactement de la même manière que pour la perturbation, et en plus d'accumuler les contributions perturbatives des déterminants perturbateurs, on teste si celle-ci est plus grande que le seuil de sélection. De cette manière, on sélectionne et calcule la perturbation en même temps, et en parallèle.

1.4 Applications numériques de la méthode CIPSI

1.4.1 Énergies CIPSI des atomes de B à Ar

Afin de tester l'efficacité de l'algorithme CIPSI, on a étudié la convergence de l'énergie vers l'énergie FCI pour différents atomes et différentes bases.

L'atome d'oxygène

Afin d'illustrer la convergence de l'énergie variationnelle et de l'énergie CIPSI en fonction du nombre de déterminants on va ici se concentrer sur l'atome d'oxygène. Nous avons choisi cet atome car c'est celui de la deuxième ligne dont les surfaces nodales sont les plus difficiles à décrire en FN-DMC (minimum d'énergie de corrélation récupérée).[39] La figure 1.1 représente la convergence vers la limite FCI de l'énergie variationnelle et CIPSI de l'état fondamental de l'atome d'oxygène en fonction du nombre de déterminants considérés dans l'espace variationnel, et ce pour les bases cc-pVDZ et cc-pVTZ. La taille des espaces FCI sont ici, respectivement, de l'ordre de $10^{4.6}$ et $10^{7.7}$ pour les bases cc-pVDZ et cc-pVTZ. Sur cette figure, on remarque que l'énergie variationnelle décroît rapidement, et que, lorsqu'on rajoute la correction perturbative, l'énergie CIPSI obtenue converge extrêmement rapidement vers une valeur extrêmement proche de l'énergie FCI. Sur la figure 1.2 on représente les mêmes courbes de convergence mais dans les bases cc-pVXZ(X=Q,5,6) dont les espaces FCI sont trop grands pour qu'on puisse calculer les énergies correspondantes. On voit que même lorsque les énergies FCI ne peuvent plus être calculées par une diagonalisation complète, l'énergie CIPSI converge vers une valeur qui peut être considérée comme une très bonne approximation de l'énergie FCI. La sélection par perturbation joue un rôle dominant dans la convergence de l'algorithme CIPSI puisqu'elle permet de ne garder que les meilleurs déterminants sans discrimination par rapport à leurs degrés d'excitation.

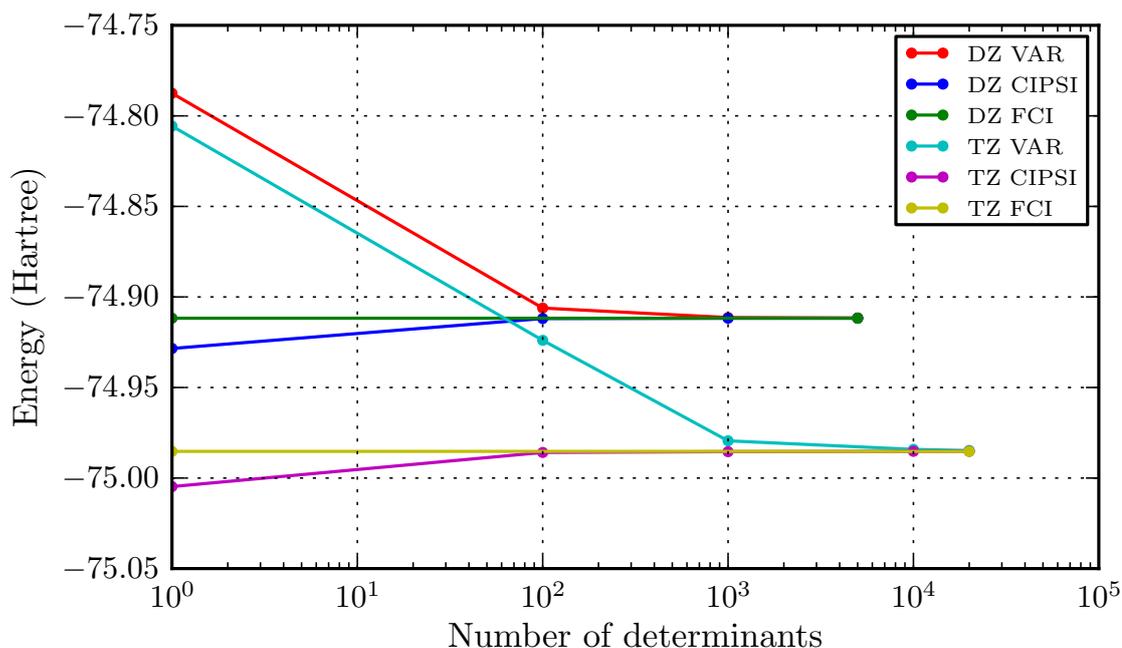


FIGURE 1.1 – Étude de la convergence des énergies variationnelles et CIPSI en fonction du nombre de déterminants pour l’atome d’oxygène pour les bases cc-pVXZ (X=D,T)[40, 41, 42, 43, 44, 45, 46]. Aucune orbitale n’a été gelée. Les énergies FCI en cc-pVDZ et cc-pVTZ ont été calculées avec le programme FCI Neptuno.

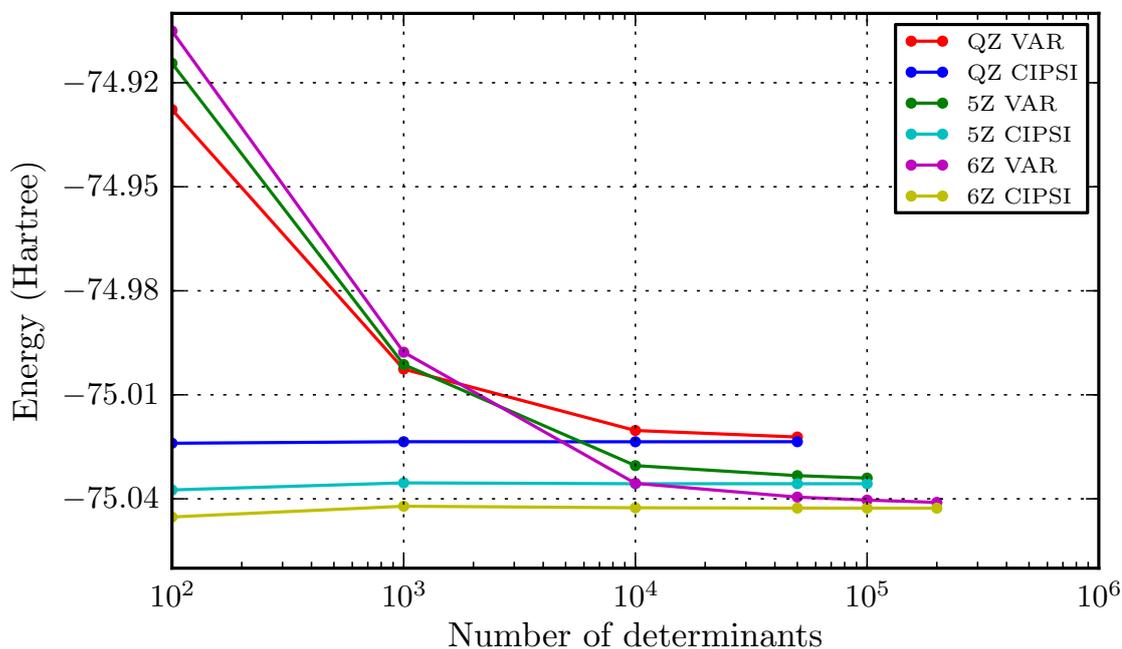


FIGURE 1.2 – Étude de la convergence des énergies variationnelles et CIPSI en fonction du nombre de déterminants pour l’atome d’oxygène pour les bases cc-pVXZ (X=Q,5,6)[40, 41, 42, 43, 44, 45, 46].

Pour obtenir l’énergie variationnelle la plus basse possible dans une base, il est préférable de ne pas sélectionner les déterminants par leur degré d’excitation

par rapport au déterminant HF, mais plutôt par leur apport énergétique, même estimé en perturbation. L'algorithme CIPSI peut être vu comme un algorithme de sélection de déterminants qui minimise l'énergie variationnelle d'une fonction d'onde à un nombre donné de déterminants.

Du point de vue perturbatif, le fait que l'énergie CIPSI converge extrêmement rapidement vers l'énergie FCI appelle plusieurs remarques. L'énergie CIPSI est la somme de la valeur variationnelle plus du second-ordre de perturbation. Le fait qu'elle converge extrêmement vite vers la solution FCI implique que les corrections d'ordres supérieurs deviennent extrêmement négligeables devant le second-ordre. Ceci suggère que la construction de la fonction d'onde d'ordre zéro avec l'algorithme CIPSI place le traitement perturbatif dans un régime qu'on pourrait qualifier de réellement perturbatif. Autre remarque importante, la convergence de l'énergie CIPSI en fonction du nombre de déterminants est extrêmement robuste. En effet, lorsqu'on multiplie par 10 la taille de la fonction d'onde, il y a de l'ordre de 10 fois plus de déterminants qui contribuent à la correction perturbative, et on pourrait s'attendre à ce que la correction perturbative ne converge pas avec la taille de la fonction d'onde, ce qui précisément n'est pas le cas de l'énergie CIPSI. L'autre point qu'il me semble intéressant de souligner est que si l'énergie au second ordre donne essentiellement l'énergie FCI, cela implique que les rapports des coefficients de la fonction d'onde variationnelle avec ceux des coefficients perturbatifs au premier ordre sont essentiellement ceux du FCI. Ceci vient du fait que l'énergie CIPSI est calculée par projection comme expliqué un peu plus haut.

Afin de tester les limites de l'algorithme CIPSI pour l'atome d'oxygène, on a réalisé les mêmes études de convergence en prenant la série de bases de Dunning aug-cc-pCVXZ avec $X=D, T, Q, 5$ (cf figure 1.3). Là encore, bien que les espaces FCI soient en moyenne 1000 fois plus grands que pour les bases cc-pVXZ, on observe le même type de comportements quant à la convergence des énergies variationnelles et CIPSI. La figure 1.4 montre la convergence des bases aug-cc-pCVQZ et aug-cc-pCV5Z.

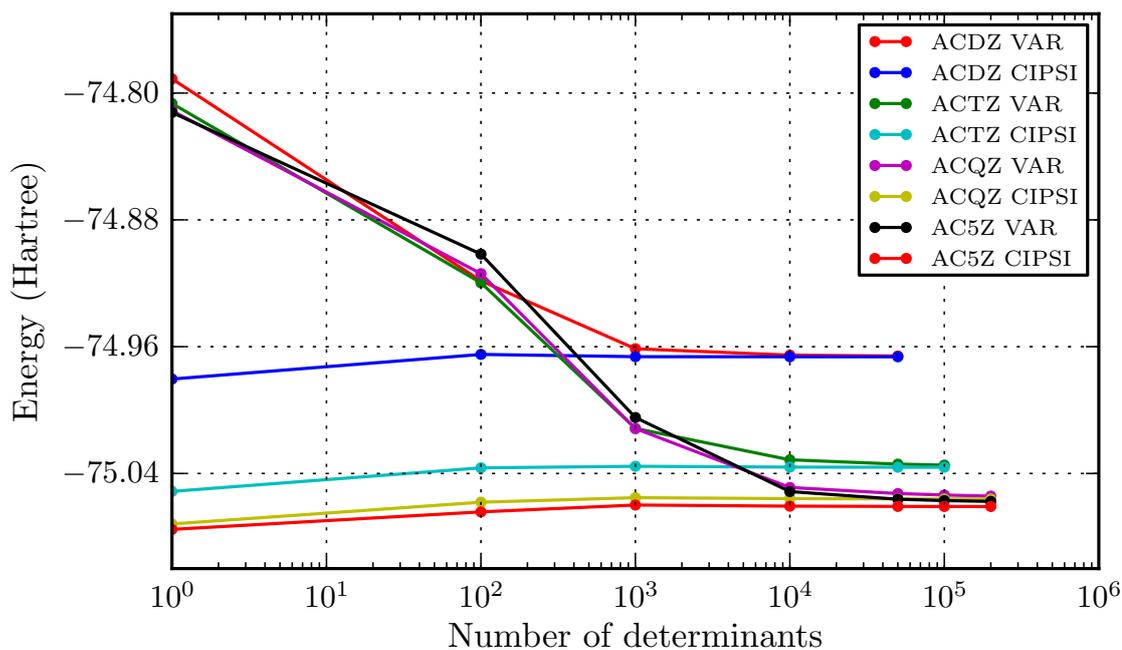


FIGURE 1.3 – Étude de la convergence des énergies variationnelles et CIPSI en fonction du nombre de déterminants pour l’atome d’oxygène pour les bases aug-cc-pCVXZ (X=D,T,Q,5). Aucune orbitale n’a été gelée. La base aug-cc-pCV6Z n’a pas pu être étudié puisqu’elle n’a pas été construite pour l’atome d’oxygène.

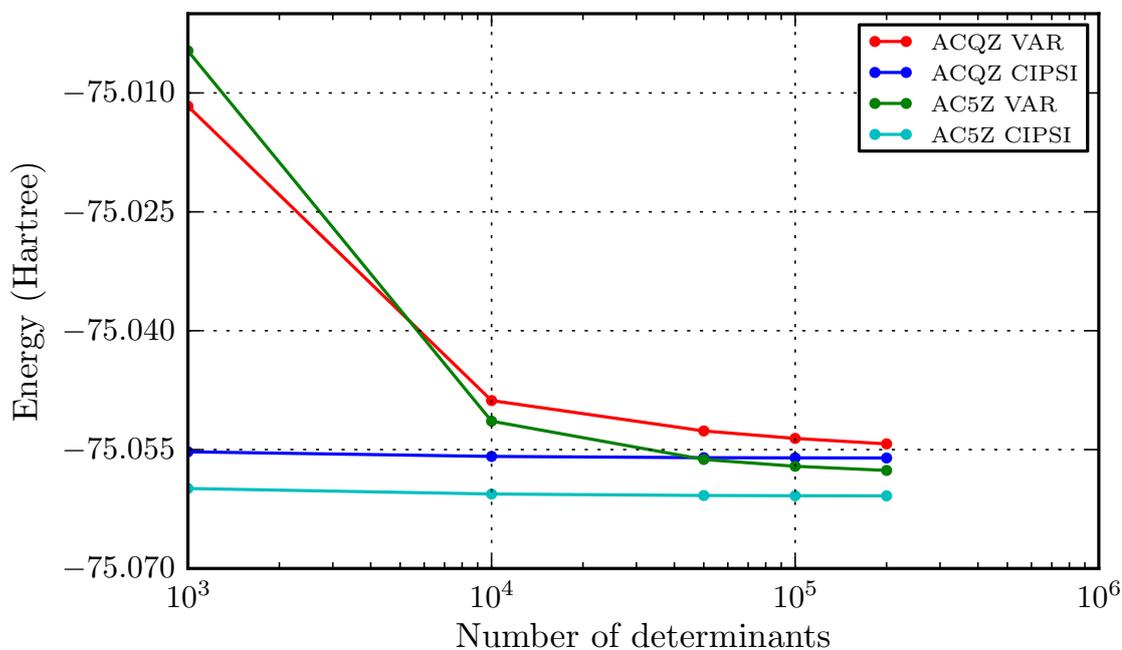


FIGURE 1.4 – Étude de la convergence des énergies variationnelles et CIPSI en fonction du nombre de déterminants à partir de 1000 déterminants pour les bases aug-cc-pCVXZ (X=Q,5). Aucune orbitale n’a été gelée.

Comparaison avec les méthodes CC

Une étude comparative a été faite sur l'atome de Néon où les méthodes CC (notamment le CCSD(T)) donnent en général d'excellentes estimations du FCI. On a réalisé tous les calculs sans geler aucune orbitale, et on s'est arrêté à 50 000 déterminants dans l'espace variationnel pour tous les calculs CIPSI. D'après le tableau 1.1, on remarque que l'algorithme de sélection des déterminants CIPSI est très efficace puisque l'énergie *variationnelle* de la fonction d'onde à 50 000 déterminants est toujours de qualité équivalente avec celle d'un calcul Coupled Cluster avec Simples et Doubles substitutions (CCSD) qui prend en compte beaucoup d'effets physiques. Un autre point est qu'au vu de la qualité de l'énergie et du nombre de déterminants des calculs Interaction de Configurations avec Simples et Doubles substitutions (CISD) en cc-pVQZ et cc-pV5Z, force est d'admettre que la fonction d'onde CIPSI à 50 000 déterminant dans ces bases-là ne contient pas toutes les simples et doubles excitations, mais cependant a une énergie variationnelle bien plus basse, ce qui implique que d'autres types d'excitations sont présents, et que c'est la sélection sur le critère énergétique qui permet à ces déterminants de rentrer dans la fonction d'onde. Afin d'illustrer ce point important, on a représenté sur la figure 1.5 le nombre de déterminants présents dans la fonction d'onde par classe d'excitations en fonction de la taille de la fonction d'onde CIPSI (jusqu'à 50000 déterminants en base cc-pV5Z). Sur cette figure on remarque que ce sont les doubles excitations qui entrent en premier dans la fonction d'onde, puis les excitations simples, les triples et enfin les quadruples excitations qui, pour une fonction d'onde CIPSI de 50000 déterminants, sont les plus nombreuses.

Autre remarque relative à la table 1.1, lorsqu'on ajoute la correction perturbative à l'énergie variationnelle pour obtenir l'énergie CIPSI, on obtient des énergies très proches de celles du CCSD(T), et ce pour des nombres de déterminants relativement faibles par rapport à la taille de l'espace FCI.

	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z
$E_{\text{Var}}(\text{CISD})$	-128.675426	-128.804165	-128.862961	-128.881367
$N_{\text{det}}(\text{CISD})^a$	≈ 1000	$\approx 20\ 000$	$\approx 100\ 000$	$\approx 200\ 000$
$E_{\text{Var}}(50K)$	-128.680133	-128.813757	-128.872620	-128.889756
$E_{\text{Var}}(\text{CCSD})$	-128.679636	-128.810814	-128.871055	-128.889911
$E_{\text{CIPSI}}(50K)$	-128.680794	-128.815120	-128.876735	-128.896097
$E_{\text{Var}}(\text{CCSD(T)})$	-128.680692	-128.815130	-128.876761	-128.896192
$\log_{10} N_{\text{det}}(\text{FCI})$	6	10	12	15

TABLE 1.1 – Comparaison entre les valeurs de l'énergie variationnelle et CIPSI pour des fonctions d'onde à 50 000 déterminants et les valeurs obtenues par CCSD et CCSD(T). Aucune orbitale n'a été gelée.

^a Ordre de grandeur du nombre de déterminants contenus dans la fonction d'onde CISD dans une base donnée.

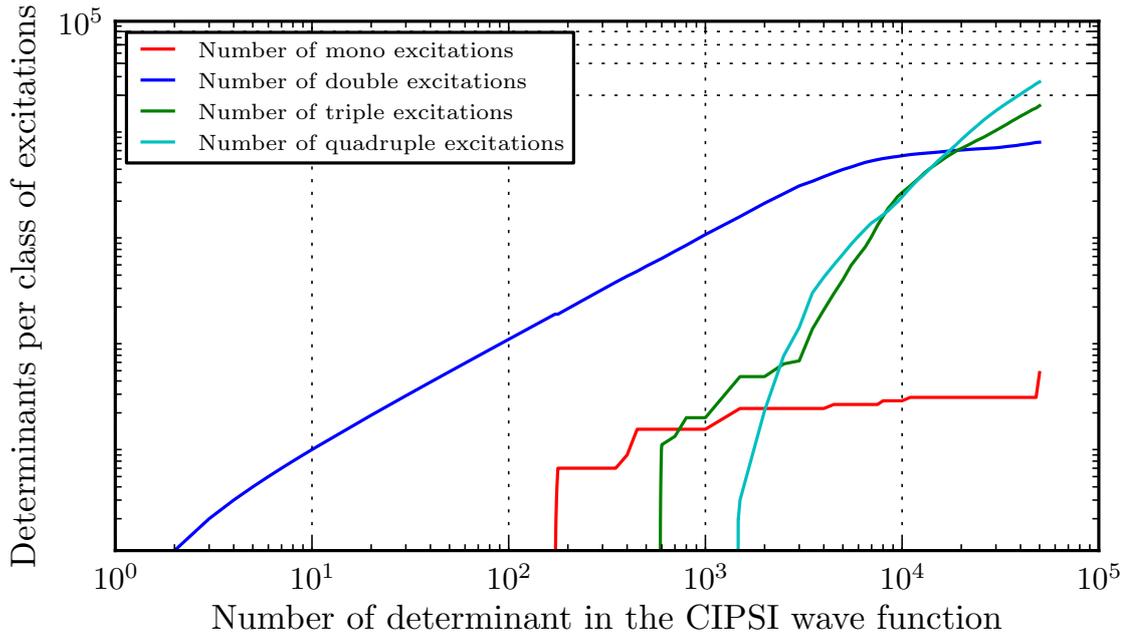


FIGURE 1.5 – Nombre de déterminants par classe d’excitations en fonction de la taille de la fonction d’onde CIPSI pour l’atome de Néon en base cc-pV5Z.

Calculs des potentiels d’ionisation des atomes de la deuxième ligne

Afin de se comparer à des méthodes donnant accès à des énergies de qualité FCI, nous avons étudié les potentiels d’ionisation (IP) des atomes B, C, N, O, F et Ne puisque les énergies Full Configuration Interaction Quantum Monte Carlo (FCI-QMC) étaient disponibles pour cette série dans les bases aug-cc-pVXZ (X=D,T,Q,5). Les résultats de cette étude comparative sont donnés dans le tableau 1.2. Cette étude montre clairement que lorsque les énergies CIPSI ont suffisamment convergé, elles donnent des valeurs extrêmement proches des valeurs FCI-QMC. Sur le tableau 1.3 on rapporte la convergence des potentiels d’ionisations obtenus en fonction de la base, et dans le tableau 1.4 on reporte la convergence des erreurs absolues des potentiels d’ionisation (par rapport aux résultats estimés exacts non-relativistes[47]) en fonction de la base. Puisque l’algorithme CIPSI permet d’obtenir des énergies très proches des énergies FCI, les IP présentés peuvent être considérés comme de qualité FCI, ce qui implique que cette étude peut être vue comme une étude de convergence des IP au niveau FCI en fonction de la base.

	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z
B	-24.59241	-24.60665	-24.62410	-24.63023
	-24.59242(1)	-24.60665(2)	-24.62407(11)	-24.63023(2)
B ⁺	-24.29449	-24.30366	-24.32004	-24.32553
	-24.29450(1)	-24.30366(2)	-24.32005(2)	-24.32553(9)
C	-37.76657	-37.79161	-37.81300	-37.82000
	-37.76656(1)	-37.79163(2)	-37.81301(2)	-37.82001(4)
C ⁺	-37.35959	-37.37969	-37.39992	-37.40633
	-37.35960(1)	-37.37967(2)	-37.39991(1)	-37.40605(1)
N	-54.48881	-54.52794	-54.55422	-54.56300
	-54.48881(2)	-54.52797(1)	-54.55423(3)	-54.56303(2)
N ⁺	-53.96106	-53.99535	-54.02040	-54.02862
	-53.96106(10)	-53.99535(1)	-54.01838(1)	-54.02865(2)
O	-74.92769	-74.99077	-75.02528	-75.03744
	-74.92772(2)	-74.99077(4)	-75.02534(4)	-75.03749(6) ^a
O ⁺	-74.44419	-74.49702	-74.52796	-74.53862
	-74.444194(6)	-74.49701(1)	-74.52799(4)	-74.53869(6) ^a
F	-99.55221	-99.64032	-99.68442	-99.70012
	-99.55223(1)	-99.64036(2)	-99.68460(10) ^a	-99.70029(5) ^a
F ⁺	-98.92300	-99.00542	-99.04646	-99.06079
	-98.923015(6)	-99.00542(1)	-99.04599(3)	-99.06082(4) ^a
Ne	-128.71149	-128.82579	-128.88057	-128.90026
	-128.71145(3)	-128.82577(5)	-128.88065(6) ^a	^b
Ne ⁺	-127.92407	-128.03688	-128.08887	-128.10740
	-127.92411(2)	-128.03691(2)	-128.08816(11) ^a	^b

TABLE 1.2 – Comparaison entre les valeurs de l'énergie CIPSI à 50 000 déterminants et les valeurs obtenues par FCI-QMC[1]. Aucune orbitale n'a été gelée. Tous les résultats CIPSI sont convergés avec une erreur estimée à 0.03 mEh.

^a Calcul tronqué aux sextuples excitations.

^b Énergies non calculées pour cause de contraintes de temps CPU.

	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	'exact'[47]
B	0.29792	0.30299	0.30406	0.30470	0.30498
C	0.40698	0.41192	0.41308	0.41367	0.41408
N	0.52775	0.53259	0.53382	0.53438	0.53489
O	0.48350	0.49375	0.49732	0.49882	0.50041
F	0.62921	0.63501	0.63798	0.63843	0.64113
Ne	0.78742	0.78912	0.79165	0.79286	0.79464

TABLE 1.3 – Convergence des potentiels d'ionisation en fonction de la base. Les potentiels d'ionisation sont calculés avec les énergies CIPSI convergées des atomes et cations dans la base considérée.

	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z
B	0.00706	0.00199	0.00092	0.00028
C	0.00710	0.00216	0.00100	0.00041
N	0.00714	0.00229	0.00107	0.00051
O	0.01691	0.00666	0.00309	0.00159
F	0.01192	0.00612	0.00315	0.00270
Ne	0.00722	0.00552	0.00299	0.00178

TABLE 1.4 – Convergence des erreurs absolues en Eh entre les IP calculés au niveau CIPSI convergés et les IP exacts non relativistes [47].

D’après ces tableaux on observe que dans une base donnée les erreurs augmentent presque systématiquement en fonction du nombre d’électrons. On remarque aussi que les IP sont *toujours* sous-estimés par rapport aux valeurs de référence, indiquant clairement que le cation est toujours quantitativement mieux décrit que l’atome, et ce même pour des bases aussi grandes que la base aug-cc-pV5Z. On notera que les erreurs sur les IP augmentent brutalement à partir de l’oxygène et ce pour toutes les bases. Cette différence correspond aussi à la différence entre les atomes n’ayant pas d’orbitale doublement occupée dans la couche $2p$ (B, C, N) et ceux qui en ont au moins une (O, F, Ne). Cette augmentation des erreurs provient à mon sens du fait que pour les atomes O, F, et Ne les cations ont toujours une orbitale doublement occupée en moins à corrélérer. De plus, puisqu’ils sont dans des états de spin plus élevés que les atomes ils présentent moins d’effets de corrélation. L’exemple le plus typique est l’atome d’oxygène qui est un état triplet contenant une paire d’électrons appariés dans la couche $2p$, tandis que le cation est dans un état quartet très mono-configurationnel et donc plus facile à décrire.

Le problème fondamental mis ici en lumière est le suivant : l’atome et le cation sont décrits avec *exactement* la même base. De ce simple fait découle un déséquilibre dans la qualité des fonctions d’onde et des énergies FCI, puisque le cation ayant un électron de moins sera *toujours* mieux décrit dans une base donnée que l’atome neutre. Une manière plus mathématique de se représenter ceci est de remarquer que l’énergie de corrélation FCI peut toujours se mettre sur la forme de la somme des énergies de corrélation associées à chaque double excitation possible sur le système. Ces doubles excitations servent à décrire la corrélation entre paires d’électrons, et c’est le nombre d’orbitales virtuelles qui va déterminer la qualité des fonctions de paires qu’on peut créer. Il me paraît alors assez naturel de penser que deux systèmes traités avec le même nombre de fonctions de base mais n’ayant pas le même nombre de *paires* d’électrons (comme dans le cas présent) ne seront pas représentés avec la même qualité. Pour pallier ce déséquilibre, il faut donc augmenter la base jusqu’à ce que les erreurs finissent par bien se compenser, du moins à l’échelle qui nous intéresse à savoir la $\text{kcal.mol}^{-1} \approx 1.6 \text{ mH}$. Dans le cas de l’atome d’oxygène, le fait que le neutre ait une paire d’électrons occupant une orbitale de la couche $2p$ implique qu’il existe une paire d’électrons très fortement corrélée qui n’existe pas dans le cation, ce qui rend l’atome neutre beaucoup plus difficile à décrire *comparativement* au neutre. L’approche FCI est donc formellement size-consistant, mais en pratique, lorsqu’on calcule des différences d’énergies

où le nombre de paires d'électrons en interaction change, les différences d'énergies obtenues convergent très lentement avec la taille de la base. Les différents travaux du groupe d'Alavi[1] avec la méthode FCI-QMC ou Initiator Full Configuration Interaction Quantum Monte Carlo (iFCI-QMC) le montrent assez clairement à mon sens. Lorsqu'ils calculent les affinités électroniques des atomes pour lesquels les anions existent expérimentalement, il obtient encore une fois des différences d'énergies sous-estimées car les anions possèdent un électron de plus que les atomes et sont donc moins bien décrits dans une même base (système beaucoup plus diffus). La même remarque peut s'appliquer à leur étude sur les énergies d'atomisation des molécules diatomiques composées d'atomes de la deuxième ligne. Là encore, elles sont sous-estimées puisqu'à la géométrie d'équilibre il y a beaucoup plus de paires d'électrons en interaction que lorsque les atomes sont éloignés, et encore une fois les deux situations sont traitées avec la même base.

Calculs des potentiels d'ionisations des atomes de la troisième ligne

Puisque notre programme CIPSI le permettait, nous avons poussé cette étude jusqu'aux atomes de la troisième ligne pour des bases allant jusqu'à la base cc-pVQZ. Aucune orbitale n'a été gelée pour les calculs en base cc-pVXZ et aug-cc-pVXZ (X=D,T), et un cœur beryllium a été utilisé pour les calculs en base cc-pVQZ. On reporte dans la table 1.5 les énergies totales obtenues pour les espèces neutres et cationiques en fonction de la base, sur la table 1.6 les IP obtenus en fonction de la base, et enfin sur la table 1.7 les erreurs absolues par rapport aux valeurs estimées exactes de Davidson [47].

Là aussi on retrouve le même genre de tendances que pour les atomes de la deuxième ligne : les IP calculés sont toujours sous-estimés par rapport aux valeurs de référence, et les erreurs augmentent brutalement dès lors que l'atome neutre possède une orbitale doublement occupée dans la couche $3p$ de valence, c'est-à-dire la série S, Cl, Ar. On note aussi que même avec une base relativement raffinée comme la base aug-cc-pVTZ, sur cette série d'atomes des énergies de qualité FCI ne donne pas accès à des IP avec la précision chimique. Il faut aller jusqu'à la base cc-pVQZ pour obtenir une erreur de l'ordre de la kcal.mol^{-1} uniquement pour les atomes Mg, Al, Si, P.

	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVQZ	'exact NR'[47]
Na	0.1827	0.1828	0.1845	0.1846	0.1859	0.1887
Mg	0.2770	0.2764	0.2783	0.2785	0.2790	0.2808
Al	0.2143	0.2155	0.2176	0.2178	0.2185	0.220
Si	0.2916	0.2939	0.2974	0.2978	0.2984	0.300
P	0.3757	0.3793	0.3837	0.3846	0.3853	0.387
S	0.3543	0.3612	0.3709	0.3726	0.3760	0.381
Cl	0.4537	0.4616	0.4669	0.4688	0.4723	0.477
Ar	0.5612	0.5698	0.5707	0.5727	0.5765	0.582

TABLE 1.6 – Convergence des IP des atomes de la troisième ligne, comparaison avec les valeurs exactes non relativistes.

	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVQZ
Na	-161.8556	-161.8561	-161.8942	-161.8951	-161.9393
Na ⁺	-161.6729	-161.6733	-161.7097	-161.7105	-161.7534
Mg	-199.6482	-199.6523	-199.6923	-199.7035	-199.7112
Mg ⁺	-199.3712	-199.3759	-199.4140	-199.4250	-199.4321
Al	-241.9588	-241.9608	-242.0570	-242.0575	-242.0659
Al ⁺	-241.7445	-241.7452	-241.8394	-241.8396	-241.8474
Si	-288.9670	-288.9711	-289.0703	-289.0715	-289.0726
Si ⁺	-288.6754	-288.6772	-288.7729	-288.7737	-288.7742
P	-340.8551	-340.8617	-340.9395	-340.9614	-340.9666
P ⁺	-340.4794	-340.4823	-340.5558	-340.5768	-340.5812
S	-397.6674	-397.6790	-397.7645	-397.7682	-397.8086
S ⁺	-397.3131	-397.3177	-397.3936	-397.3956	-397.4325
Cl	-459.6706	-459.6860	-459.7922	-459.7974	-459.8388
Cl ⁺	-459.2169	-459.2243	-459.3253	-459.3286	-459.3664
Ar	-527.0294	-527.0483	-527.1723	-527.1807	-527.2225
Ar ⁺	-526.4682	-526.4785	-526.6016	-526.6079	-526.6459

TABLE 1.5 – Énergies totales pour les atomes et premiers cations de la troisième ligne pour différentes bases. Aucune orbitale n'a été gelée pour les bases cc-pVXZ et aug-cc-pVXZ (X=D,T), et un cœur beryllium a été utilisé pour la base cc-pVQZ.

	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVQZ
Na	0.0060	0.0059	0.0042	0.0041	0.0027
Mg	0.0038	0.0044	0.0025	0.0023	0.0017
Al	0.0057	0.0045	0.0024	0.0022	0.0014
Si	0.0084	0.0061	0.0026	0.0022	0.0015
P	0.0113	0.0077	0.0033	0.0024	0.0016
S	0.0267	0.0198	0.0101	0.0084	0.0049
Cl	0.0234	0.0154	0.0101	0.0082	0.0046
Ar	0.0208	0.0122	0.0112	0.0083	0.0054

TABLE 1.7 – Convergence des erreurs absolues en Eh entre les IP calculés au niveau CIPSI convergés et les IP exacts non relativistes [47].

1.4.2 La courbe de potentiel de F_2

Les calculs CIPSI présentés jusqu’alors ne concernaient que des atomes, ce qui permet d’étudier principalement le problème de la description des effets de corrélation dynamique. Le calcul de la courbe de potentiel de F_2 représente un bon test pour les cas moléculaires puisqu’il est connu que cette molécule présente un couplage fort entre la corrélation statique liée à la liaison σ et la corrélation dynamique liée aux paires libres inactives des atomes de fluor. Le calcul des constantes spectroscopiques telles que la fréquence au puits (plus exactement la dérivée seconde k ici), la distance d’équilibre (R_{eq}) ou encore l’énergie d’atomisation (D_0) dépendent fortement de la capacité qu’a une méthode à correctement traiter ces différents aspects de la corrélation électronique. L’approche CIPSI ayant montré de bonnes capacités à converger vers le FCI pour les atomes, on a ici étudié la convergence de la courbe de dissociation en fonction de la taille de la fonction d’onde CIPSI, tant au niveau variationnel que CIPSI (c’est à dire avec la correction perturbative), et ce pour différentes bases de gaussiennes. On présente aussi succinctement les résultats obtenus lorsqu’on propose un critère d’arrêt basé sur la correction énergétique perturbative. Pour tous les calculs présentés ici, les orbitales moléculaires utilisées sont issues d’un calcul Complete Active Space Self-Consistent Field (CAS-SCF) minimal (deux électrons dans deux orbitales) et les orbitales 1s des atomes de fluor sont gelées. Toutes les figures présentées ont été obtenues à partir des énergies calculées à 27 distances interatomiques et interpolées avec une méthode de spline cubique standard.

Calculs CIPSI à nombre constant de déterminants

Dans ce paragraphe je présente les résultats numériques obtenus pour des calculs CIPSI où les fonctions d’onde CIPSI ont la même taille (en terme de nombre de déterminants) pour toute géométrie. On étudie alors la convergence des courbes d’énergie obtenues en fonction de cette taille. La figure 1.6 représente la convergence de la courbe de potentiel en base VDZ (cc-pVDZ) pour différents nombres de déterminants : $N_{dets} = 5 \cdot 10^2, 10^3, 5 \cdot 10^3, 10^4, 5 \cdot 10^4, 7.5 \cdot 10^4$ et 10^5 . Il apparaît nettement que pour des petits nombres de déterminants tels que $5 \cdot 10^2$ et 10^3 la courbe n’a pas convergé, on observe même une “barrière d’activation” non physique autour de 2.1 Angstrom. A partir de $5 \cdot 10^3$ déterminants l’allure générale de la courbe a l’air d’avoir convergé ; une précision proche de la kcal.mol^{-1} est atteinte aux alentours de $7.5 \cdot 10^4$ déterminants.

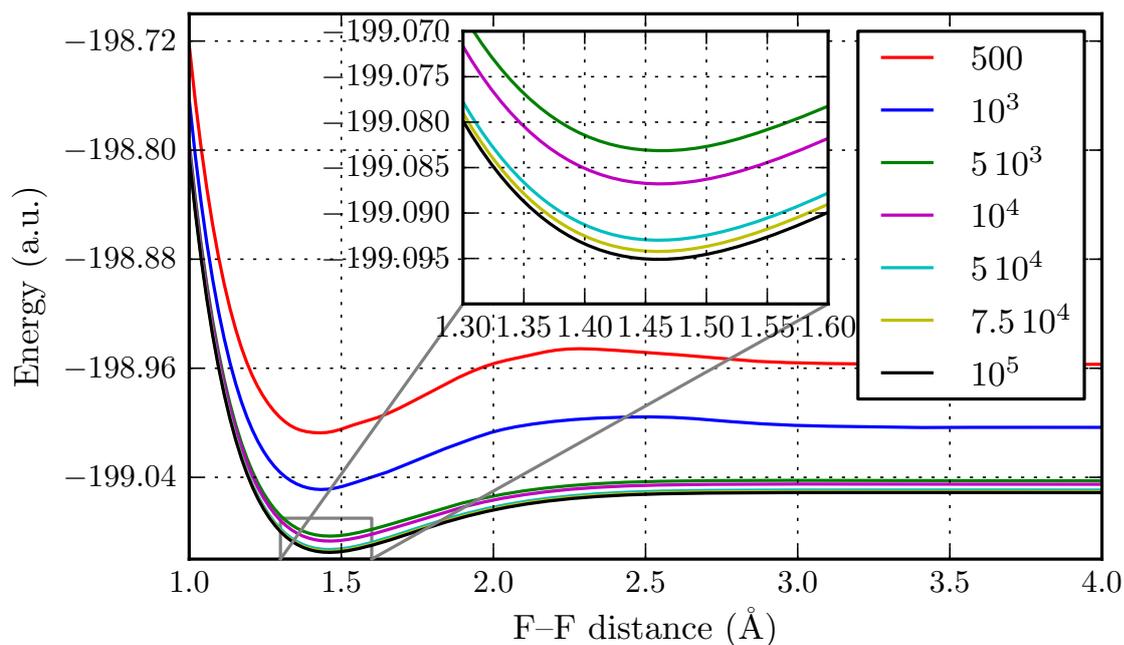


FIGURE 1.6 – Base cc-pVDZ. Convergence de l'énergie variationnelle de la fonction d'onde CIPSI en fonction du nombre de déterminants présents dans la fonction d'onde.

Sur la figure 1.7 on présente la convergence de la courbe de potentiel au niveau CIPSI dans la même base en fonction du nombre de déterminants. Il est assez frappant ici de remarquer à quel point la convergence de la courbe est rapide puisqu'ici à partir de $5 \cdot 10^3$ déterminants la courbe est convergée à la précision de la kcal.mol^{-1} , et la courbe à 10^5 déterminants peut être considérée comme de qualité FCI. Pour illustrer ceci on trouvera dans la table 1.8 la comparaison entre les valeurs CIPSI et celles calculées en Correlation Energy Extrapolation by Intrinsic Scaling (CEEIS)[48] et iFCI-QMC qui sont connues pour donner des résultats très proches du FCI.

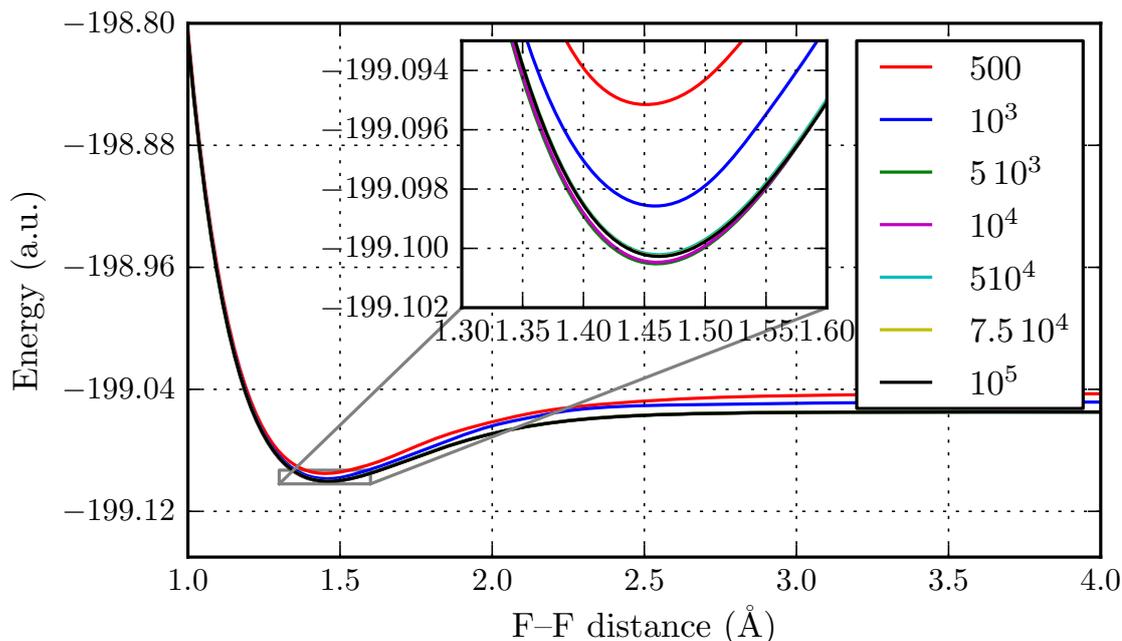


FIGURE 1.7 – Base cc-pVDZ. Convergence de l'énergie CIPSI de la fonction d'onde CIPSI en fonction du nombre de déterminants présents dans la fonction d'onde.

Nous avons aussi réalisé des calculs dans les bases VTZ et AVTZ. Sur les figures 1.8, 1.9, 1.10, 1.11 on représente, respectivement, les courbes de convergence des énergies variationnelles et CIPSI dans les bases VTZ et AVTZ. Les courbes d'énergies variationnelles convergent aux alentours de 10^5 déterminants pour les bases VTZ et AVTZ, ce qui représente 20 fois plus de déterminants que pour la base VDZ. Cependant, si on rapporte ces nombres à la taille des espaces FCI dans lesquels ces calculs CIPSI ont été faits (10^{11} en VDZ, 10^{20} en VTZ et 10^{23} en AVTZ), il apparaît alors que les fractions des espaces FCI nécessaires à la convergence de la courbe au niveau de la kcal.mol^{-1} diminuent (10^{-7} , 10^{-15} et 10^{-18} respectivement pour les bases VDZ, VTZ et AVTZ. L'avantage de la méthode CIPSI apparaît alors clairement puisqu'elle permet de ne garder que les déterminants vraiment importants dans l'espace variationnel.

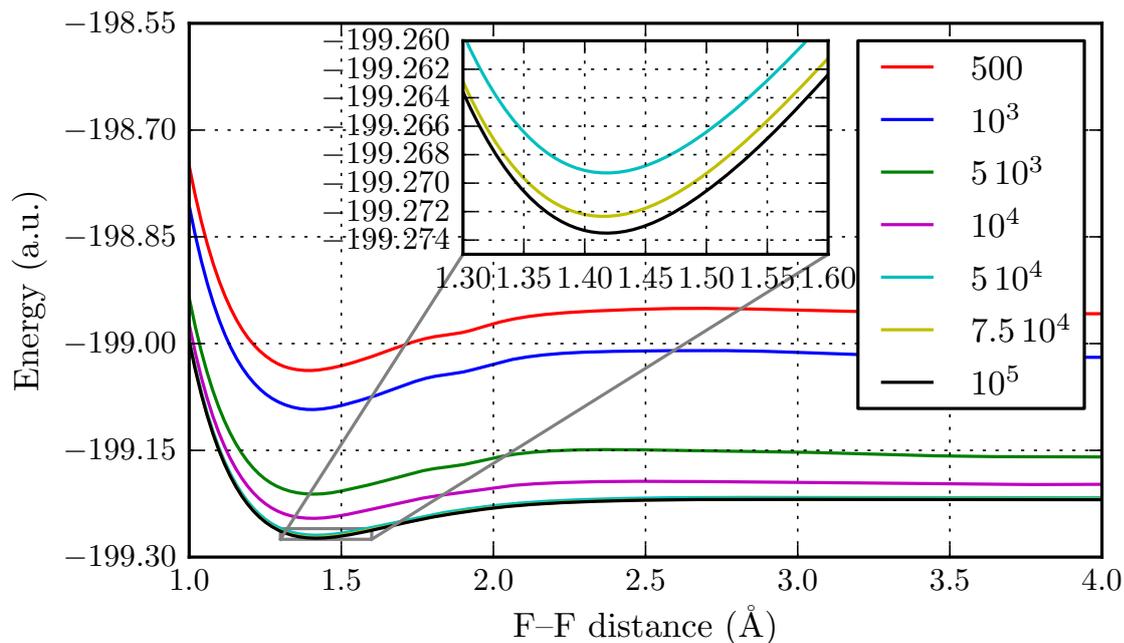


FIGURE 1.8 – Base cc-pVTZ. Convergence de l'énergie variationnelle de la fonction d'onde CIPSI en fonction du nombre de déterminants présents dans la fonction d'onde.

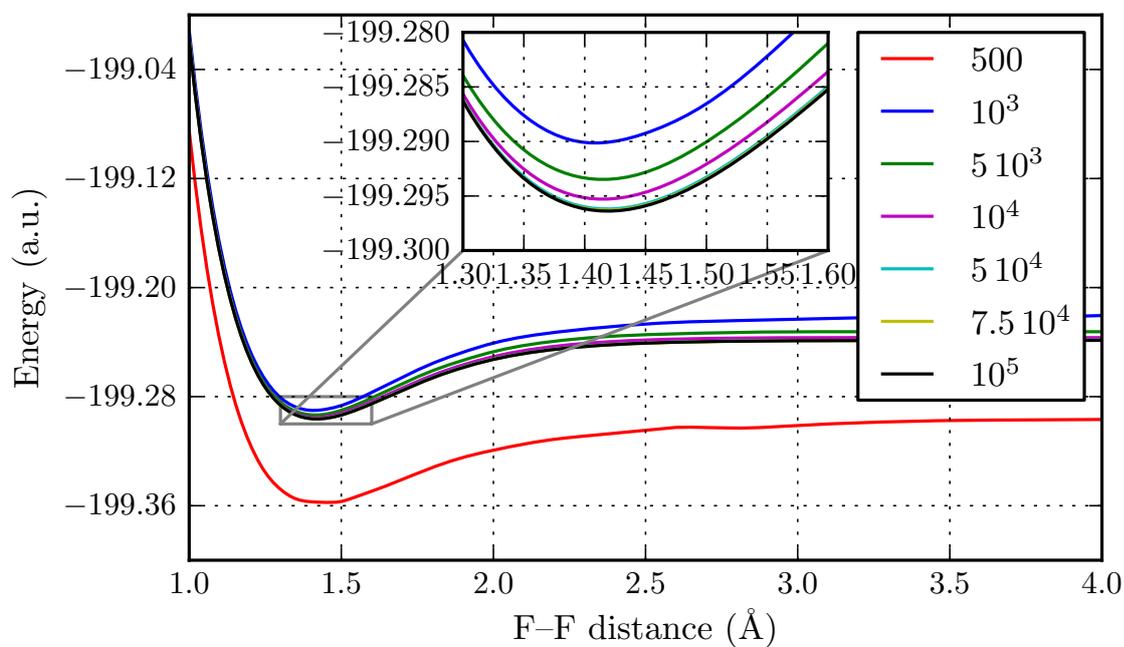


FIGURE 1.9 – Base cc-pVTZ. Convergence de l'énergie CIPSI de la fonction d'onde CIPSI en fonction du nombre de déterminants présents dans la fonction d'onde.

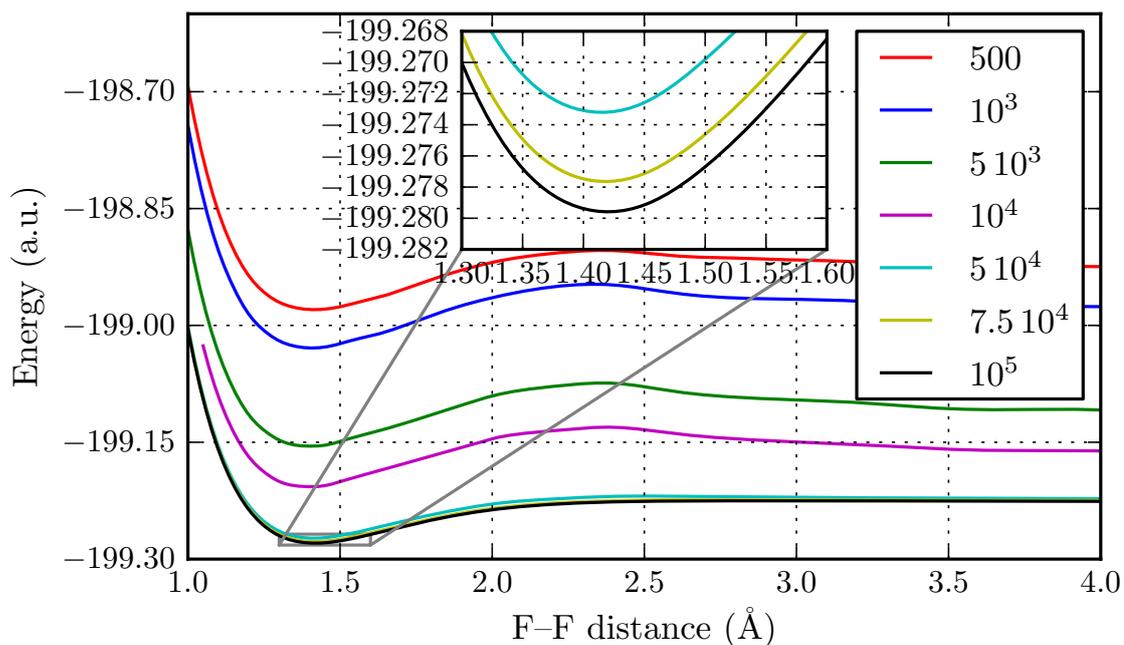


FIGURE 1.10 – Base aug-cc-pVTZ. Convergence de l'énergie variationnelle de la fonction d'onde CIPSI en fonction du nombre de déterminants présents dans la fonction d'onde.

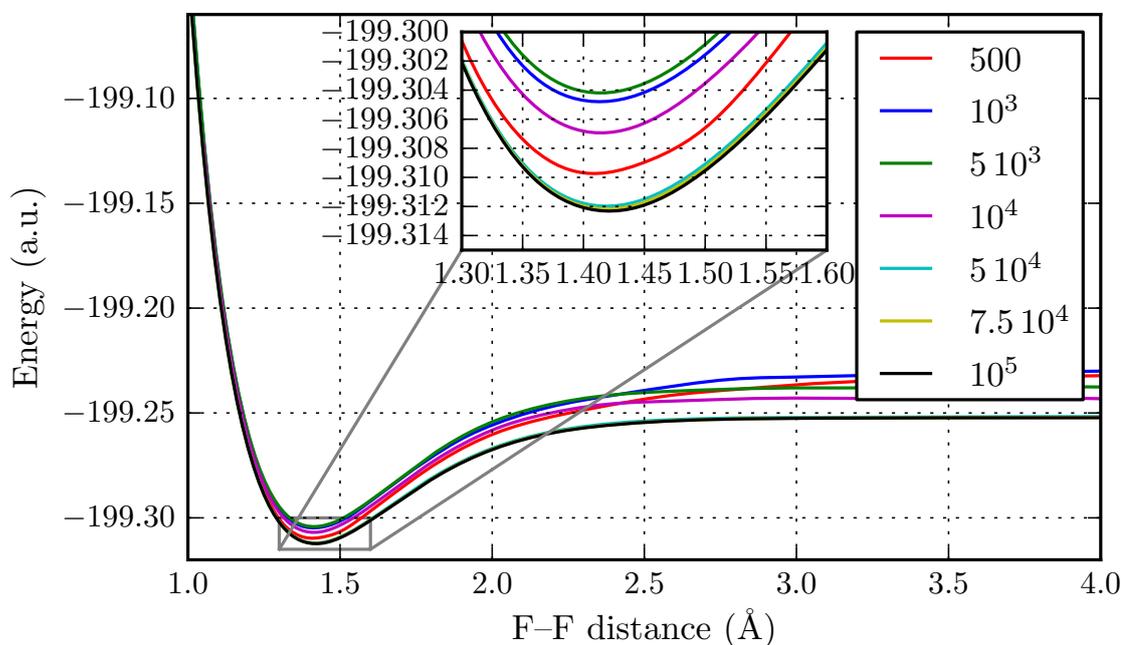


FIGURE 1.11 – Base aug-cc-pVTZ. Convergence de l'énergie CIPSI de la fonction d'onde CIPSI en fonction du nombre de déterminants présents dans la fonction d'onde.

Rapidité de la convergence en fonction de la géométrie

Lorsqu'on rajoute la correction perturbative du second-ordre à l'énergie variationnelle CIPSI, la convergence est globalement améliorée par rapport aux énergies variationnelles. Cependant, la rapidité de la convergence de l'énergie CIPSI n'est pas uniforme en fonction de la géométrie. Ceci est illustré par les résultats du tableau 1.9 où on montre la convergence des quantités spectroscopiques en fonction du nombre de déterminants et de la base, tant au niveau variationnel que CIPSI. On remarque que les quantités spectroscopiques dépendant surtout de la description aux alentours de la géométrie d'équilibre (k et R_{eq}) ont tendance à se stabiliser assez vite au niveau CIPSI en fonction du nombre de déterminants. La profondeur du puits, D_0 , quant à elle converge beaucoup plus lentement et a tendance à toujours décroître en fonction du nombre de déterminants. Ceci illustre le fait qu'au niveau CIPSI la convergence n'est pas uniforme entre la région du puits et celle de la dissociation. Ceci est confirmé par les résultats de la table 1.8 où on note que pour toutes les bases utilisées les valeurs de l'énergie CIPSI obtenues à dissociation sont légèrement plus hautes que les valeurs attendues (deux fois l'énergie FCI pour F dans la base considérée). De plus, l'erreur augmente en fonction de la base passant de 0.47 mEh en VDZ à 2.7 mEh et 5.9 mEh respectivement en base VTZ et AVTZ. Le fait que cette erreur augmente en fonction de la base est dû au fait que les espaces FCI considérés sont beaucoup plus grands et donc que le nombre de déterminants pour atteindre la convergence doit être considérablement plus grand, particulièrement dans ces cas-limites. Fondamentalement, le fait que l'approche CIPSI ne converge pas aussi bien à dissociation que dans la région d'équilibre vient du fait que l'approche CIPSI est une approche MR-PT2 construite une théorie des perturbations à la Eipstein-Nesbet qui dans le cas multi-référence n'est pas size consistant. On trouvera au chapitre 4 une discussion plus approfondie de cet aspect.

R in Å	CIPSI-VDZ	CHEBS-VDZ ^b	μ FCI-QMC-VDZ ^c	CIPSI-VTZ	CHEBS-VTZ ^b	μ FCI-QMC-VTZ ^c	CIPSI-AVTZ
1.14	-199.007 16	-199.007 18	-	-199.212 7	-199.213 4	-	-199.228 3
1.20	-199.048 02	-199.048 11	-	-199.252 2	-199.253 0	-	-199.267 9
1.30	-199.084 94	-199.085 10	-	-199.286 3	-199.287 0	-	-199.302 1
1.36	-199.095 18	-199.095 17	-	-199.294 2	-199.295 0	-	-199.310 2
1.41193 ^e	-199.099 28	-199.099 20	-199.099 41(9)	-199.296 5	-199.297 2	-199.297 7(1)	-199.312 3
1.50	-199.099 77	-199.099 81	-	-199.293 5	-199.294 4	-	-199.309 5
1.60	-199.095 08	-199.095 10	-	-199.285 2	-199.286 1	-	-199.301 2
1.80	-199.080 90	-199.080 90	-	-199.266 2	-199.267 6	-	-199.281 8
2.00	-199.069 07	-199.068 82	-	-199.252 7	-199.254 3	-	-199.267 4
2.20	-199.061 84	-199.061 65	-	-199.245 3	-199.247 1	-	-199.259 4
2.40	-199.058 06	-199.058 23	-	-199.241 7	-199.243 6	-	-199.255 6
2.80	-199.055 52	-199.055 77	-	-199.239 3	-199.241 2	-	-199.252 3
8.00	-199.055 06	-199.055 45	-	-199.238 4	-199.240 8	-	-199.250 0
Atomic limit F+F							
VDZ		VTZ		AVTZ			
CIPSI, this work	-199.055 53			-199.241 1			-199.255 9
μ FCI-QMC	-199.055 44(8) ^c			-199.241 0(2) ^c			-

TABLE 1.8 – Total nonrelativistic ground-state energies calculated using CIPSI (core electrons frozen). Basis sets= cc-pVDZ, cc-pVTZ, and aug-cc-pVTZ. For VDZ and VTZ results are compared with the values of Byrtautas *et al.* [48] and those of Cleland *et al.* [49] at the experimental distance. Energy in hartree.

^a Expt. equilibrium distance

^b Ref. [48]

^c Ref. [49]

VDZ basis set						
	CASSCF	CIPSI : Variational ^a /Full ^b			CEEIS ^c	iFCI-QMC ^d
N_{dets}	2	$5 \cdot 10^3$	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^5	
R_{eq}	1.531	1.465/1.460	1.464/1.460	1.463/1.462	1.463/1.463	1.460
D_0	22.1	40.9/45.7	41.9/45.6	43.8/45.3	43.97/45.17	45.00(11)
k	0.43	0.73/0.78	0.75/0.78	0.77/0.77	0.76/0.76	0.80
VTZ basis set						
	CASSCF	CIPSI : Variational/Full			CEEIS	
N_{dets}	2	$5 \cdot 10^3$	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^5	
R_{eq}	1.469	1.410/1.412	1.409/1.415	1.418/1.417	1.418/1.419	1.416
D_0	26.5	56.8/61.0	49.8/58.6	52.9/57.6	49.8/58.6	56.7
k	0.63	1.067/1.132	1.062/1.092	1.037/1.079	1.062/1.092	1.075
AVTZ basis set						
	CASSCF	CIPSI : Variational/Full			CEEIS	
N_{dets}	2	$5 \cdot 10^3$	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^5	
R_{eq}	1.463	1.405/1.413	1.392/1.414	1.415/1.418	1.418/1.419	-
D_0	28.4	59.6/66.4	57.5/63.8	52.1/60.2	54./60.0	-
k	0.66	1.158/1.151	1.108/1.117	1.013/1.078	1.03/1.073	-
Infinite basis set (Exact)						
R_{eq}						1.412
D_0						62.35 ^e
k						1.121

TABLE 1.9 – Spectroscopic constants from variational and full CIPSI as a function of N_{dets} and of the basis set employed. R_{eq} in Å, D_0 in millihartrees, and k in hartree/Å². Spectroscopic constants ($X = R_{\text{eq}}, D_0$, and k) presented as X_1/X_2 where X_1 and X_2 are the values obtained from the For comparison, the CASSCF, exact non-relativistic, and the corrected near-FCI value of Cleland *et al.* (see, text) are also given.

^a Spectroscopic data obtained from the variational CIPSI energy curve.

^b Spectroscopic data obtained from the full CIPSI energy curve

^c [48]

^d [49]

^e Value taken from Table IV of Bytautas *et al.* [50] and corresponding to the estimated nonrelativistic full valence CI dissociation energy (no core correlation).

Calculs à E_{PT2} constant

Les calculs précédents illustrent bien les enjeux de l’approche CIPSI dans le cas moléculaire, à savoir la cohérence des énergies obtenues pour différentes situations chimiques. Comme on l’a montré dans les figures 1.6, 1.8 et 1.10, les énergies variationnelles obtenues pour des fonctions d’onde CIPSI ayant le même nombre de déterminants ne sont pas de même qualité pour différentes géométries. Notre objectif étant d’utiliser les fonctions d’onde CIPSI comme fonction d’essai pour les calculs FN-DMC, il est important d’obtenir des fonctions d’onde dont la qualité est comparable le long de la courbe de potentiel. On remarque cependant que le problème de cohérence est très atténué lorsqu’on rajoute la correction perturbative à l’énergie variationnelle puisque, comme le montrent les figures 1.7, 1.9 et 1.11, l’essentiel de la forme globale de la courbe au niveau FCI est récupérée par la correction perturbative. La correction perturbative peut donc être vue comme une estimation de la qualité de la fonction d’onde CIPSI et il est tentant de s’en servir pour contrôler la qualité des fonctions d’onde. L’approche que je développe ici consiste à utiliser la correction perturbative E_{PT2} comme critère d’arrêt pour les calculs CIPSI en imposant une valeur de E_{PT2} constante le long de la courbe. Ceci implique que le nombre de déterminants des fonctions d’onde CIPSI est maintenant une fonction de la géométrie. Cette approche est dans le même esprit que celle développée par Persico et Angeli[24] où ils choisissaient d’imposer une valeur constante de la norme de la fonction perturbative au premier ordre. Dans le cas présent il nous est paru plus pertinent de choisir un critère directement énergétique comme la valeur de E_{PT2} . Le détail de cette partie pourra être trouvé dans l’article sur la molécule de F_2 à la fin de ce manuscrit ; nous souhaitons ici simplement illustrer l’approche. Sur la figure 1.12 on représente la contribution perturbative obtenue pour des fonctions d’onde CIPSI contenant 1000 déterminants pour toutes les géométries considérées. D’après cette figure on remarque clairement que dans la région autour de 2 Å la contribution perturbative est plus importante que celle au voisinage de la géométrie d’équilibre ce qui tend à confirmer que la qualité de la fonction d’onde n’est pas la même pour ces deux géométries. Sur la figure ?? on représente le nombre de déterminants présents dans les fonctions d’onde CIPSI en fonction de la géométrie lorsqu’on impose que la correction perturbative soit de -0.05 Eh tout au long de la courbe de dissociation. D’après cette figure on remarque que le nombre de déterminants est maximum précisément aux alentours de 2 Å, tendant à confirmer que c’est une région plus difficile à décrire que les autres. Sur la figure 1.14 on représente la courbe d’énergie variationnelle et CIPSI pour le critère d’arrêt $E_{PT2} = -0.05$ Eh. On voit bien que les énergies variationnelles et perturbatives sont très parallèles (ce qui est attendu) et que la courbe CIPSI est très proche du FCI. On peut donc penser que les fonctions d’onde CIPSI sont mieux équilibrées dans ce schéma que si on imposait un nombre de déterminants constant pour toute géométrie.

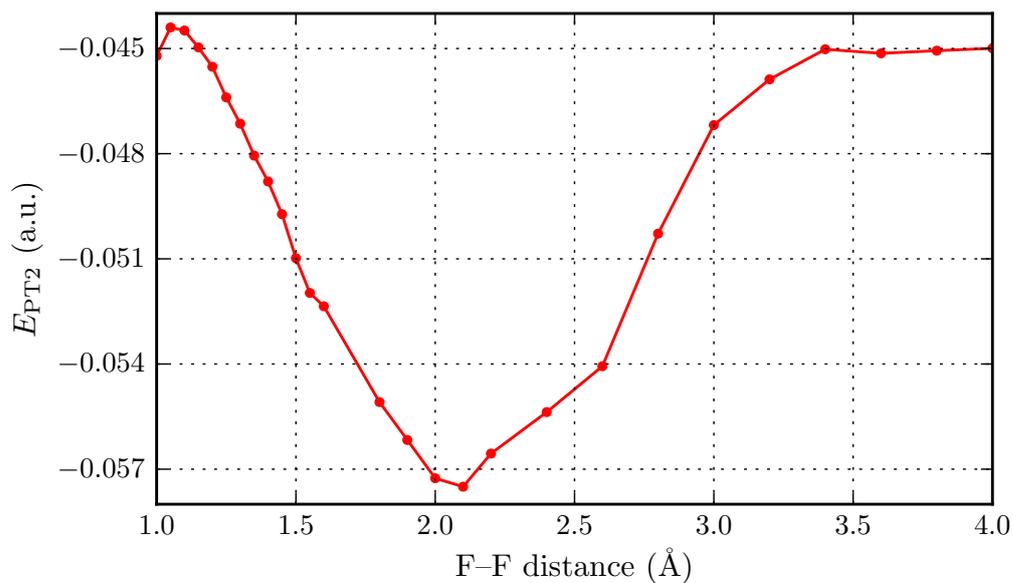


FIGURE 1.12 – F_2 , cc-pVDZ. Valeur du second-ordre de perturbation en fonction de la géométrie pour des fonctions d'onde CIPSI à 1000 déterminants.

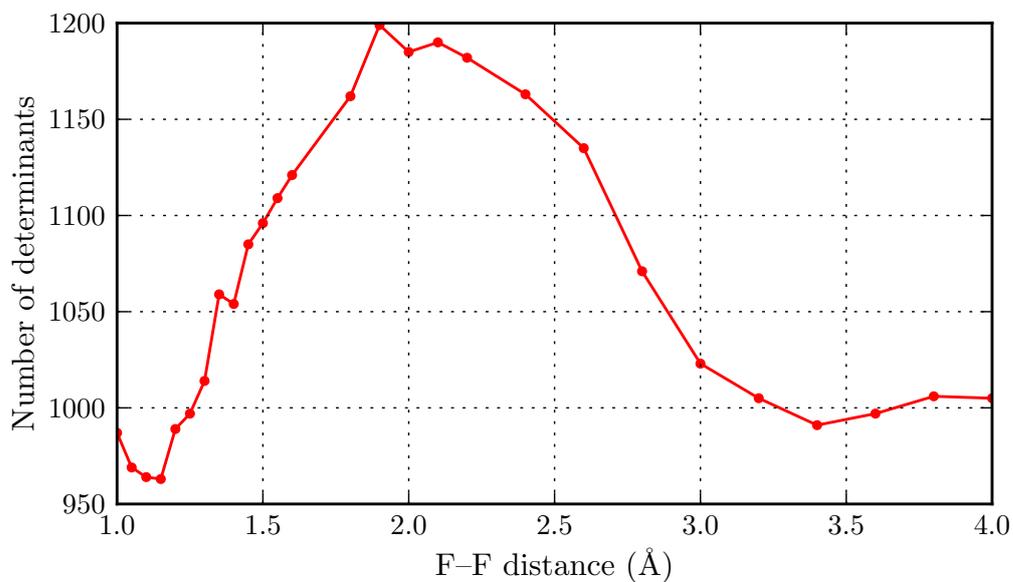


FIGURE 1.13 – F_2 , cc-pVDZ. Nombre de déterminants en fonction de la géométrie lorsqu'on impose $E_{PT2} = -0.05$.

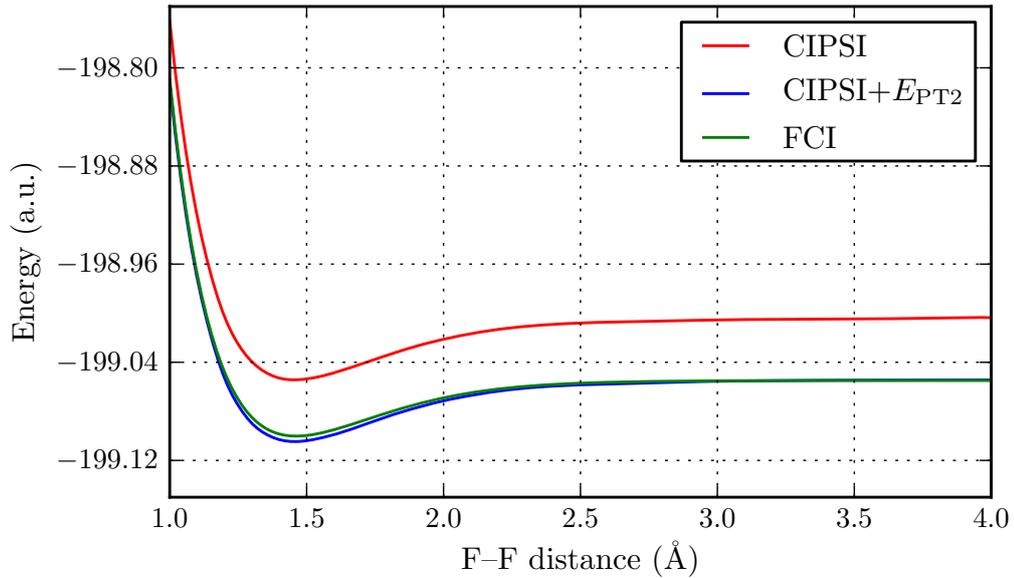


FIGURE 1.14 – F_2 , cc-pVDZ. Énergies variationnelles et CIPSI lorsqu'on impose $E_{PT2} = -0.05$, comparaison avec une estimation du FCI.

1.4.3 La molécule $CuCl_2$

Les études précédentes montrent que l'algorithme CIPSI peut potentiellement donner de très bonnes énergies totales, extrêmement proches du FCI. L'idée de sélection des déterminants sur un critère énergétique est très pertinente puisqu'elle permet d'obtenir des énergies variationnelles extrêmement bonnes, ce qui implique que la fonction d'onde est à la fois compacte et de qualité. Nous avons profité de ces avantages pour apporter un éclairage neuf sur un problème de chimie quantique délicat, à savoir la nature des deux états de basse énergie de la molécule $CuCl_2$. Sans entrer dans les détails, ce problème paradigmatique de l'interaction subtile entre délocalisation, interaction et phénomènes d'échange a donné lieu à diverses études[51, 52, 53]. Ici nous nous sommes proposés d'étudier la densité de spin de l'état fondamental de cette molécule. Nous souhaitons dans cette partie ne donner que les résultats-clés obtenus à partir de la méthode CIPSI, l'ensemble de l'étude étant détaillée dans l'article en fin de manuscrit.

La molécule $CuCl_2$ présente plusieurs défis du point de vue conceptuel et numérique. Tout d'abord c'est une molécule à 63 électrons contenant un métal de transition dont l'état fondamental et le premier état excité sont de symétries différentes (respectivement $^2\Pi_u$ et $^2\Sigma_u$) mais extrêmement proches en énergie ($\Delta E \approx 900 \text{ cm}^{-1}$). D'autre part, la structure de son état fondamental est encore sujette à discussion.

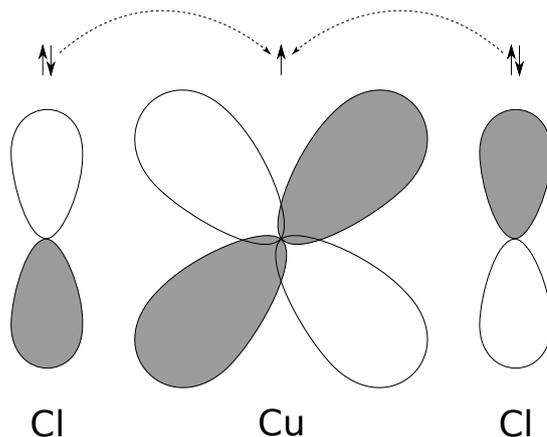


FIGURE 1.15 – Orbitale simplement occupée de CuCl_2 dans l'état fondamental ${}^2\Pi_u$.

Dans l'état fondamental, chaque atome de chlore fait une liaison σ en utilisant l'électron de la couche $4s$ et un électron de la couche $3d$ de l'atome de cuivre. On a formellement $[\text{Cl}^-|\text{Cu}^{2+}|\text{Cl}^-]$, avec un cuivre dans la configuration $3d^9$. On s'attend donc à ce que le trou célibataire soit localisé sur le cuivre. Cependant, le cuivre devient pi-accepteur et il va avoir tendance à essayer de compléter sa couche $3d$ avec les électrons π des atomes voisins par rétro-donation. L'orbitale simplement occupée (SOMO), de symétrie Π_u , est représentée sur la figure 1.15. Si les coefficients devant les fonctions $3p$ des chlores sont proches de zéro, la densité de spin provient uniquement du trou célibataire de l'atome de cuivre et on n'observe pas de densité de spin sur les atomes de chlore. En revanche, si les coefficients devant les orbitales $3p$ des chlores sont suffisamment importants, chaque chlore peut donner à l'atome de cuivre un électron d'une de ses paires libres, et l'on observe une densité de spin non nulle sur les chlores. On se trouve dans une situation où la corrélation statique (délocalisation du trou) et la corrélation dynamique (répulsion des paires antiparallèles à courte distance) jouent toutes les deux un rôle important, et il est nécessaire d'avoir une description équilibrée des deux phénomènes.

Une manière de quantifier la délocalisation de l'électron célibataire est de calculer la différence de densité de spin intégrée définie comme suit (z étant l'axe de la molécule) :

$$\Delta\rho(z) = \int_z^{z+\epsilon} dz' \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy (\rho_\alpha(x, y, z') - \rho_\beta(x, y, z'))$$

où $\rho_\alpha(x, y, z)$ et $\rho_\beta(x, y, z)$ représentent les densités d'électrons de spins α et β . Cette quantité a été implémentée dans le programme CIPSI et on a étudié l'évolution de $\Delta\rho(z)$ avec les fonctions d'onde CIPSI. Afin d'obtenir des résultats bien convergés, on a utilisé une base relativement petite (6-31G) et nous avons gelé une partie des orbitales doublement occupées (cœur neon pour les chlores et cœur argon pour le cuivre). Les calculs CIPSI ont été réalisés dans un espace composé de 25 électrons dans 36 orbitales, soit un espace FCI de l'ordre de 10^{18} déterminants

de Slater. Les densités de spin intégrées sont calculées comme des valeurs moyennes sur les fonctions d'onde variationnelles obtenues avec l'algorithme CIPSI.

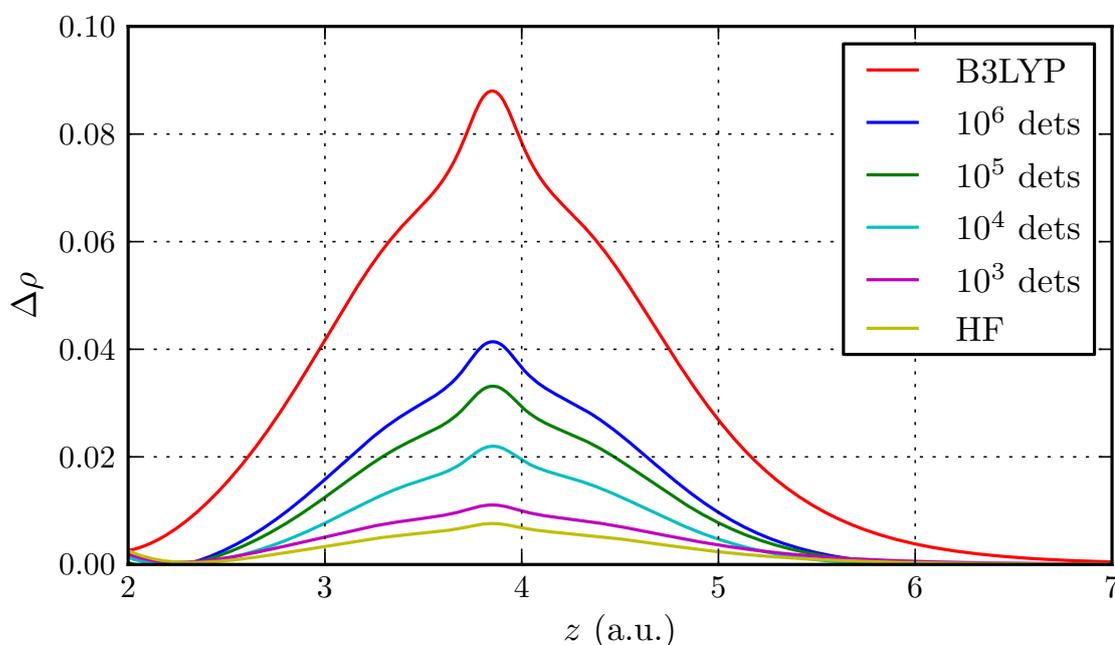


FIGURE 1.16 – Étude de la convergence de la densité de spin sur un des deux atomes de chlore en fonction du nombre de déterminants en partant d'orbitales HF. La densité de spin B3LYP est aussi représentée à titre indicatif.

On présente sur la figure 1.16 l'évolution de la densité de spin intégrée sur un des deux atomes de chlore en fonction du nombre de déterminants dans les fonctions d'onde CIPSI lorsqu'on utilise des orbitales moléculaires HF. Cette figure montre clairement qu'à mesure que la fonction d'onde CIPSI croît, la délocalisation du trou du cuivre vers le chlore augmente, et semble converger vers à peu près la moitié de ce que prédit un calcul B3LYP. Il est important de remarquer qu'au niveau CAS-SCF (14 électrons dans 21 orbitales), aucune délocalisation n'apparaît sur les chlores (cf article), ce qui veut bien dire que c'est la corrélation dynamique apportée par la fonction d'onde CIPSI qui permet à l'électron célibataire du cuivre de se délocaliser sur les atomes de chlore. C'est donc un cas où le fait d'avoir une fonction d'onde CIPSI qui contient à la fois la corrélation statique et la partie la plus importante de la corrélation dynamique est un réel avantage par rapport à d'autres méthodes de fonction d'onde.

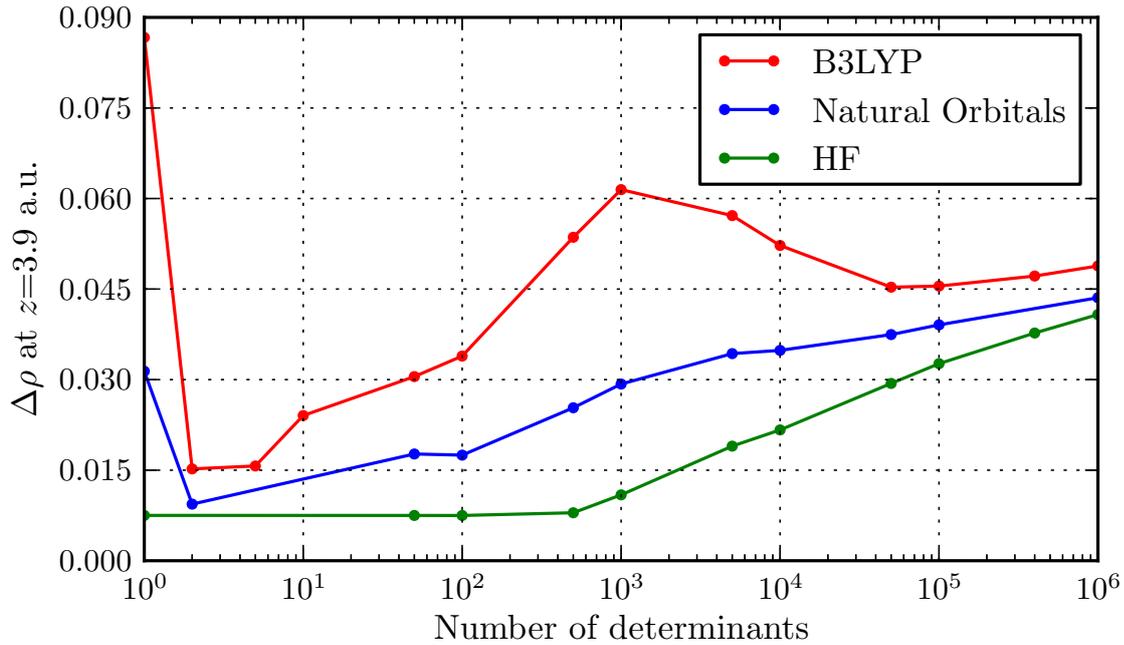


FIGURE 1.17 – Étude de la convergence du maximum de densité de spin intégrée au niveau d’un des atomes de chlore en fonction du nombre de déterminants pris dans les fonctions d’onde CIPSI. On a pris trois jeux d’orbitales : HF, B3LYP ainsi que des orbitales naturelles d’un calcul CIPSI à 10^6 déterminants.

Afin d’étudier comment se comporte la densité de spin en fonction du jeu d’orbitales moléculaires choisi, on a tracé l’évolution du maximum de densité de spin intégrée au niveau du chlore en fonction du nombre de déterminants, et ce pour des orbitales moléculaires de type HF, B3LYP et naturelles. Les orbitales naturelles ont été obtenues à partir d’un calcul CIPSI à 10^6 déterminants dans l’espace variationnel. Les résultats sont consignés dans la figure 1.17. Cette dernière illustre bien que les maxima de $\Delta\rho(z)$ au niveau d’un des atomes de chlore semblent converger vers la même valeur asymptotiquement peu importe le jeu d’orbitales moléculaires utilisé, indiquant qu’on se rapproche d’une fonction d’onde FCI dont les propriétés physiques sont invariantes par rotation des orbitales moléculaires.

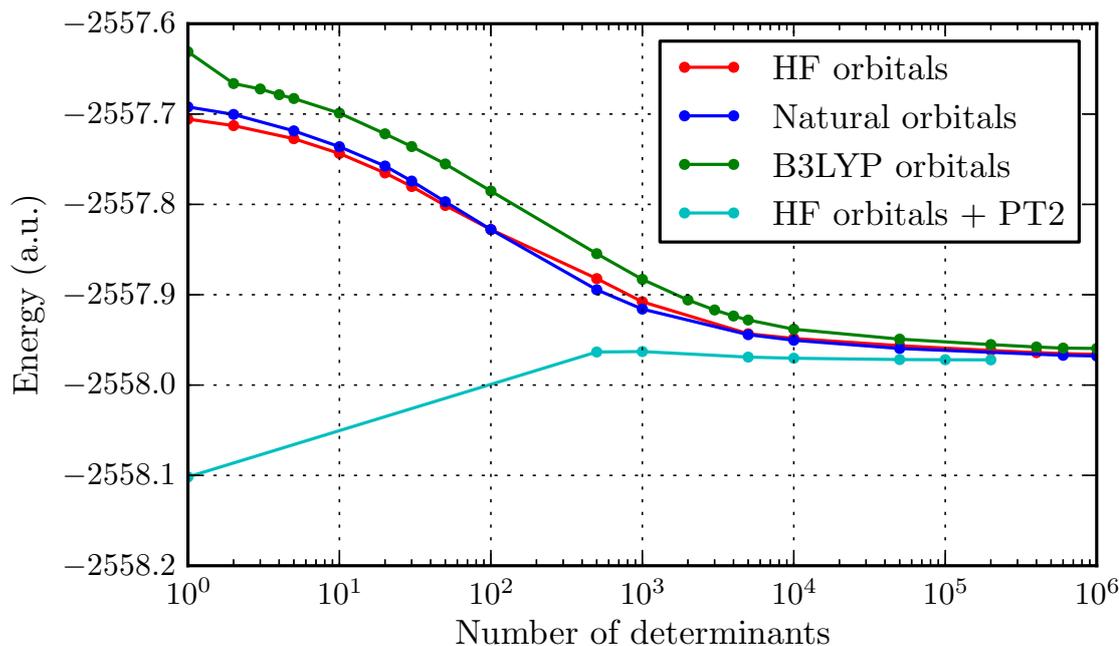


FIGURE 1.18 – Étude de la convergence des énergies variationnelles et CIPSI en fonction du nombre de déterminants pour l'état fondamental $^2\Pi$ de la molécule CuCl_2 pour différents jeux d'orbitales.

Après la densité de spin intégrée, nous avons étudié comment se comportaient les énergies totales des fonctions d'onde CIPSI en fonction du jeu d'orbitales moléculaires. On présente sur la figure 1.18 la convergence des énergies variationnelles et perturbatives pour différents jeux d'orbitales moléculaires. Par souci de clarté, on n'a tracé la courbe d'énergie CIPSI (donc avec la correction perturbative) uniquement pour le jeu d'orbitales HF, les autres courbes ayant des comportements très similaires. Les trois courbes du haut de la figure illustrent bien qu'asymptotiquement, les fonctions d'onde convergent vers la même énergie variationnelle indépendamment du jeu d'orbitales moléculaires. De plus, l'énergie CIPSI converge relativement rapidement en fonction du nombre de déterminants, comme observé sur les atomes, puisqu'à partir de 50 000 déterminants, l'énergie CIPSI ne change plus significativement, ce qui représente une fraction de l'espace FCI total de l'ordre de 10^{-14} .

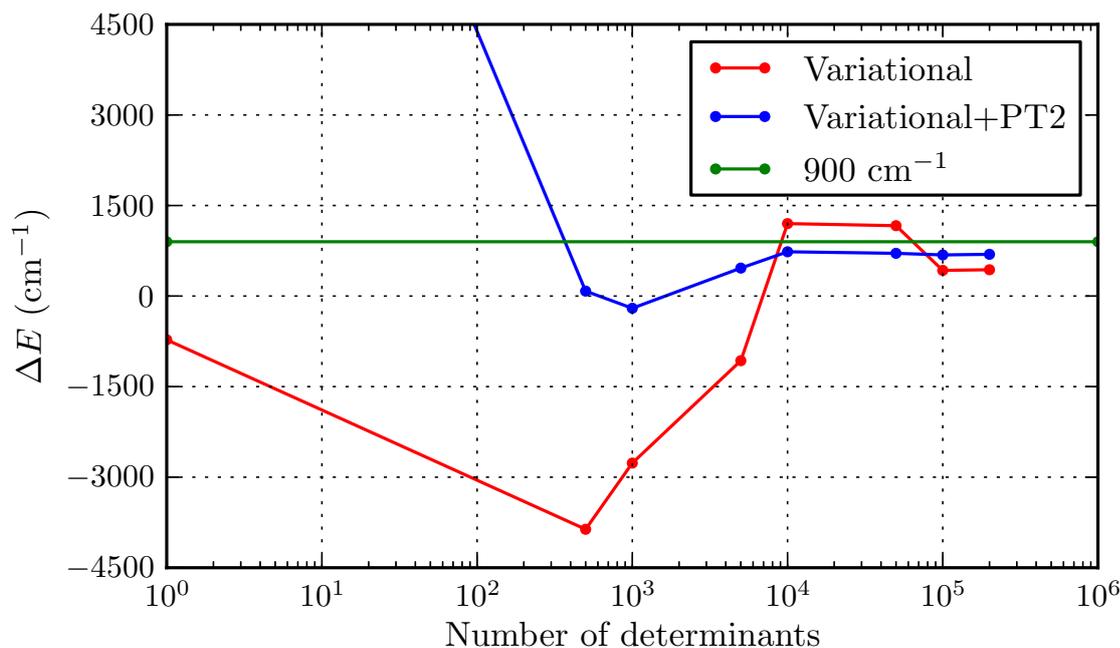


FIGURE 1.19 – Étude de la convergence de l'énergie d'excitation entre l'état fondamental $^2\Pi$ et le premier état excité $^2\Sigma$ en fonction du nombre de déterminants dans les fonctions CIPSI.

Puisque le premier état excité est le plus bas état de la symétrie $^2\Sigma_u$, on a pu calculer l'énergie de cet état avec la méthode CIPSI. Sur la figure 1.19 on représente l'évolution de l'énergie d'excitation obtenue en fonction du nombre de déterminants. L'énergie d'excitation, une fois convergée, se stabilise autour de 700 cm^{-1} , ce qui est relativement proche de la valeur de 900 cm^{-1} attendue. Il est assez remarquable que l'énergie d'excitation calculée à un niveau très proche du FCI dans une si petite base soit en aussi bon accord avec la valeur de référence, et ce particulièrement au vu de la petite quantité dont il s'agit. Ceci contraste assez drastiquement avec la très lente convergence en fonction de la base des potentiels d'ionisation des atomes de la deuxième et troisième ligne obtenus au niveau FCI. La très heureuse compensation d'erreurs obtenue dans le cas de l'énergie d'excitation peut se comprendre : on fait une différence d'énergies entre deux états à la même géométrie, possédant le même nombre d'électrons, le même nombre de paires d'électrons en interaction, et ayant la même multiplicité de spin (ce qui implique que les effets de corrélations dus à l'échange sont très comparables). Dans ce genre de cas, même si les erreurs sur les énergies totales sont importantes sur chacun des états, elles se compensent très bien.

L'étude de cette molécule via la méthode CIPSI a donc permis de pouvoir obtenir des propriétés physiques calculées sur des fonctions d'onde avec un relatif haut niveau de corrélation, ainsi que des différences d'énergies très proches des valeurs de référence. Cette étude est une illustration plutôt convaincante des avantages d'utiliser la méthode CIPSI dans des cas où la corrélation statique et la corrélation dynamique doivent toutes les deux être prises en compte.

1.5 Commentaires sur l'approches FCI

Suite aux études CIPSI présentées précédemment j'aimerais faire quelques commentaires concernant l'approche FCI, qui pourraient se résumer à *comment* arriver au FCI, et *dans quel but* faire du FCI.

1.5.1 Le *comment*

Lorsque le FCI est encore faisable, celui-ci se résume formellement à la diagonalisation d'une très grande matrice. En pratique on ne sait pas diagonaliser *analytiquement* des matrices de tailles supérieures à 4 ou 5, donc on a toujours recours à des méthodes *numériques* pour extraire les plus basses valeurs propres et les vecteurs propres correspondants. La plus utilisée est la méthode de diagonalisation de Davidson que ce dernier a développée pour les problèmes matriciels de la chimie quantique, à savoir des matrices réelles symétriques très largement dominées par la diagonale. Il s'agit d'une méthode de puissance de type Lanczòs avec un pré-conditionneur diagonal. L'idée clef est qu'on part d'une fonction de référence (typiquement Hartree-Fock) et qu'on diagonalise l'hamiltonien dans les puissances de H appliquées sur la fonction de référence. Parce que les matrices FCI deviennent rapidement très grandes, la diagonalisation de ces matrices-là passe par un très grand nombre d'itérations. L'algorithme CIPSI est à mon sens une alternative à cette approche puisque lui aussi se base sur les applications de H , mais il a l'avantage de ne garder que très peu de déterminants à chaque itération. Ceci implique qu'il peut converger très rapidement des matrices contenant l'essentiel de la physique du problème (quelques milliers de déterminants) et que le reste des effets à prendre en compte (typiquement la corrélation dynamique) est déjà très bien conditionné par les coefficients perturbatifs. Ceci implique que l'algorithme de Davidson converge plus vite dans l'approche CIPSI puisque le point de départ de la diagonalisation s'améliore en fonction du nombre de déterminants présents dans la fonction d'onde, tout en gardant des tailles relativement réduites. On peut voir la méthode CIPSI comme un algorithme permettant d'accélérer les premières itérations de la méthode de Davidson dans un FCI en faisant des itérations dans un espace réduit contenant le maximum d'information.

1.5.2 Dans quel but

Le fait que le FCI soit formellement la solution exacte de l'équation de Schrödinger dans la base qu'on se donne a motivé des générations de chercheurs à comprendre *comment* arriver au FCI. Il est communément accepté que la seule erreur *résiduelle* liée au FCI est la base, et qu'en augmentant la base on tend vers des résultats de plus en plus précis. L'étude des potentiels d'ionisation présentée plus haut révèle à mon sens que l'hypothèse communément admise est valable mais que lorsqu'il existe un changement de nombre de paires d'électrons en interactions, les différences d'énergies convergent relativement lentement avec la taille de la base. Ceci est dû au fait que les bases utilisées sont développées indépendamment des situations chimiques ou physiques étudiées.

Chapitre 2

Méthodes Monte Carlo quantique

Sommaire

2.1	Les méthodes QMC en quelques mots	53
2.2	La méthode Diffusion Monte Carlo (DMC)	57
2.2.1	Aux origines du DMC : la formule de Feynman-Kac	57
2.2.2	Le problème du signe et l'approximation des nœuds fixes	64
2.3	Petit tour des différents algorithmes FN-DMC	75
2.3.1	Pure Diffusion Monte Carlo (PDMC)	75
2.3.2	Diffusion Monte Carlo (DMC)	75
2.3.3	Reptation Monte Carlo	75
2.3.4	Stochastic Reconfiguration Monte Carlo (SRMC)	76
2.3.5	Green's Function Monte Carlo (GFMC)	77
2.4	Choix de Ψ_T et optimisation des paramètres	77
2.4.1	Choix de la fonction d'essai	78
2.4.2	Optimisation de la fonction d'onde	82
2.5	Une vision alternative du FN-DMC	86
2.5.1	Le FN-DMC interprété comme un facteur de Jastrow	86
2.5.2	Lien avec les méthodes explicitement corrélées	88

2.1 Les méthodes Monte Carlo quantique en quelques mots

Les méthodes Monte Carlo quantique (quantum Monte Carlo, QMC) tirent leur nom du fait que ce sont des méthodes Monte Carlo appliquées au calcul exact ou approché des valeurs moyennes quantiques issues de l'équation de Schrödinger (d'où les termes "Monte Carlo" et "quantique").

Les méthodes Monte Carlo usuelles (qu'on pourrait appeler méthodes Monte Carlo « classiques ») sont bien connues depuis les années 1950 (algorithme de Metropolis *et al.*, [54] 1953). Elles permettent de calculer efficacement des intégrales à grand nombre de dimensions en les interprétant comme des valeurs moyennes définies à partir d'une densité de probabilité.

Soit I une intégrale à l dimensions écrite sous la forme :

$$I = \int \cdots \int dx_1 dx_2 \cdots dx_l f(x_1, x_2, \dots, x_l) P(x_1, x_2, \dots, x_l)$$

$$\text{avec } P(x_1, x_2, \dots, x_l) \geq 0 \quad \text{et} \quad \int \cdots \int dx_1 dx_2 \cdots dx_l P(x_1, x_2, \dots, x_l) = 1 \quad (2.1)$$

on peut interpréter la fonction P comme une densité de probabilité dans un espace à l dimensions et réécrire l'intégrale I sous la forme d'une valeur moyenne de la fonction f sur la densité de probabilité P .

$$I = \langle f(x_1, x_2, \dots, x_l) \rangle_{P(x_1, x_2, \dots, x_l)} \quad (2.2)$$

De ce fait on peut utiliser tous les algorithmes probabilistes connus pour échantillonner l'espace à l'aide d'un grand nombre N de configurations X^i ($i = 1, N$) [$X^i =$ points (ou configurations ou marcheurs) de l'espace à l dimensions ; $X^i = (x_1^i, x_2^i, \dots, x_l^i)$] et de calculer l'intégrale comme une simple valeur moyenne :

$$I = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(X^i) \quad (2.3)$$

En physique quantique, ce type de technique est directement utilisable dans le cas où il s'agit de calculer des valeurs moyennes quantiques associées à une fonction d'onde connue (et donc généralement approchée). En effet, dans ce cas la densité de probabilité naturelle est le module au carré de la fonction d'onde représentant physiquement la densité de probabilité de trouver les N particules simultanément en un point $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ de l'espace à $l = 3N$ dimensions (interprétation attribuée pour la première fois à Born)

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}{\int \cdots \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N} \quad (2.4)$$

La valeur moyenne d'un opérateur quantique local général $A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ avec la fonction d'onde ψ

$$\frac{\langle \psi | A | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int \cdots \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) (A\psi)(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\int \cdots \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}$$

peut s'écrire facilement sous la forme d'une valeur moyenne définie avec la densité de probabilité $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. En remarquant que $(A\psi)(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ est une simple fonction à $3N$ variables, on peut définir ce qu'on appelle par abus de langage l'opérateur local associé à l'opérateur A :

$$\frac{(A\psi)(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} \equiv A_L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

et en faisant apparaître cet opérateur local dans l'intégrale il vient :

$$\frac{\langle \psi | A | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \int \cdots \int P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) A_L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle A_L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_{P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (2.5)$$

qui correspond bien à la valeur moyenne de l'opérateur local A_L sur la densité de probabilité $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

Dans le cas particulier important de l'énergie moyenne l'opérateur A est l'hamiltonien H et l'opérateur local associé est appelé l'« énergie locale », E_L :

$$E_L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{H\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (2.6)$$

C'est sur cette possibilité d'utiliser les méthodes Monte Carlo usuelles que repose la méthode Monte Carlo variationnelle [Variational Monte Carlo (VMC)]. Sa grande force par rapport aux méthodes *ab initio* basées sur la fonction d'onde est qu'elle permet de calculer stochastiquement des valeurs moyennes quantiques où la fonction d'onde peut avoir une forme fonctionnelle quelconque. En effet, comme on le verra plus loin l'algorithme de Metropolis appliqué à ce problème ne requiert que l'évaluation de la fonction d'onde et de ses dérivées, une étape facile à réaliser quelque soit la fonction d'onde introduite (pas de calculs analytiques d'intégrales). En bref, la méthode VMC peut être donc vue comme une méthode d'intégration numérique pour le calcul de valeurs moyennes quelconques (opérateur A général) avec une fonction d'onde quelconque connue analytiquement. Comme toutes les méthodes stochastiques, elle présente aussi la propriété pratique très importante d'être totalement (massivement) parallélisable.

La méthode dite Diffusion Monte Carlo (DMC) quant à elle peut être considérée comme une véritable méthode Monte Carlo quantique dans le sens où elle utilise un formalisme qui dépasse le cadre des méthodes Monte Carlo classiques usuelles qui, comme on l'a vu, se réduit à une simple méthode d'intégration dans un espace de dimension éventuellement grand mais fini. La présentation/dérivation des équations fondamentales du DMC sera faite en détail un peu plus loin, ici nous voudrions simplement présenter brièvement les points principaux.

La principale différence entre les approches VMC et DMC est que dans le cas du DMC de nouvelles règles stochastiques vont permettre de modifier la densité de probabilité construite à partir du carré de la fonction d'essai pour obtenir une densité de probabilité beaucoup plus proche de la densité de probabilité inconnue associée à la fonction d'onde exacte. Cette densité de probabilité dite « densité mixte » est donnée par

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\int \dots \int \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N} \quad (2.7)$$

où ψ_0 représente la fonction d'onde exacte inconnue. Il est important de souligner que lors des simulations DMC, la forme analytique de ψ_0 n'est pas construite explicitement (malgré ce que pourrait laisser penser l'équation 2.7) et n'est donc pas accessible (sinon on obtiendrait une expression explicite pour la fonction d'onde exacte!), mais est *échantillonnée* à travers le tirage aléatoire du grand nombre de points (marcheurs) engendrés par l'algorithme. En pratique, cela veut dire qu'on a accès aux valeurs moyennes sur cette densité et non pas à la fonction d'onde exacte. De manière remarquable, on peut montrer facilement que dans le cas de l'énergie totale, la valeur moyenne de l'énergie locale (le pendant de l'équation Eq.2.3 du VMC) conduit à un estimateur non-biaisé de l'énergie exacte E_0 . Ce

n'est pas vrai dans le cas général d'un opérateur A quelconque, la présence de la fonction d'onde d'essai approchée dans la densité mixte introduisant une erreur systématique.

Un deuxième point important concerne la présence de surfaces nodales (zéros de la fonction d'onde) pour toute fonction d'essai antisymétrique (fermionique). Comme on le verra, cela revient en pratique à engendrer une densité mixte approchée dite à nœuds fixés (Fixed-Node) où la fonction d'onde ψ_0 n'est plus la solution exacte de l'équation de Schrödinger mais la solution approchée de cette équation, ψ_0^{FN} quand on impose à la solution de s'annuler aux endroits où la fonction d'essai approchée s'annule (nœuds approchés communs). La densité de probabilité s'écrit donc

$$P_{\text{FN}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\psi_0^{\text{FN}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\int \dots \int \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\psi_0^{\text{FN}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}$$

La méthode DMC à laquelle on rajoute cette contrainte des nœuds fixés est habituellement appelée « Fixed-Node Diffusion Monte Carlo » (FN-DMC). En FN-DMC toutes les valeurs moyennes quantiques sont donc entachées d'une erreur supplémentaire. Dans le cas de l'énergie, l'erreur finale sur l'estimateur n'est due qu'aux nœuds approchés, on peut montrer que cette erreur est variationnelle[55]

$$E_0^{\text{FN}} \geq E_0 \quad (2.8)$$

Dans le cas d'une observable quelconque, cette erreur se rajoute à l'erreur liée à la fonction d'essai.

Finalement, insistons sur le fait que le FN-DMC est bien plus qu'une méthode d'intégration numérique, c'est une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger. Elle comporte une approximation systématique (c'est à dire toujours présente même en considérant une statistique Monte Carlo infinie), l'approximation dite des nœuds fixés. Cette approximation réside dans le fait que les zéros de la fonction d'onde échantillonnée restent inchangés (fixes) pendant toute la procédure de calcul. Notons en passant que pour les systèmes bosoniques où l'état fondamental ne s'annule pas à distance finie (pas de nœuds), la méthode DMC donne l'énergie exacte, et c'est d'ailleurs une des méthodes numériques les plus largement utilisées pour ces systèmes. Autres exemples de systèmes sans nœuds où le DMC donne accès à des énergies totales exactes : l'atome d'hydrogène, la molécule de dihydrogène dans son état fondamental singulet ou encore l'atome d'hélium dans son état fondamental singulet. En fait, tous les systèmes dans leur état fondamental ayant au plus deux électrons.

Nous allons maintenant présenter l'approche FN-DMC. Avant d'entrer dans un exposé plus technique, citons à ce moment quelques références générales sur les approches QMC qui pourraient être utiles au lecteur. Il y a tout d'abord le livre ancien mais toujours d'actualité du groupe de W.A. Lester[56] qui traite spécifiquement des approches QMC pour la chimie quantique. Il y a aussi l'article de revue de Foulkes et collaborateurs[57] qui, bien qu'orienté vers les applications pour les solides, détaille avec précision les méthodes DMC. On peut aussi recommander l'article de Towler qui est très bien fait[58]. Finalement, pour une présentation concise et "self-contained" des approches QMC, voir [59].

2.2 La méthode Diffusion Monte Carlo (DMC)

2.2.1 Aux origines du DMC : la formule de Feynman-Kac

La formule de Feynman-Kac qu'on se propose ici de dériver de manière relativement intuitive et déductive, est une intégrale dite de chemin (path integral) dans l'espace réel dérivant d'une équation d'évolution quantique où on aurait remplacé la variable temporelle t par un temps imaginaire $-it$. Le passage en temps imaginaire fait alors apparaître des concepts et objets de nature probabiliste (marcheurs browniens, probabilités de transition, dynamique de populations, etc ...), et non pas quantiques en terme d'amplitudes de probabilité complexes. Notons que la présentation qui suit s'inspire principalement du travail présenté en [60, 61].

La méthode de projection

On peut interpréter la méthode DMC comme une méthode de projection de type Lanczos. On verra que les différences principales reviennent 1) à ne pas appliquer l'hamiltonien H à chaque itération mais l'opérateur $e^{-\tau H}$ où τ est un petit pas de temps et 2) à ne pas évaluer les éléments de matrice de H analytiquement mais les éléments de matrice de $e^{-\tau H}$ stochastiquement.

Considérons un hamiltonien H avec ses vecteurs et valeurs propres :

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad \text{avec} \quad E_n \leq E_{n+1} \quad (2.9)$$

On a choisi ici un spectre purement discret, mais il peut aussi contenir une partie continue, cependant pour alléger les notations sans enlever à la généralité de l'exposé, on se restreindra à un spectre discret. Considérons maintenant une fonction d'onde d'essai et exprimons son développement formel sur la base des états propres (inconnus) de l'hamiltonien H

$$|\psi_T\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\psi_n\rangle \quad \text{avec} \quad c_n = \langle \psi_n | \psi_T \rangle \quad (2.10)$$

On supposera ici que la fonction d'essai choisie a un recouvrement non nul avec l'état fondamental, c'est à dire $c_0 \neq 0$ (ce sera évidemment toujours le cas, sauf pour des raisons de symétrie). Si on applique l'opérateur $e^{-t(H-E_T)}$ (avec $t > 0$ et E_T une énergie de référence arbitraire) à cette fonction d'essai il vient :

$$e^{-t(H-E_T)}|\psi_T\rangle = \sum_n c_n e^{-t(H-E_T)}|\psi_n\rangle$$

et en remarquant que e^{-tH} est diagonal sur les états propres de H :

$$e^{-t(H-E_T)}|\psi_n\rangle = e^{-t(E_n-E_T)}|\psi_n\rangle$$

il vient :

$$e^{-t(H-E_T)}|\psi_T\rangle = \sum_n c_n e^{-t(E_n-E_T)}|\psi_n\rangle$$

Si on considère que t est le paramètre temps, on voit alors que l'évolution de la composante d'un état ψ_n sur la fonction d'onde au temps t décroît comme $e^{-t(E_n-E_T)}$:

$$c_n(t) = c_n(t=0)e^{-t(E_n-E_T)}$$

On note donc qu'à grand temps seul l'état fondamental qui a l'énergie la plus basse survivra. On peut donc écrire que :

$$|\psi_0\rangle \propto \lim_{t \rightarrow \infty} e^{-t(H-E_T)} |\psi_T\rangle \quad (2.11)$$

C'est donc en projetant une fonction d'onde sur le vecteur propre fondamental via l'opérateur de projection e^{-tH} à grands temps qu'on extrait le vecteur propre fondamental. Notons que l'opérateur de projection est également appelé propagateur (en temps imaginaire).

Les éléments de matrice du propagateur

La méthode de projection n'est réalisable que si on connaît les éléments de matrices de l'opérateur e^{-tH} à grands temps, ce qui en pratique n'est pas le cas, sauf à diagonaliser l'opérateur H et donc l'opérateur e^{-tH} . La méthode de projection n'aurait alors aucun intérêt. Une idée naturelle pour contourner cette difficulté est d'écrire l'opérateur e^{-tH} à grands temps t comme un produit d'opérateurs $e^{-\tau H}$ à temps courts et ensuite de recourir à des approximations pour les éléments de matrice de l'opérateur $e^{-\tau H}$.

Dans la partie qui suit, on va donc étudier les éléments de matrice de l'opérateur de projection :

$$\langle \phi | e^{-tH} | \phi' \rangle$$

où on s'est donné une base complète et orthonormale pour l'espace de Hilbert :

$$I = \int d\phi |\phi\rangle \langle \phi| \quad \text{et} \quad \langle \phi | \phi' \rangle = \delta(\phi - \phi')$$

On peut toujours découper l'intervalle de temps t en M intervalles de temps plus courts τ (avec $t = M\tau$) :

$$e^{-tH} = e^{-M\tau H} = (e^{-\tau H})^M = \underbrace{e^{-\tau H} \dots e^{-\tau H}}_{M \text{ fois}}$$

On peut insérer des relations d'identités entre chaque opérateurs $e^{-\tau H}$:

$$\langle \phi | e^{-tH} | \phi' \rangle = \langle \phi | \underbrace{e^{-\tau H} I e^{-\tau H} \dots e^{-\tau H} I e^{-\tau H}}_{M \text{ fois}} | \phi' \rangle$$

En explicitant les sommes on a :

$$\langle \phi | e^{-tH} | \phi' \rangle = \int \dots \int_{M \text{ fois}} d\phi_1 d\phi_2 \dots d\phi_M$$

$$\langle \phi | e^{-\tau H} | \phi_1 \rangle \langle \phi_1 | e^{-\tau H} | \phi_2 \rangle \langle \phi_2 | e^{-\tau H} | \phi_3 \rangle \dots \langle \phi_i | e^{-\tau H} | \phi_{i+1} \rangle \dots \langle \phi_{M-1} | e^{-\tau H} | \phi_M \rangle \langle \phi_M | \phi' \rangle$$

ou encore en remarquant que la dernière intégrale se réduit à un terme (car $\langle \phi_M | \phi' \rangle = \delta(\phi_M - \phi')$) :

$$\langle \phi | e^{-tH} | \phi' \rangle = \int \dots \int_{M-1 \text{ fois}} d\phi_1 d\phi_2 \dots d\phi_{M-1}$$

$$\langle \phi | e^{-\tau H} | \phi_1 \rangle \langle \phi_1 | e^{-\tau H} | \phi_2 \rangle \langle \phi_2 | e^{-\tau H} | \phi_3 \rangle \dots \langle \phi_i | e^{-\tau H} | \phi_{i+1} \rangle \dots \langle \phi_{M-1} | e^{-\tau H} | \phi' \rangle \quad (2.12)$$

On voit alors apparaître des éléments de matrices de type $\langle \phi_i | e^{-\tau H} | \phi_{i+1} \rangle$.

Le propagateur dans l'espace réel

Afin de dériver la formule de Feynman-Kac, on va considérer une base particulière pour les $|\phi_i\rangle$, à savoir la base des états propres de l'opérateur de position X . Dans cette base il est possible d'obtenir une forme explicite approchée pour les éléments de matrice $\langle\phi_i|e^{-\tau H}|\phi_{i+1}\rangle$, l'approximation disparaissant quand on fera la limite d'un pas de temps τ tendant vers zéro. Cette forme explicite sera interprétée en terme de probabilités de transition et de poids le long de chemins browniens. A partir de là, on pourra interpréter la formule de projection comme une valeur moyenne d'une fonction de la trajectoire sur l'ensemble des trajectoires browniennes.

On considère donc la base des états propres de l'opérateur de position X :

$$\hat{X}|x\rangle = x|x\rangle$$

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x')$$

$$I = \int dx|x\rangle\langle x|$$

On cherche alors à déterminer les éléments du propagateur à temps longs sur la base des $|x\rangle$:

$$\langle\phi|e^{-tH}|\phi'\rangle \equiv \langle x_0|e^{-tH}|x_M\rangle$$

et les éléments de matrice du propagateur rencontrés dans les intégrales deviennent :

$$\langle\phi_i|e^{-\tau H}|\phi_{i+1}\rangle \equiv \langle x_i|e^{-\tau H}|x_{i+1}\rangle$$

Cet élément de matrice est appelé fonction de Green en temps imaginaire (ou propagateur) de l'opérateur hamiltonien. Notons $G(x_i, x_{i+1}, \tau)$ cette fonction

$$G(x_i, x_{i+1}, \tau) = \langle x_i|e^{-\tau H}|x_{i+1}\rangle$$

G vérifie l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial\tau}G(x_i, x_{i+1}, \tau) = -HG(x_i, x_{i+1}, \tau)$$

$$\text{avec } G(x_i, x_{i+1}, \tau = 0) = \delta(x_{i+1} - x_i) \quad (2.13)$$

Ici l'hamiltonien peut s'appliquer indifféremment, soit sur la coordonnée x_i (équation « forward »), soit sur la coordonnée x_{i+1} (équation « backward »). Dérivons maintenant une approximation à temps courts de cette fonction de Green.

L'hamiltonien s'écrit sous la forme

$$H = \hat{T} + \hat{V}(\hat{X}) \quad (2.14)$$

où l'opérateur potentiel $\hat{V}(\hat{X})$ est diagonal sur la base des $|x\rangle$:

$$\hat{V}(\hat{X})|x\rangle = V(x)|x\rangle$$

On introduit maintenant l'approximation de Trotter (ou formule de Baker-Campbell-Hausdorff (BCH)[62])

$$e^{\tau(A+B)} = e^{\tau A} e^{\tau B} + O(\tau^2[A, B]) \quad (2.15)$$

il vient :

$$e^{-\tau(\hat{T}+\hat{V}(\hat{X}))} = e^{-\tau\hat{T}} e^{-\tau\hat{V}(\hat{X})} + O(\tau^2)$$

d'où

$$\langle x_i | e^{-\tau(\hat{T}+\hat{V}(\hat{X}))} | x_{i+1} \rangle = \langle x_i | e^{-\tau\hat{T}} e^{-\tau\hat{V}(\hat{X})} | x_{i+1} \rangle + O(\tau^2) = \langle x_i | e^{-\tau\hat{T}} | x_{i+1} \rangle e^{-\tau V(x_{i+1})} + O(\tau^2)$$

L'énergie cinétique étant donnée par

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\Delta$$

l'élément de matrice $G_0 = \langle x_i | e^{-\tau\hat{T}} | x_{i+1} \rangle$ n'est rien d'autre que la fonction de Green de l'opérateur laplacien :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} G_0(x_i, x_{i+1}, \tau) = \frac{1}{2}\Delta G_0(x_i, x_{i+1}, \tau)$$

$$\text{avec } G_0(x_i, x_{i+1}, \tau = 0) = \delta(x_{i+1} - x_i)$$

G_0 peut être calculée exactement (par transformée de Fourier) et c'est grâce à cette fonction de Green que nous allons pouvoir interpréter les éléments de matrice du propagateur en termes d'objets probabilistes.

Là où les probabilités apparaissent

La fonction de Green de l'opérateur laplacien est bien connue mathématiquement mais aussi physiquement. On la retrouve dans l'équation de la propagation de la chaleur comme dans tout problème de diffusion libre. La propagation stochastique de marcheurs browniens libres partant d'un point x_0 est mathématiquement décrite par l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x_0, x, t) = D\Delta_x p(x_0, x, t)$$

$$\text{avec } p(x_0, x, t = 0) = \delta(x - x_0) \quad (2.16)$$

où D est le coefficient de diffusion. Cette fonction a une forme analytique explicite :

$$p(x_0, x, t) = \left[\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \right]^d \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right) \quad (2.17)$$

où d est la dimension de l'espace. La fonction $p(x_0, x, t)$ représente la densité de probabilité d'avoir un marcheur en x au temps t sachant qu'il est parti de x_0 à $t = 0$. C'est donc une densité de probabilité de transition de x_0 à x en un temps t via une diffusion brownienne libre.

$$p(x_0, x, t) \geq 0$$

$$\text{et } \int dx_0 p(x_0, x, t) = \int dx p(x_0, x, t) = 1$$

La fonction de Green $G_0(x_i, x_{i+1}, \tau)$ de l'opérateur énergie cinétique \hat{T} que nous avons rencontré plus haut n'est rien d'autre que la probabilité de transition du mouvement purement brownien avec un coefficient de diffusion égal à $\frac{1}{2}$. On peut donc interpréter la fonction $G_0(x_i, x_{i+1}, \tau)$ comme la densité de probabilité pour qu'un marcheur étant initialement en x_i se trouve en x_{i+1} en un temps τ plus tard en diffusant comme un marcheur purement brownien avec un coefficient de diffusion de $\frac{1}{2}$. On peut réécrire le propagateur à temps courts comme :

$$\langle x_i | e^{-\tau(\hat{T} + \hat{V}(\hat{X}))} | x_{i+1} \rangle = p(x_i, x_{i+1}, \tau) e^{-\tau V(x_{i+1})} + O(\tau^2) \quad (2.18)$$

On interprète alors le propagateur à temps courts comme une densité de probabilité de transition suivant un mouvement purement brownien libre entre deux points, pondérée par un poids qui est une fonction du potentiel V . Une façon de simuler ce poids est de multiplier ou détruire le marcheur arrivant au point x_{i+1} avec une probabilité proportionnelle à ce poids. On peut aussi mettre ce poids dans les moyennes sur les trajectoires browniennes comme cela sera fait dans la suite.

Réécrivons le propagateur à temps long (en omettant le terme en $O(\tau^2)$ qui disparaîtra lors de la prise de limite $\tau \rightarrow 0$) :

$$\begin{aligned} \langle x_i | e^{-tH} | x_{i+1} \rangle &= \int \cdots \int_{M-1 \text{ fois}} dx_1 dx_2 \dots dx_{M-1} \\ &\left(\prod_{i=0}^{M-1} \langle x_i | e^{-\tau(T+V(X))} | x_{i+1} \rangle \right) \\ &\Leftrightarrow \\ \langle x_i | e^{-tH} | x_{i+1} \rangle &= \int \cdots \int_{M-1 \text{ fois}} dx_1 dx_2 \dots dx_{M-1} \\ &\left(\prod_{i=0}^{M-1} p(x_i, x_{i+1}, \tau) e^{-\tau V(x_{i+1})} \right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Cette formule est remarquable car elle exprime le propagateur à temps courts sous la forme d'une intégrale multi-dimensionnelle de dimension $d = 3N \times (M - 1)$ avec une intégrande analytiquement connue. Cela veut dire qu'il est possible par une simple intégration numérique de calculer le propagateur quantique qui contient l'ensemble du spectre de H (énergies et états propres). Le prix à payer est que pour obtenir le propagateur exact, il faut prendre la limite $M \rightarrow +\infty$, c'est à dire calculer une intégrale de dimension infinie! (intégrale de chemin, path integral). C'est la différence essentielle entre méthodes VMC (intégrales de dimension finie) et méthodes DMC (intégrales de dimension infinie). En pratique, afin de calculer cette intégrale nous allons devoir l'interpréter sous une forme probabiliste.

Le propagateur comme une intégrale de chemin probabiliste, la formule de Feynman-Kac

Attardons nous tout d'abord sur l'interprétation des éléments d'intégration et introduisons la notion de chemin ou de trajectoire. On peut associer à chaque variable x_i un indice temporel $t_i = i\tau$, définissant un point dans l'espace-temps $X_i \equiv (x_i, i\tau)$. Insistons sur le fait qu'ici le symbole i n'est pas le nombre imaginaire pur mais juste un indice entier. Si on se donne $M + 1$ valeurs pour les variables x_i (c'est à dire un jeu de $\{x_0, \dots, x_i, x_{i+1}, \dots, x_M\}$), alors on peut toujours y associer $(M + 1)$ points dans l'espace-temps formant une trajectoire discrète :

$$X(t) = \{X_0, \dots, X_i, X_{i+1}, \dots, X_M\} \equiv$$

$$\{(x_0, 0), \dots, (x_i, i\tau), (x_{i+1}, (i+1)\tau), \dots, (x_M, M\tau = t)\}$$

Ce chemin $X(t)$ est un chemin partant de x_0 et allant à x_M en un temps t en passant par les points intermédiaires $\{x_1, \dots, x_i, \dots, x_{M-1}\}$. Dans l'équation 2.19 on intègre sur les $M - 1$ variables $\{x_1, \dots, x_i, \dots, x_{M-1}\}$. On peut donc interpréter l'intégrale sur les $M - 1$ variables comme l'intégration sur tous les points intermédiaires possibles $\{x_1, \dots, x_i, \dots, x_{M-1}\}$, ce qui revient à intégrer sur tous les chemins partant de x_0 et allant à x_M en un temps t . On peut donc écrire de manière un peu formelle :

$$\int \cdots \int_{M-1 \text{ fois}} dx_1 \dots dx_{M-1} = \int_{X(s); X(0)=x_0; X(t)=x_M} d[X(s)]$$

où $d[X(s)]$ représente formellement l'élément d'intégration sur un chemin $X(s)$ qui part de x_0 et arrive en x_M en un temps t .

Notons ensuite qu'on intègre par rapport à $M - 1$ variables d'espaces x_i la fonction suivante :

$$\begin{aligned} f(x_0, \dots, x_i, \dots, x_M) &\equiv \left(\prod_{i=0}^{M-1} p(x_i, x_{i+1}, \tau) e^{-\tau V(x_{i+1})} \right) \\ &= e^{-\tau \sum_{i=0}^{M-1} V(x_{i+1})} \prod_{i=0}^{M-1} p(x_i, x_{i+1}, \tau) \end{aligned}$$

Pour un jeu de $M + 1$ variables $\{x_0, \dots, x_i, \dots, x_M\}$, le produit des densités de probabilité de transition n'est en fait que la densité de probabilité de transition Markovienne associée au chemin spatio-temporel discret de longueur t qui part de x_0 et va à x_M en un temps t en passant par tous les points intermédiaires $\{x_1, \dots, x_i, \dots, x_{M-1}\}$:

$$\prod_{i=0}^{M-1} p(x_i, x_{i+1}, \tau) \equiv P(\{X_0, \dots, X_i, X_{i+1}, \dots, X_M\} = P[X(s)])$$

D'un autre côté le produit des poids de transition n'est autre qu'un poids total associé au chemin spatio-temporel de longueur t :

$$e^{-\tau \sum_{i=0}^{M-1} V(x_{i+1})} \equiv W(\{X_0, \dots, X_i, X_{i+1}, \dots, X_M\} = W[X(s)])$$

On peut donc interpréter f comme la probabilité de diffusion libre associée à un chemin multipliée par le poids lié à ce chemin. En écrivant ce résultat de manière un peu formelle on a :

$$f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_M) = f[X(s)] = \prod_{i=1}^{M-1} p(x_i, x_{i+1}, \tau) e^{-\tau V(x_{i+1})} = P[X(s)] W[X(s)]$$

Cette fonction f est en fait la contribution à l'intégrale de chemin d'un chemin donné défini par $X = \{X_0, \dots, X_i, X_{i+1}, \dots, X_M\}$.

Fort de ces deux interprétations, on peut interpréter l'intégrale 2.19 comme la somme sur tous les chemins spatio-temporels possibles partant de x_0 et arrivant en x_M en un temps t des contributions associées à chaque chemin :

$$\int \cdots \int_{M-1 \text{ fois}} dx_1 \dots dx_{M-1} \prod_{i=0}^{M-1} p(x_i, x_{i+1}, \tau) e^{-\tau V(x_{i+1})} + \text{erreur en } M \times O(\tau^2)$$

On peut maintenant passer à la limite $\tau \rightarrow 0$ et $M \rightarrow \infty$ avec $M\tau = t$. L'erreur totale de pas fini disparaît car elle est d'ordre $\sim \frac{1}{\tau} O(\tau^2) \sim O(\tau)$ et on peut écrire

$$= \int_{X(s); X(0)=x_0; X(t)=x_t} d[X(s)] P[X(s)] W[X(s)]$$

où du fait de la limite le point final fixe (indépendant de M) a été plus logiquement noté x_t . On arrive donc à la formule exacte dite de Feynman-Kac suivante :

$$\langle x_0 | e^{-tH} | x_t \rangle = \int d[X(s)] P[X(s)] e^{-\int_0^t ds V(X(s))} \quad (2.20)$$

qui se réécrit sous la forme d'une somme infinie (moyenne notée $\langle \dots \rangle$) sur tous les chemins browniens libres connectant x_0 et x_t :

$$\langle x_0 | e^{-tH} | x_t \rangle = \langle e^{-\int_0^t ds V(X(s))} \rangle_{X(s); X(0)=x_0, X(t)=x_t} \quad (2.21)$$

Expliquons maintenant comment extraire le fondamental quantique à partir de la formule de Feynman-Kac et en se basant sur la méthode de projection précédemment introduite.

Obtention de l'état fondamental avec la formule de Feynman-Kac

Comme expliqué précédemment l'opérateur de projection peut être utilisé pour extraire l'état fondamental d'un hamiltonien. Réécrivons l'action du propagateur sur une fonction d'onde $|\psi_T\rangle$ quelconque et projetons sur un point de l'espace $|x\rangle$:

$$\langle x | \psi_0 \rangle \propto \lim_{t \rightarrow \infty} \langle x | e^{-tH} | \psi_T \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \int dx_t \langle x | e^{-tH} | x_t \rangle \langle x_t | \psi_T \rangle$$

Ici on voit qu'on somme sur tous les points d'arrivée x_t . Comme l'élément de matrice du propagateur $\langle x | e^{-tH} | x_t \rangle$ correspond à la valeur moyenne sur tous les chemins purement browniens qui partent de x et arrivent en x_t en un temps t de la fonctionnelle liée au potentiel alors en sommant sur tous les points d'arrivée,

on arrive à une nouvelle formulation en termes de somme sur tous les chemins qui arrivent en un point quelconque au temps t et qui sont partis du point x .

On arrive donc à la formule suivante permettant d'obtenir la valeur de la fonction d'onde fondamentale à partir de la formule de Feynman-Kac :

$$\psi_0(x) \propto \lim_{t \rightarrow \infty} \langle e^{-\int_0^t ds V(X(s))} \psi_T [X(t)] \rangle_{X(0)=x} \quad (2.22)$$

Comme l'opérateur e^{-tH} est hermitien, on a alors :

$$\langle x | e^{-tH} | x_0 \rangle = \langle x_0 | e^{-tH} | x \rangle$$

et on peut donc intervertir les points de départ et d'arrivée, et donc réaliser la valeur moyenne non plus sur tous les chemins qui partent de x mais sur tous les chemins qui arrivent en x et commencent n'importe où. On arrive donc à une formule équivalente

$$\psi_0(x) \propto \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \psi_T [X(0)] e^{-\int_0^t ds V(X(s))} \rangle_{X(t)=x} \quad (2.23)$$

Il faut insister sur le fait que ces deux formules équivalentes sont particulièrement remarquables puisqu'il s'agit dans chaque cas d'une expression exacte pour la fonction d'onde fondamentale inconnue, et ceci pour un potentiel V arbitraire et un espace de dimension quelconque. De plus, ces formules donnent une manière constructive de calculer la fonction d'onde en un point x : il s'agit simplement de moyennner la fonctionnelle $e^{-\int_0^t ds V(X(s))}$ (évaluable numériquement très facilement en toute dimension) sur l'ensemble des chemins browniens partant ou arrivant de x . On sait qu'engendrer des chemins browniens dans un espace de dimension quelconque est très facile puisqu'il s'agit essentiellement de tirer des séries de nombres aléatoires gaussiens indépendants.

Pour l'instant nous ne détaillerons pas plus l'approche DMC, nous le ferons un peu plus loin à l'occasion de la présentation d'une version améliorée permettant des calculs efficaces.

2.2.2 Le problème du signe et l'approximation des nœuds fixés

Dans la section précédente nous avons présenté le formalisme qui, à partir de la formule de Feynman-Kac, permet d'exprimer la fonction d'onde fondamentale d'un hamiltonien sous la forme d'un calcul de valeur moyenne stochastique sur des chemins browniens. Jusqu'ici nous n'avons pas émis d'hypothèse particulière sur la nature du vecteur propre fondamental extrait par projection en temps imaginaire. Il existe pourtant en mécanique quantique deux types de vecteurs propres fondamentaux pour des systèmes comprenant plus de deux particules : les états fondamentaux bosonique et fermionique. Dans cette partie on présente quelques éléments sur le problème du signe en QMC, et on montre le lien étroit entre le problème du signe et les fonctions d'onde fermioniques.

Quelques éléments mathématiques sur les fermions et les bosons

Considérons maintenant l'aspect plus formel et mathématique de la différence entre fermions et bosons. Nous allons ici énumérer quelques propriétés formelles pour les états bosoniques et fermioniques qui nous seront utiles par la suite pour comprendre le problème du signe et l'approximation des nœuds fixés en DMC donnant lieu à la méthode dite FN-DMC.

Avant de commencer l'exposé il est important de dire quelques mots sur les différences existant entre un formalisme qui utilise, en plus des coordonnées spatiales de chacun des électrons, des variables de spin ou non. Le formalisme avec variable de spin est le plus courant en chimie quantique. Dans les approches Monte Carlo quantique, c'est le formalisme sans variables de spin qui est le plus naturel (spin-free formalism, voir par exemple, Matsen[18]). Rappelons que le spin en tant que quantité physique n'existe qu'au niveau relativiste (équation de Dirac). En mécanique quantique non-relativiste, le spin est une quantité qui peut être considérée comme un outil mathématique commode pour implémenter le principe d'exclusion de Pauli, mais son utilisation n'est pas obligatoire. En bref, le principe de Pauli est un principe supplémentaire qui nous dit, parmi l'ensemble des fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger (dépendant uniquement des positions spatiales des électrons), quelles sont celles qui sont physiquement acceptables pour des fermions (ici, électrons). Dans un formalisme avec spin, les fonctions acceptables sont celles qui sont antisymétriques dans l'échange de deux électrons quelconques (échange des positions d'espace et de spin). Les électrons sont donc tous indiscernables entre eux. Dans un formalisme sans variable de spin, on sépare arbitrairement l'ensemble des électrons en deux types d'électrons : les électrons α ou β (\uparrow ou \downarrow , noir ou blanc, etc.). Les fonctions d'onde avec des variables purement spatiales acceptables pour des fermions sont celles qui sont antisymétriques sous l'échange de deux électrons du même type (on échange uniquement les positions spatiales). Les électrons ne sont donc indiscernables que lorsqu'ils appartiennent au même type, en particulier il n'y a pas de contrainte particulière entre électrons de type différent. Finalement, notons que chaque fonction d'onde fermionique pourra être classée dans le formalisme sans spin par le nombre d'électrons α et β choisi (chaque choix correspond à un état de spin total dans le formalisme habituel avec spin). Dans la suite pour simplifier l'exposé on ne considèrera qu'un seul type d'électrons (cas particulier d'un système complètement polarisé de spin maximum pour lequel les fonctions d'onde acceptables sont complètement antisymétriques dans l'échange des positions spatiales de deux électrons quelconques). La généralisation de ce qui est présenté au cas de deux types d'électrons ne pose aucune difficulté.

Une fonction d'onde bosonique est symétrique par rapport à l'échange de deux particules, alors qu'une fonction d'onde fermionique est antisymétrique par rapport à ce même échange de particules. On parle de symétrie d'échange.

$$\psi^B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \underline{\mathbf{r}}_i, \dots, \underline{\mathbf{r}}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi^B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \underline{\mathbf{r}}_j, \dots, \underline{\mathbf{r}}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\psi^F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \underline{\mathbf{r}}_i, \dots, \underline{\mathbf{r}}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\psi^F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \underline{\mathbf{r}}_j, \dots, \underline{\mathbf{r}}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Cette différence de propriété de symétrie par rapport à l'échange de particules a une conséquence sur la structure de l'état fondamental d'un système fermionique

ou bosonique : la fonction d'onde de l'état fondamental bosonique ne change pas de signe (on dit qu'elle n'a pas de signe), alors que celle d'un état fermionique peut changer de signe en fonction des régions de l'espace des configurations. Les hypersurfaces (en $3N - 1$ dimensions pour les fermions) où s'annulent une fonction d'onde sont appelées « hypersurfaces nodales » ou encore nœuds d'une fonction d'onde.

De manière générale un hamiltonien à N particules (avec ou sans interactions) possède un spectre qu'on peut diviser en deux parties : son spectre bosonique composé de toutes les fonctions propres symétriques par rapport à l'échange de deux particules, et le spectre fermionique composé de toutes les fonctions propres antisymétriques par rapport à l'échange de deux particules. Formellement, on peut écrire la décomposition spectrale de l'hamiltonien sous la forme suivante :

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} E_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \sum_{n=0}^{\infty} E_n^B |\psi_n^B\rangle \langle \psi_n^B| + \sum_{n=0}^{\infty} E_n^F |\psi_n^F\rangle \langle \psi_n^F| = H^B + H^F$$

avec :

$$\psi_n^B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \underline{\mathbf{r}_i}, \dots, \underline{\mathbf{r}_j}, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_n^B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \underline{\mathbf{r}_j}, \dots, \underline{\mathbf{r}_i}, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\psi_n^F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \underline{\mathbf{r}_i}, \dots, \underline{\mathbf{r}_j}, \dots, \mathbf{r}_N) = -\psi_n^F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \underline{\mathbf{r}_j}, \dots, \underline{\mathbf{r}_i}, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Si on cherche à obtenir l'état fondamental d'un hamiltonien à N particules, il faut aussi savoir à quelle partie du spectre on s'intéresse. Dans le cas de la chimie quantique, la partie bosonique n'est pas physique et on se concentre sur la partie fermionique. Il est important de noter que de manière générale l'état bosonique fondamental est toujours plus bas en énergie que l'état fermionique fondamental.

$$E_0^B < E_0^F \quad \forall H$$

Une manière intuitive de comprendre cette relation est de remarquer que le principe d'exclusion de Pauli peut être vu comme une contrainte supplémentaire dans la minimisation de l'énergie d'une fonction d'onde, contrainte qui est relâchée dans le cas des fonctions d'onde bosoniques, donnant donc lieu à une énergie plus basse pour l'état fondamental bosonique. Une autre manière de s'en convaincre (mais qui est très liée à la précédente) consiste à remarquer qu'une fonction qui change de signe aura forcément des composantes oscillantes donnant lieu à une plus forte contribution de l'énergie cinétique liée au laplacien, ce qui pénalise énergétiquement les fonctions d'onde fermioniques. Il est donc important (et aussi amusant) de se rendre compte que lorsqu'on fait un calcul de chimie quantique, il existe toujours une solution plus basse en énergie où les électrons n'ont pas de répulsion liée à l'échange.

Pour fixer les notations, on appellera \mathcal{B} l'espace des fonctions à $3N$ variables symétriques par rapport à l'échange des variables correspondant à deux particules, et \mathcal{F} l'espace des fonctions d'onde à $3N$ variables antisymétriques par rapport à l'échange des variables correspondant à deux particules. Formellement on peut écrire :

$$\mathcal{B} = \text{Ensemble des } f^B(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) \text{ telles que}$$

$$f^B(\mathbf{r}_1, \dots, \underline{\mathbf{r}_i}, \dots, \underline{\mathbf{r}_j}, \dots, \mathbf{r}_N) = f^B(\mathbf{r}_1, \dots, \underline{\mathbf{r}_j}, \dots, \underline{\mathbf{r}_i}, \dots, \mathbf{r}_N)$$

pour toute paire i, j .

\mathcal{F} = Ensemble des $f^F(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)$ telles que

$$f^F(\mathbf{r}_1, \dots, \underline{\mathbf{r}_i}, \dots, \underline{\mathbf{r}_j}, \dots, \mathbf{r}_N) = -f^F(\mathbf{r}_1, \dots, \underline{\mathbf{r}_j}, \dots, \underline{\mathbf{r}_i}, \dots, \mathbf{r}_N)$$

pour toute paire i, j .

Ces espaces sont orthogonaux au sens où le produit scalaire d'une fonction f^B avec une fonction f^F est nécessairement nul. Si on se donne une base complète de fonctions à une particule $\phi_i(\mathbf{r})$, l'ensemble de tous les produits possibles de N fonctions $\phi_i(\mathbf{r})$ est une base complète pour les fonctions à N particules (ou à $3N$ variables), telles que les f^B ou les f^F . Pour ce qui est des fonctions bosoniques f^B , la symétrie par rapport à l'échange de deux particules s'écrit en termes d'objets mathématiques appelés permanents. Pour ce qui est des fonctions fermioniques f^F , pour respecter l'antisymétrie en utilisant cette base de fonctions à une particule, il faut utiliser les structures de déterminants de Slater qui vérifient l'antisymétrie d'échange. La différence principale entre permanent et déterminant de Slater est que dans le calcul d'un déterminant, la signature de la permutation est de signe ± 1 , alors que dans un permanent elle est toujours de $+1$. Cette différence fait qu'un déterminant de Slater composé de N fonctions à 1 corps est une combinaison linéaire signée de N produits de fonctions à 1 corps, alors que dans le cas d'un permanent la combinaison linéaire a toujours le même signe.

Les deux espaces \mathcal{F} et \mathcal{B} sont orthogonaux aussi par action de H , c'est à dire que si on considère une fonction d'onde appartenant à un des sous-espaces \mathcal{F} ou \mathcal{B} , alors l'action de l'opérateur hamiltonien sur cette fonction engendrera une autre fonction qui gardera les mêmes propriétés de symétrie d'échange que la fonction de départ, c'est à dire qui restera dans le même espace \mathcal{F} ou \mathcal{B} .

$$g(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) \in \mathcal{A} \text{ avec } \mathcal{A} = \mathcal{F} \text{ ou } \mathcal{B}$$

$$\Rightarrow Hg = \tilde{g} \text{ avec } \tilde{g} \in \mathcal{A}$$

On dit que H préserve la propriété de symétrie d'échange, ou encore que les espaces \mathcal{F} et \mathcal{B} sont stables par application de H . Cette propriété aura une importance cruciale comme nous le verrons un peu plus tard.

Là où l'on revient à la méthode de projection

Après cette digression sur les propriétés formelles des fonctions d'onde fermioniques et bosoniques, intéressons nous maintenant à ce que cela implique lors de l'utilisation de la formule de Feynman-Kac.

Comme nous l'avons vu la formule de Feynman-Kac permet d'extraire exactement le vecteur propre fondamental d'un hamiltonien H donné. La question qui se pose est la suivante : de quel état fondamental s'agit-il ? La méthode de projection via l'opérateur e^{-tH} extrait le vecteur propre d'énergie la plus basse qui a un recouvrement non nul avec la fonction d'essai sur lequel va s'appliquer l'opérateur de projection. Tant que le système ne contient qu'une particule, aucune ambiguïté n'est possible sur la nature de cet état fondamental, cet état est acceptable

physiquement (par exemple le fondamental positif de l'atome d'hydrogène). A deux particules et plus le vecteur propre de plus basse énergie est nécessairement un état *bosonique*. Pour deux particules exactement, cet état peut encore être physiquement acceptable si les deux particules sont de spins différents (α et β), c'est le cas du fondamental positif singulet de l'atome d'hélium. Pour plus de deux particules, l'état bosonique n'est plus physiquement acceptable.

Considérons une fonction d'essai $|\psi_T\rangle$ pour un hamiltonien à N particules. Choisissons-la telle qu'elle soit, soit antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules, soit symétrique. Elle appartient donc soit à \mathcal{F} ou à \mathcal{B} .

$$\psi_T(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) \in \mathcal{A} \text{ avec } \mathcal{A} = \mathcal{F} \text{ ou } \mathcal{A} = \mathcal{B}$$

Sauf accident, cette fonction d'essai possède un recouvrement non nul avec le vecteur propre fondamental de l'espace \mathcal{A} auquel elle appartient.

$$\langle \psi_0^{\mathcal{A}} | \psi_T \rangle \neq 0$$

Comme l'opérateur de projection peut être vu comme une succession d'applications de l'opérateur H et que cet opérateur a la propriété de préserver la symétrie d'échange, alors la fonction d'onde engendrée suite à l'application de l'opérateur d'évolution a les mêmes propriétés de symétrie d'échange que $|\psi_T\rangle$. On en déduit donc que la méthode de projection permet d'extraire l'état fondamental de l'hamiltonien qui a la même symétrie d'échange que la fonction d'essai. De fait, la méthode de Feynman-Kac permet donc d'extraire le vecteur propre de plus basse énergie d'un hamiltonien donné qui a la même symétrie que la fonction d'essai.

Résumons ce que nous avons obtenu :

Si on applique la formule de Feynman-Kac à une fonction d'essai quelconque possédant la propriété d'antisymétrie d'échange de deux particules, on extrait nécessairement le vecteur propre fondamental fermionique et aussi son énergie exacte. D'un point de vue théorique, on vient donc de définir une méthode exacte de résolution de l'équation de Schrödinger pour l'état fondamental (fermionique) d'un ensemble quelconque d'électrons.

Ce résultat est théoriquement exact mais en pratique n'est pas exploitable pour des systèmes réels. Nous allons expliciter ce point crucial dans la section suivante.

Où l'inutilisabilité de la formule de Feynman-Kac sous sa forme naïve est dévoilée

La difficulté fondamentale qui rend inutilisable en pratique l'algorithme théorique présenté précédemment trouve son origine dans la trop grande importance des fluctuations statistiques sur les moyennes calculées avec un nombre grand mais fini de chemins browniens. Évidemment, en théorie pour un nombre infini de ces chemins on obtient la solution exacte (fluctuations statistiques nulles) mais en pratique avec les puissances de calcul qu'on possède, les fluctuations restent pathologiquement trop grandes pour exploiter les résultats. Il faut distinguer deux sources d'erreurs lors d'un calcul réel basée sur la formule fondamentale, Eq.2.23 :

1. Les fluctuations provenant des variations de la fonctionnelle du potentiel, $e^{-\int_0^t ds V(X(s))}$

2. Les fluctuations provenant des variations du signe de la fonction Ψ_T fermionique.

Concernant le point 1 il s'agit d'une difficulté commune à toute méthode d'échantillonnage de type Monte Carlo, quelque soit la méthode utilisée. Un échantillonnage dans un espace de très grande dimension (ici $d = 3N \times M$) ne peut converger en des temps de simulation raisonnables uniquement si l'échantillonnage est fait de manière "intelligente", c'est à dire que seules les régions qui comptent pour l'intégrande sont visitées prioritairement (échantillonnage selon l'importance, importance sampling). Ici, ce n'est pas le cas du tout puisque les chemins browniens visitent de manière uniforme l'ensemble de l'espace et que le potentiel V varie de manière brutale d'une région à l'autre. En pratique, faire converger la moyenne de la fonctionnelle du potentiel est illusoire.

Concernant le point 2 il s'agit là d'un problème fondamental lié aux fluctuations pathologiques du signe de la fonction d'onde Ψ_T . Ce problème peut être brièvement résumé de la façon suivante. Décomposons la fonction d'essai Ψ_T en sa partie positive et négative

$$\Psi_T = \Psi_T^+ - \Psi_T^-$$

où $\Psi_T^+ = \frac{1}{2}(|\Psi_T| + \Psi_T)$ et $\Psi_T^- = \frac{1}{2}(|\Psi_T| - \Psi_T)$. Les fonctions $\Psi_T^{+/-}$ étant positives, elles ont toutes les deux un recouvrement non nul avec le fondamental bosonique non physique. Lors de l'étape de projection par l'opérateur e^{-tH} chacune de ses parties prise séparément convergera vers le fondamental bosonique. En revanche, leur différence qui n'est rien d'autre que la fonction Ψ_T fermionique convergera vers l'état fondamental fermionique. D'un point de vue théorique, il n'y a aucun problème. D'un point de vue pratique, il faut noter que les fonctions $e^{-tH}|\Psi_T^+\rangle$ et $e^{-tH}|\Psi_T^-\rangle$ vont devenir exponentiellement grandes avec un facteur $e^{|E_0^B - E_0^F|t}$ devant $e^{-tH}|\Psi_T\rangle$ qui est la différence des deux. Maintenant, comme la variance de la différence est la somme des variances de chacun des termes, la variance va elle aussi devenir exponentiellement grande par rapport à la moyenne fermionique. Ce problème fondamental en QMC est connu sous le nom du "problème du signe". Comme il ne s'agit pas d'un aspect central du présent travail, nous nous limiterons à cette brève présentation. Ce qu'il faut retenir c'est qu'actuellement il n'existe pas de méthode exacte pour s'affranchir en pratique de ce problème. L'approximation dite des nœuds fixés introduite dans ce qui suit résoudra ce problème mais au prix de l'introduction d'une erreur.

Dans la section suivante, nous généralisons la formule de Feynman-Kac usuelle en introduisant le concept d'importance sampling. Comme nous allons le voir, cela va permettre de donner une solution pratique efficace au problème 1 et une solution approchée au problème 2.

Introduction de l'échantillonnage selon l'importance

Quand on se donne une fonction d'essai $|\psi_T\rangle$, on peut toujours définir un hamiltonien H_T tel que par construction $|\psi_T\rangle$ en soit le vecteur propre fondamental :

$$H_T\psi_T(x) = E_T\psi_T(x)$$

$$H_T = \hat{T} - T_{\psi_T}(\hat{X}) + E_T$$

avec :

$$T_{\psi_T}(x) = \frac{T\psi_T(x)}{\psi_T(x)} = -\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \psi_T(x)}{\psi_T(x)}$$

Ici E_T est une énergie de référence arbitraire (les valeurs moyennes n'en dépendront pas). En effet, si on applique H_T à $\psi_T(x)$ il vient

$$\begin{aligned} H_T \psi_T(x) &= \hat{T} \psi_T(x) - \frac{\hat{T} \psi_T(x)}{\psi_T(x)} \psi_T(x) + E_T \psi_T(x) \\ &= E_T \psi_T(x) \end{aligned}$$

On peut alors décomposer l'hamiltonien en faisant apparaître l'opérateur H_T comme hamiltonien de référence et $H - H_T$ comme un potentiel résiduel noté W

$$H = H_T + W$$

avec

$$W \equiv H - H_T$$

Explicitons l'opérateur W . Notons que l'opérateur cinétique commun à H et H_T disparaît et que l'opérateur est donc une simple fonction de la position.

$$\begin{aligned} W &= V(x) + T_{\psi_T} - E_T \\ &= V(x) + \frac{\hat{T} \psi_T(x)}{\psi_T(x)} - E_T = \frac{H \psi_T(x)}{\psi_T(x)} - E_T \end{aligned}$$

qu'on réécrit sous la forme

$$W = E_L(x) - E_T$$

où on a défini l'énergie locale $E_L(x)$ comme :

$$E_L(x) = \frac{H \psi_T(x)}{\psi_T(x)} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta \psi_T}{\psi_T} + V(x)$$

L'énergie locale est une quantité centrale dans toutes les méthodes Monte Carlo quantique.

La quantité clé de la formule de Feynman-Kac est le propagateur de l'hamiltonien à temps courts, réécrivons le en faisant apparaître H_T :

$$\langle x' | e^{-\tau H} | x \rangle = \langle x' | e^{-\tau[H_T + (H - H_T)]} | x \rangle = \langle x' | e^{-\tau H_T} e^{-\tau(H - H_T)} | x \rangle + O(\tau^2)$$

Nous avons vu que l'opérateur W est diagonal sur la base des vecteurs propres de $|x\rangle$, $e^{-\tau W}$ l'est aussi. On peut alors écrire

$$\langle x' | e^{-\tau H} | x \rangle = \langle x' | e^{-\tau H_T} | x \rangle e^{-\tau(E_L(x) - E_T)} + O(\tau^2)$$

Cette équation est l'équivalent de l'équation 2.18. Notons que dans le cas particulier où $\Psi_T = \text{constante}$, on retrouve bien cette dernière équation.

Dans le cas de la formule de Feynman-Kac (FK) discutée plus haut ($H_T = T$) le terme

$$\langle x' | e^{-\tau T} | x \rangle$$

avait été interprété comme la probabilité de transition d'un mouvement brownien libre. Nous allons voir maintenant qu'il est possible d'associer un mouvement brownien "guidé" (par Ψ_T) au propagateur $\langle x' | e^{-\tau H_T} | x \rangle$. Pour cela, nous avons tout d'abord besoin de quelques notions de bases relatives aux équations de Fokker-Planck (FP).

On appelle équation de Fokker-Planck une équation aux dérivées partielles de la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, x', t) = Lf(x, x', t)$$

où L est l'opérateur de Fokker-Planck

$$L \cdot = D \Delta_x \cdot + \nabla_x [b(x) \cdot]$$

avec

$$f(x, x', t = 0) = \delta(x - x').$$

Dans cette expression D est une constante réelle positive appelée *constante de diffusion* et $b(x)$ un vecteur appelé *vecteur de dérive* (drift vector, en anglais). Notez que dans l'expression précédente nous avons signalé que l'opérateur laplacien et gradient agissent sur la variable x et non sur x' . L'opérateur de FP présenté ici est ce qu'on appelle l'opérateur de FP *forward*. Il existe un opérateur de FP dual dit *backward* qui agirait sur la variable x' et qui prend une forme différente, nous n'entrerons pas dans ces considérations dans ce travail. On peut montrer facilement que pendant l'évolution temporelle la positivité et la norme égale à 1 de la distribution de Dirac initiale sont conservées. On a donc à tout temps

$$p(x, x', t) \geq 0 \quad \forall t$$

et

$$\int dx p(x, x', t) = 1 \quad \forall t$$

La solution $p(x, x', t)$ pourra donc s'interpréter comme une densité de probabilité de transition de x' à x . On peut écrire formellement la solution $f(x, x', t)$ en terme d'exponentielle de l'opérateur L :

$$f(x, x', t) = \langle x | e^{\tau L} | x' \rangle$$

On définit la densité stationnaire $\Pi(x)$ comme :

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, x', t) = 0$$

c'est à dire :

$$L\Pi(x) = 0$$

Du point de vue physique, le fait que la densité stationnaire ne dépende plus de x' indique le fait que lors de la diffusion les marcheurs aléatoires ont "oublié" le point de départ x' , c'est à dire que la densité stationnaire est la densité de probabilité vers laquelle tendent à se répartir les marcheurs aléatoires à temps infini.

Maintenant le résultat fondamental est que si on considère l'hamiltonien H_T admettant (par construction) l'état fondamental ψ_T d'énergie E_T , on peut alors montrer que :

$$L_T = \psi_T(x)(E_T - H_T) \frac{1}{\psi_T(x)} \quad (2.24)$$

avec $D = 1/2$ et

$$b(x) = \frac{\nabla \Psi_T(x)}{\Psi_T(x)} \quad (2.25)$$

Notons que la densité stationnaire est donnée par

$$\Pi(x) = \Psi_T^2(x) \quad (2.26)$$

L'opérateur L_T est un opérateur de Fokker-Planck qui est associé à la construction de chemins browniens "driftés" qui convergent en moyenne vers la densité stationnaire $\psi_T^2(x)$.

Réécrivons le propagateur de H_T en utilisant l'opérateur de Fokker-Planck L_T :

$$\langle x | e^{\tau L_T} | x' \rangle = \langle x | e^{\tau \psi_T(\hat{X})(E_T - H_T) \frac{1}{\psi_T(\hat{X})}} | x' \rangle$$

On utilise maintenant la relation :

$$\begin{aligned} e^{uA \frac{1}{u}} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{uA \frac{1}{u}}{n!} \\ &= 1 + uA \frac{1}{u} + \frac{1}{2!} uA \frac{1}{u} uA \frac{1}{u} + \frac{1}{3!} uA \frac{1}{u} uA \frac{1}{u} uA \frac{1}{u} + \dots \\ &= 1 + uA \frac{1}{u} + \frac{1}{2!} uA^2 \frac{1}{u} + \frac{1}{3!} uA^3 \frac{1}{u} + \dots \\ &= u e^{A \frac{1}{u}} \end{aligned}$$

et on obtient

$$\begin{aligned} \langle x | e^{-\tau \psi_T(\hat{X})(H_T - E_T) \frac{1}{\psi_T(\hat{X})}} | x' \rangle &= \langle x | \psi_T(\hat{X}) e^{-\tau(H_T - E_T)} \frac{1}{\psi_T(\hat{X})} | x' \rangle \\ &= \frac{\psi_T(x)}{\psi_T(x')} \langle x | e^{-\tau(H_T - E_T)} | x' \rangle \end{aligned}$$

ou encore

$$\begin{aligned} \langle x | e^{-\tau(H_T - E_T)} | x' \rangle &= \langle x | e^{\tau L_T} | x' \rangle \frac{\psi_T(x')}{\psi_T(x)} \\ \langle x | e^{-\tau(H_T - E_T)} | x' \rangle &= p_T(x', x, \tau) \frac{\psi_T(x')}{\psi_T(x)} \end{aligned} \quad (2.27)$$

On voit donc apparaître la probabilité de transition brownienne driftée $p_T(x', x, \tau)$ de densité stationnaire $\psi_T^2(x)$. Cette probabilité de transition va donc nous permettre de visiter prioritairement les régions importantes, à savoir celles associées à de grandes valeurs de $\psi_T(x)$. Ceci résout la première partie de notre problème 1 qui rendait l'approche FK simple irréaliste, à savoir le fait qu'on réalise maintenant

un échantillonnage "intelligent" de l'espace de configuration. La deuxième partie du problème 1 prenait sa source dans les fluctuations incontrôlées du potentiel V . Maintenant on utilise un potentiel $W = E_L - E_T$ "écrané" avec des fluctuations bien moindres. La propriété importante est que plus la fonction est "proche" de la fonction d'onde exacte inconnue, plus ce potentiel sera peu fluctuant. A la limite de la fonction d'onde exacte, les fluctuations disparaissent complètement (propriété de zéro-variance).

Pour obtenir le propagateur à grands temps, il suffit comme précédemment de factoriser l'opérateur d'évolution en M opérateurs d'évolution à temps courts et d'insérer les relations de résolution de l'identité entre chaque opérateur élémentaire :

$$\langle x | e^{-t(H-E_T)} | x' \rangle = \frac{\psi_T(x')}{\psi_T(x)} \int dx_1 dx_2 \dots dx_i dx_{i+1} \dots dx_M$$

$$\prod_{i=0}^M p_T(x_i, x_{i+1}, \tau) e^{-\tau \sum_{i=1}^M E_L(x_i)} + O(\tau^2)$$

en notant $x_0 = x'$ et $x_M = x$. Soit encore si on fait le même passage à la limite que précédemment :

$$\langle x | e^{-t(H-E_T)} | x' \rangle = \frac{\psi_T(x')}{\psi_T(x)} \langle e^{-\int_0^t ds (E_L[X(s)] - E_T)} \rangle_{p_T(x, x', t)} \quad (2.28)$$

On voit alors apparaître le propagateur à temps longs comme la valeur moyenne de la fonctionnelle $e^{-\int_0^t ds (E_L[X(s)] - E_T)}$ sur tous les chemins aléatoires construits par la probabilité de transition $p_T(x, x', t)$. Cette formule généralise la formule précédente, Eq.2.21.

Abordons maintenant le problème 2 lié à la prise en compte de la nature fermionique de l'état fondamental recherché. Notons que si on recherche l'état fondamental bosonique, la formule précédente ne pose pas de problème particulier. Comme expliqué précédemment, une fonction d'onde fermionique possède la propriété d'antisymétrie par rapport à l'échange de deux particules, ce qui fait que celle-ci n'a pas un signe constant dans l'espace des configurations à $3N$ dimensions. On appelle nœuds d'une fonction d'onde fermionique les hypersurfaces où celle-ci s'annule. Mathématiquement, le problème surgit quand on fait la transformation de similarité, Eq.2.24. Un opérateur est non seulement défini par sa forme fonctionnelle (comment il agit sur une fonction donnée) mais également par les conditions aux limites qui lui sont imposées. Ici quand Ψ_T ne s'annule pas (cas bosonique) la transformation de similarité transpose les conditions aux limites considérées pour H vers l'opérateur L sans les modifier. Dans le cas d'une fonction d'onde fermionique s'annulant, on voit qu'il y a divergence possible dans la transformation. L'effet mathématique est de changer les conditions aux limites. De manière effective, le spectre de L sera celui associé à un hamiltonien H modifié pour lequel l'état fondamental s'annule chaque fois que Ψ_T s'annule. On parle alors d'approximation des nœuds fixés (fixed-node approximation). En concret lors des simulations, cet aspect passe par le vecteur dérive qui diverge aux nœuds de la fonction d'essai, voir Eq. 2.25. Lorsqu'un marcheur s'approche d'un nœud de ψ_T , alors le terme lié au vecteur dérive aura tendance à le pousser vers la direction opposée à celle le rapprochant du nœud, et l'amplitude de ce déplacement va être

de l'ordre de l'inverse de ψ_T qui devient infini lorsqu'on est exactement au nœud. Dit autrement, le terme de dérive agit donc comme un potentiel répulsif. De ce fait, les marcheurs ne peuvent jamais traverser les hypersurfaces nodales (ce sont des barrières infranchissables) et la fonction d'onde exacte extraite par la méthode de projection aura les mêmes nœuds que ψ_T et sera donc une fonction approchée.

Nous concluons cette partie en présentant de manière schématique un algorithme FN-DMC qui réalise les idées précédentes :

1. Définir une population initiale de marcheurs (par exemple, un ensemble de M marcheurs X^i tirés aléatoirement). Si on le souhaite on peut ne prendre qu'un seul marcheur.
2. Ayant choisi un pas de temps petit mais fini τ , faire avancer d'un pas chaque marcheur ($l = 1, 3N$ sont les composantes du vecteur X^i) :

$$X_l^i(t + \tau) = X_l^i(t) + b_l[X^i(t)]\tau + \Delta B_l \quad l = 1, 3N$$

Ici ΔB_l est un déplacement brownien libre élémentaire. La solution de l'équation de diffusion libre étant une gaussienne de variance τ , ce terme est facilement simulé en tirant indépendamment pour chaque composante l du marcheur, un nombre gaussien de moyenne nulle et de variance τ . Pour chaque l on construit alors

$$\Delta B_l = \sqrt{\tau} \eta$$

où les η sont des nombres gaussiens tirés avec la loi normale (moyenne nulle et variance 1).

3. Une fois que la population a avancé d'un pas, on calcule la contribution au poids de Feynman-Kac qu'on factorisera pour obtenir le poids total le long d'une trajectoire

$$e^{-\tau(E_L[X^i(t+\tau)] - E_T)}$$

Revenir en 2. et itérer un grand nombre de fois.

A la fin du processus, la valeur de la fonction d'onde exacte en x pourra être calculée de la manière suivante :

$$\Psi_0(x) = \frac{\sum \Psi_T[X(0)] e^{-\tau \sum_{i=1}^P (E_L[X(i\tau)] - E_T)}}{\sum e^{-\tau (\sum_{i=1}^P (E_L[X(i\tau)] - E_T)}} \quad (2.29)$$

où la somme s'effectue sur toutes les trajectoires browniennes driftées de longueur $t = \tau P$ et finissant en x .

L'énergie peut être calculée quant à elle de la manière suivante :

$$E_0 = \frac{\sum E_L[X(0)] e^{-\tau (\sum_{i=1}^P (E_L[X(i\tau)] - E_T)}}}{\sum e^{-\tau (\sum_{i=1}^P (E_L[X(i\tau)] - E_T)}} \quad (2.30)$$

où la somme s'effectue maintenant sur toutes les trajectoires browniennes driftées de longueur $t = \tau P$ et finissant en un point quelconque.

2.3 Petit tour des différents algorithmes FN-DMC

Dans la littérature il existe un grand nombre de variantes autour de l'algorithme présenté dans la section précédente. Les deux idées clé communes à toutes les approches (sous une forme ou une autre) sont les suivantes :

1. Introduction d'une fonction d'essai Ψ_T . Définition d'un vecteur-dérive $b = \frac{\nabla \Psi_T}{\Psi_T}$, Eq.2.25, dont l'effet est de pousser les configurations (marcheurs) vers les zones de grande probabilité. Introduction de l'énergie locale $E_L = \frac{H\Psi_T}{\Psi_T}$ qui remplace le potentiel nu V .
2. Traitement du poids de Feynman-Kac $e^{-\tau(E_L - E_T)}$ de différentes manières possibles (poids mis dans les intégrandes, processus de mort-naissance pour les marcheurs, reconfiguration de la population, etc.)

Nous allons maintenant faire un tour très rapide de quelques variantes et donner les références.

2.3.1 Pure Diffusion Monte Carlo (PDMC)

C'est essentiellement la méthode basée sur la formule de FK généralisée à un hamiltonien construit à partir de Ψ_T que nous venons de décrire, voir Refs. [60] et [61].

2.3.2 Diffusion Monte Carlo (DMC)

Il s'agit de la méthode probablement la plus utilisée en QMC. Le terme de FK n'est pas mis dans les moyennes comme en Pure Diffusion Monte Carlo (PDMC) mais est pris en compte dans le processus stochastique en introduisant un processus de mort-naissance. Le processus de mort-naissance (ou "branching") consiste, après l'étape de dérive et de diffusion libre, à rajouter une étape supplémentaire où le marcheur est supprimé ou dupliqué un certain nombre de fois proportionnellement au facteur de Feynman-Kac, $e^{-\tau(E_L - E_T)}$. En pratique, on peut par exemple pour chaque marcheur le tuer ($m = 0$) ou le dupliquer m fois avec :

$$m = \lfloor e^{-\tau(E_L - E_T)} + u \rfloor$$

où $\lfloor \dots \rfloor$ désigne la partie entière et u un nombre aléatoire uniforme tiré entre 0 et 1. On peut facilement montrer que la valeur moyenne sur tous les tirages uniformes de l'entier m est égale au poids élémentaire de Feynman-Kac.

Dans le cas de la méthode DMC, il est impératif d'introduire une population de marcheurs puisque le nombre de marcheurs n'est plus constant et, également, un processus de contrôle de population (en effet, rien n'interdit à la population de croître ou de diminuer indéfiniment). Pour tous les détails, le lecteur peut consulter la référence [55] et les références générales citées plus haut.

2.3.3 Reptation Monte Carlo

Dans cette méthode l'intégrale de chemin exprimant le propagateur de l'hamiltonien exact n'est pas calculée en utilisant un processus de diffusion de type Fokker-

Planck, comme cela est fait en PDMC ou en DMC, mais en remarquant que l'intégrale peut être directement calculée comme une intégrale multi-dimensionnelle ordinaire en dimension $d = P \times 3N$ où P est le nombre de pas temporels considéré ($t = P\tau$). On peut alors utiliser un algorithme de type Metropolis où la densité stationnaire à échantillonner est la suivante :

$$\Pi(X^1, \dots, X^M) = \frac{e^{-\tau \sum_{i=1}^M (E_L[X^i] - E_T)}}{\int dX^1 \dots dX^M e^{-\tau \sum_{i=1}^M (E_L[X^i] - E_T)}}$$

où on a noté $X^i = X(i\tau)$ et où on rappelle que $X(i\tau) = (\mathbf{r}_1(i\tau), \dots, \mathbf{r}_N(i\tau))$. Pour plus de détails, se reporter au travail original, Ref.[63]

2.3.4 Stochastic Reconfiguration Monte Carlo (SRMC)

Cette approche peut être vue comme une combinaison des méthodes PDMC et DMC. Comme en DMC, les marcheurs vont être dupliqués ou supprimés mais la différence est que on va conserver le nombre de marcheurs constant en introduisant un processus dit de reconfiguration de population plutôt que de mort-naissance. Notons $w_i = e^{-\tau(E_L(X^i) - E_T)}$ le poids élémentaire de FK associé à chaque marcheur. Partant d'une population de M marcheurs, on la reconfigure pour obtenir une nouvelle population de M marcheurs issus de la population initiale (certains ayant été choisis une ou plusieurs fois, d'autres non). Introduisons les probabilités p_i suivantes

$$p_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^M w_i}$$

le processus de reconfiguration consiste à choisir parmi les M marcheurs M marcheurs tirés avec les probabilités p_i .

Cette approche peut être vue comme une approche DMC où on a tenu compte de la normalisation des w_i sur l'ensemble de la population. En faisant cela un biais est introduit dû aux fluctuations du poids total de la population. Ce biais peut être enlevé en le compensant par un terme de Feynman-Kac qui sera introduit dans les moyennes comme en PDMC

$$e^{-\tau \sum_i (\bar{E}_L - E_T)}$$

où \bar{E}_L est l'énergie locale moyenne sur l'ensemble de la population

$$\bar{E}_L = \frac{1}{M} \sum_i E_L(X^i)$$

Dans le cas où $M = 1$ cette approche redonne exactement la méthode PDMC et dans le cas $M \rightarrow \infty$ on retrouve la méthode DMC (la normalisation ne fluctue plus), il s'agit donc d'une approche visant à prendre le meilleur des deux mondes DMC et PDMC. C'est cette approche que nous avons utilisée dans les applications effectuées lors de ce travail de thèse. Pour plus de détails, se reporter aux références[64, 65, 66].

2.3.5 Green's Function Monte Carlo (GFMC)

L'approche GFMC est historiquement la première approche développée en QMC. Elle a été introduite et développée par Kalos et ses collaborateurs (voir par exemple [67, 68, 69, 70]). Au contraire des approches précédentes, elle est définie non pas avec des propagateurs en temps imaginaire comme présenté jusqu'à maintenant, mais avec des propagateurs définis dans la représentation dite "énergie". Les deux types d'approche sont essentiellement reliées par une transformation de Laplace dans la variable temps.

On a vu que le propagateur en temps imaginaire est donné par :

$$G(x, x', t) = \langle x' | e^{-t(H-E)} | x \rangle$$

le propagateur en énergie est quant à lui défini comme

$$G(x, x', E) = \left\langle x' \left| \frac{1}{H - E} \right| x \right\rangle$$

On peut montrer qu'il y a en fait une équivalence entre les deux formalismes à des détails près. Pour cela on se reportera au papier très général de D. Ceperley, [71].

2.4 Choix de Ψ_T et optimisation des paramètres

Jusqu'à maintenant nous avons introduit la fonction d'essai comme un moyen de rendre plus efficace l'échantillonnage de l'espace de configuration, de diminuer de manière drastique les fluctuations statistiques des simulations et d'imposer les contraintes du principe de Pauli au travers de l'approximation des nœuds fixés. Il est donc clair que la fonction d'essai joue un rôle fondamental dans les simulations QMC et qu'il est important de la choisir la plus proche possible de la fonction d'onde exacte inconnue. Plus elle sera proche de celle-ci, plus les simulations seront efficaces (erreur statistique plus petite pour une quantité de calcul donnée) et plus l'erreur systématique associée aux nœuds sera petite.

La démarche naturelle pour réaliser cet objectif est d'utiliser des fonctions d'onde d'essai ayant une forme fonctionnelle la plus "physique" possible. Dans un deuxième temps il est intéressant d'optimiser les paramètres apparaissant dans la fonction d'onde. Cette dernière étape d'optimisation est généralement effectuée en minimisant l'énergie moyenne ou les fluctuations de l'énergie moyenne calculée par QMC. L'énergie moyenne obtenue avec Ψ_T est calculée en moyennant l'énergie locale sur la densité stationnaire du processus de Fokker-Planck, $\Pi = \Psi_T^2$

$$\bar{E} = \frac{\langle \Psi_T | H | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle}$$

$$\bar{E} \sim \frac{1}{K} \sum_{i=1}^K E_L(X^i)$$

pour K assez grand, l'énergie moyenne exacte étant obtenue pour K infini. L'amplitude des fluctuations de l'hamiltonien sur Ψ_T peut être mesurée en utilisant la variance σ^2 de la fonction définie comme

$$\sigma^2 = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^K (E_L(X^i) - \bar{E})^2$$

Quand $\sigma = 0$ l'énergie locale est constante et égale à l'énergie exacte.

Le calcul des valeurs moyennes est réalisé en utilisant la méthode Monte Carlo variationnelle (Variational Monte Carlo, VMC) que nous ne détaillerons pas ici mais qui est un simple cas particulier de la méthode DMC où les poids de Feynman-Kac sont pris égaux à 1 (plus de poids global ou de branching pour les trajectoires).

2.4.1 Choix de la fonction d'essai

De nombreux types de fonction d'essai ont été introduits. Dans cette section nous allons d'abord aborder les fonctions d'essai les plus naturelles, à savoir celles utilisées traditionnellement dans les méthodes *ab initio* basées sur la fonction d'onde [*ab initio* Wave Function Theory (WFT)]. Comme on le sait, de manière très générale ces fonctions s'écrivent comme une somme de produits antisymétrisés d'orbitales moléculaires à un corps. Dans un second temps nous décrirons brièvement plusieurs approches qui introduisent explicitement les distances inter-électroniques dans la fonction d'onde. Nous présenterons ensuite la fonction d'onde la plus utilisée en QMC, à savoir la fonction dite Jastrow-Slater. Finalement, nous mentionnerons rapidement un ensemble de fonctions d'onde plus originales exploitées dans la communauté QMC.

Fonctions d'onde des méthodes *ab initio* WFT

Les méthodes de fonctions d'onde usuelles de la chimie quantique (CI, CC, MCSCF, MR-CI, etc ...) sont basées sur l'écriture de la fonction d'onde sous la forme d'un développement sur une base de déterminants de Slater et sur l'optimisation des coefficients et des orbitales moléculaires composant les déterminants à l'aide du principe variationnel ou de schémas perturbatifs. L'idée clé de ces approches permettant des calculs explicites de l'énergie et des propriétés est que les éléments de matrice de l'hamiltonien sur la base des déterminants de Slater ne font intervenir qu'au plus des intégrales à deux corps (donc en dimension 6) qui peuvent être calculées analytiquement ou numériquement. Les intégrales biélectroniques font intervenir un produit de quatre fonctions à un corps centrées en des points de l'espace (généralement aux noyaux des atomes, mais pas toujours) qui peuvent être tous différents. Si les orbitales moléculaires sont développées sur une base de fonctions élémentaires gaussiennes, ces intégrales sont calculables analytiquement et rapidement pour tous les types de moments angulaires et pour tous les centrages possibles (jusqu'à 4 centres différents). Dans le cas où on exprime les orbitales sur une base de fonctions de Slater (Slater-Type Orbitals (STO)), seules les intégrales faisant intervenir des produits de fonctions centrées au plus sur trois points différents de l'espace sont calculables analytiquement. Pour 4 centres, des intégrales oscillantes délicates à calculer apparaissent et les temps de calculs deviennent beaucoup trop longs, ce qui limite les calculs de fonctions d'onde en Slater à des petites molécules triatomiques au plus. Les fonctions de type Slater possèdent de meilleures propriétés formelles concernant notamment le comportement de la fonction d'onde quand un électron s'approche d'un noyau (on parle de conditions de cusp "électrons-noyaux") ainsi que lors de sa décroissance à longue distance. Des efforts ont été faits pour développer les orbitales de types Slater sur une base

de fonctions gaussiennes, mais en pratique le prix à payer est trop important. De manière plus générale le choix de la base de fonctions élémentaires à utiliser est un problème pratique important, même avec des fonctions gaussiennes. Un autre point important qui pénalise les méthodes *ab initio* WFT est l'absence de la coordonnée inter-électronique dans la fonction d'onde (et en particulier, la non-imposition de la condition dite du cusp electron-electron). On sait que, de cette absence résulte une lente convergence des valeurs moyennes en fonction du type de bases gaussiennes utilisées (il faut faire intervenir des fonctions élémentaires avec des moments angulaires importants qui alourdissent énormément l'effort numérique). De nombreux efforts ont ainsi été réalisés dans la voie du développement de fonctions d'onde dites explicitement corrélées. On mentionne dans la section suivante les principales approches introduites. Avant cela, il est important de dire quelques mots sur les conditions de cusp dont nous venons de parler.

Conditions de cusp

Cusp "électron-noyau" Lorsqu'un électron de coordonnée \mathbf{r}_i se rapproche d'un noyau de charge Z_k et de position \mathbf{R}_k l'énergie potentielle diverge comme :

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \propto \frac{-Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}$$

Pour compenser cette divergence de valeur négative, l'énergie cinétique de la fonction d'onde doit diverger de la même quantité, mais avec un signe positif. On peut alors montrer qu'une condition nécessaire et suffisante sur la fonction d'onde est que[72]

$$\lim_{\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{R}_k} = \left\langle \frac{\partial \ln(\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N))}{\partial |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \right\rangle = -Z_k$$

où la valeur moyenne $\langle \dots \rangle$ signifie qu'on a intégré sur toutes les directions. On appelle cette condition la condition de cusp nucléaire.

Cusp "électron-électron" Le même type de divergence se produit lorsque deux électrons se rapprochent indéfiniment, le potentiel de répulsion entre ces deux électrons divergeant. L'énergie cinétique doit alors compenser cette divergence. On montre alors que les deux conditions suivantes sont nécessaires et suffisantes suivant le cas :

Si les deux électrons ont des spins différents :

$$\lim_{\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_j} = \left\langle \frac{\partial \ln(\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N))}{\partial |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\rangle = \frac{1}{2}$$

Dans le cas de même spins :

$$\lim_{\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_j} = \left\langle \frac{\partial \ln(\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N))}{\partial |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\rangle = \frac{1}{4}$$

Ces conditions sont appelées conditions de cusp "électron-électron".

Lors d'un calcul Monte Carlo quantique (ici DMC ou VMC), ne pas imposer de telles conditions à la fonction d'onde d'essai peut être problématique. En effet, lors de la simulation des événements où un électron s'approche d'un noyau ou d'un autre électron vont apparaître régulièrement. Dans ce cas, l'énergie locale va devenir très grande et ces événements vont être à l'origine de grandes fluctuations pour les valeurs moyennes. On notera cependant que la situation de répulsion entre électrons est moins problématique puisque dans le cas où cette condition n'est pas imposée l'énergie locale devient grande positive et sa contribution à l'intégrale de chemin est quasiment nulle puisqu'elle est proportionnelle à $e^{-\tau(E_L - E_T)}$. Dans le cas de la divergence du potentiel électron-noyau, la situation est beaucoup plus sérieuse puisque la divergence de l'énergie locale conduit à une contribution très importante due au terme de FK, $e^{-\tau(E_L - E_T)}$.

Fonctions d'onde *ab initio* explicitement corrélées

Hylleraas a été le premier à travailler dans cette direction (1929, Ref.[73]) lorsqu'il réalisa un calcul d'interaction de configurations (CI) pour l'atome d'hélium dans lequel chaque terme était multiplié par la coordonnée inter-électronique. Après les travaux d'Hylleraas, on mentionnera les méthodes dites Explicit Correlated Gaussians dans lesquelles les fonctions de base élémentaires sont des fonctions gaussiennes dépendant explicitement des coordonnées inter-électroniques (voir par exemple Ref. [74]). L'inconvénient lié à cette approche est le nombre de paramètres non-linéaires à optimiser ainsi que les intégrales à n corps à évaluer, ce qui la rend en pratique inutilisable pour des systèmes à plus de 4 électrons. Une alternative a été proposée avec l'approche dite *transcorrelated* de Boys et Handy.[75, 76] Dans celle-ci, la fonction d'onde est écrite sous forme d'un déterminant de Slater multiplié par une fonction positive J (qu'on retrouve aussi en QMC sous le nom de facteur de Jastrow, voir un peu plus loin) contenant des fonctions dépendantes explicitement des coordonnées inter-électroniques, ainsi que les coordonnées à trois corps électron-électron-noyau. Cette méthode développée à la fin des années 60 était confrontée à la difficulté de calculer les éléments de matrice de H . L'approche basée sur l'utilisation de fonctions dites géminales (voir par exemple [77]) est assez similaire à celle des Explicit Correlated Gaussians (ECG). La différence principale est que les fonctions de base ne dépendent maintenant explicitement que des coordonnées inter-électroniques de deux électrons et non pas entre tous les électrons. Ceci a l'avantage de réduire les intégrales à n -corps à des intégrales à au plus 3-corps, qui sont cependant extrêmement coûteuses. Ces méthodes ont été surtout utilisées au niveau des calculs Møller-Plesset au deuxième ordre (MP2) et Coupled Cluster avec Doubles substitutions (CCD), mais n'ont pas pu être appliquées à des systèmes contenant plus de 10 électrons. Une autre idée très proche de la méthode *transcorrelated* est de prendre une fonction explicitement corrélée extrêmement simple de manière à juste satisfaire la condition mathématique du cusp entre électrons. Ces méthodes dites *R12* (étendues aux méthodes *F12*) ont été activement développées dans le cadre des méthodes CC et actuellement on peut réaliser des calculs CCSD(T)-R12 en corrélant jusqu'à 20 électrons.[78, 79, 80, 81]. On notera aussi une approche alternative de Yanai et Shiozaki[82] appelée la *canonical transcorrelated theory* dans laquelle on obtient un hamiltonien habillé (obtenu

par une transformation de similarité) par les effets de corrélation explicites sans avoir à faire de calculs préalables explicitement corrélés. Pour cela, des techniques similaires à celles employées dans la formulation *linked* du CC (développement BCH de l'hamiltonien[62]) sont utilisées avec cette différence que l'hamiltonien est habillé avec des amplitudes liées aux géminales en r_{12} qui sont estimées avec des intégrales biélectroniques. Cette approche est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de travailler avec un hamiltonien tout à fait similaire à celui des méthodes de fonctions d'onde standard (hamiltonien hermitique et quartique dans les opérateurs de création et d'annihilation). Seules les intégrales sont changées au cours d'une étape préliminaire. De fait, une fois les intégrales mono- et biélectroniques habillées par la présence des fonctions explicitement corrélées, toute méthode de fonction d'onde peut être utilisée.

Fonction d'onde Jastrow-Slater

Les fonctions d'onde Jastrow Slater s'écrivent comme le produit d'une fonction de Jastrow et d'une combinaison linéaire de déterminants ou de Configuration State Functions (CSFs) :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = J(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \alpha) \psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

avec

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{I=1}^{N_{\text{CSF}}} c_I C_I(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

où la CSF C_I est une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

$$C_I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_k \gamma_{k,I} D_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

où chaque déterminant de Slater est un produit antisymétrisé d'orbitales moléculaires décomposées sur une base de fonctions à un corps :

$$\phi_l(\mathbf{r}) = \sum_m \lambda_{m,l} \chi_m(\mathbf{r}; \xi_m)$$

où ξ_m est l'exposant de la fonction de base (Slater ou gaussienne). Le facteur de Jastrow est une fonction positive écrite comme l'exponentielle d'une fonction :

$$J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \alpha) = e^{f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \alpha)}$$

Cette fonction, dont l'ensemble des paramètres sont notés α , va introduire des corrélations explicites entre les électrons. Il existe une vraie zoologie de facteurs de Jastrow allant d'une forme minimale à des formes très élaborées contenant un grand nombre de paramètres (ceci est à contraster avec les méthodes F12 qui utilisent une forme extrêmement simple pour le pré-facteur corrélé). Dans la littérature on note l'utilisation de termes qui dépendent des coordonnées électron-électron, électron-noyau, ou encore électron-électron-noyau.

Le rôle du facteur de Jastrow Le premier rôle du facteur de Jastrow est de permettre d'imposer les conditions de cusp de la fonction d'onde. Mais son rôle va au-delà. Il permet également une description de la corrélation électron-électron en fonction de la distance aux noyaux. Il est clair que l'interaction "effective" entre les électrons n'est pas par exemple la même dans la région de cœur ou de valence. Le terme de Jastrow joue donc un rôle physique important dans la construction du trou de Coulomb à moyenne distance. L'idée intéressante avec la fonction d'onde de Jastrow-Slater est la possibilité de décrire la corrélation électronique dite statique et les effets à longues distances grâce au développement en déterminants de Slater et la corrélation à plus courte portée dite dynamique grâce au facteur de Jastrow. En fait, on sait qu'il existe un couplage important entre les deux types de corrélation. Il est donc important d'optimiser ensemble les paramètres de la partie déterminantale et de la partie Jastrow. Techniquement cela est en général effectué en réoptimisant les coefficients des déterminants et les orbitales moléculaires sous le champs du Jastrow, puis de réoptimiser le Jastrow et d'itérer le processus. De cette façon, la partie déterminantale est "renormalisée" par la présence du Jastrow, c'est à dire de la corrélation dynamique. Cette étape d'optimisation des paramètres est également importante pour optimiser les nœuds de la fonction d'onde qui sont définis par la partie déterminantale (le Jastrow est positif).

Autres formes de fonction d'onde d'essai

Ici nous mentionnons brièvement quelques autres formes de fonctions d'essai utilisées en QMC. On peut citer l'utilisation de fonctions d'onde de type Jastrow-Slater mais basées sur des formes Valence-Bond, Ref.[83] (pour une meilleure lecture du contenu physique de la fonction d'onde et plus de compacité), la méthode Valence Bond généralisée (GVB) d'Anderson et Goddard,[84] la version "GVB linear scaling" de Fracchia *et al.*[85]. On peut aussi mentionner l'introduction de termes dits multi-Jastrow associés à chaque orbitale moléculaire et non pas globalement à la partie déterminantale[86] et rendant possible la description de la corrélation électronique différemment selon l'orbitale moléculaire occupée par l'électron de référence. On peut aussi citer la forme dit JAGP (Jastrow Antisymmetrized Geminal Product) de Sorella et collaborateurs,[87] ou l'utilisation de termes dit de "backflow" dans la partie déterminantale des fonctions d'onde qui reviennent à modifier les coordonnées d'un électron par une perturbation spatiale dépendante de l'ensemble des autres électrons. Ce concept introduit pour la première fois par Feynman[88, 89] est destiné à reproduire le "remous" de la densité électronique dans le sillage d'un électron se déplaçant dans le fluide électronique (concept hydrodynamique). On peut enfin mentionner l'introduction de Pfaffiens qui sont une généralisation de la notion de déterminants à des formes antisymétrisées de fonctions de paires (généralisation des formes géminales).[90]

2.4.2 Optimisation de la fonction d'onde

Comme on l'a vu, un problème pratique important est celui de l'optimisation des paramètres contenus dans la fonction d'onde : typiquement, les paramètres du

Jastrow, les coefficients des déterminants et les orbitales moléculaires. De nombreux travaux ont été effectués pour rendre cette optimisation la plus efficace possible dans un cadre QMC (par exemple, [91, 92, 93]). Dans la plupart des procédures d'optimisation la quantité minimisée est soit l'énergie totale variationnelle, soit la variance de cette énergie, ou une combinaison des deux. Deux difficultés s'ouvrent à nous. Premièrement, la fonction d'onde d'essai possédant une forme fonctionnelle non triviale, les intégrales multi-dimensionnelles ($d = 3N$) donnant l'énergie moyenne ne sont pas calculables analytiquement. S'agissant d'intégrales de grande dimension les approches Monte Carlo (classiques) basées sur l'algorithme de Metropolis ou une de ses généralisations sont évidemment bien adaptées. On va donc devoir effectuer les calculs des moyennes impliquées dans la fonction à minimiser dans le cadre d'une approche de type VMC. La présence d'un bruit statistique dans les valeurs moyennes et la nécessité de calculer un grand nombre de fois l'énergie vont poser des difficultés pratiques. Un deuxième point concerne le grand nombre de paramètres et le fait que la plupart sont des paramètres non-linéaires (Jastrow, orbitales moléculaires). On sait que cette situation rend les procédures d'optimisation (qu'elles soient stochastiques ou déterministes) particulièrement difficiles.

Dans cette partie nous n'allons pas présenter l'ensemble des méthodes proposées. En revanche, nous présentons la méthode la plus récente et qui est actuellement la plus efficace. Elle a été proposée récemment Umrigar et collaborateurs. [93]

Méthode d'optimisation linéaire

Lorsque que la fonction d'onde est écrite comme une somme de déterminants la façon la plus efficace d'optimiser les paramètres linéaires que sont les coefficients des déterminants (ou CSFs), est de diagonaliser la matrice hamiltonienne sur la base des déterminants. Quand il n'y a pas de terme de Jastrow, les éléments de matrice de H peuvent en général être calculés analytiquement (sur une base de gaussiennes) et le problème de l'optimisation se réduit à un problème purement déterministe de diagonalisation de matrice. Si maintenant un terme de Jastrow est ajouté, l'étape d'évaluation des éléments de matrice doit être effectuée par une méthode Monte Carlo de type VMC. Les quantités à calculer sont

$$\tilde{H}_{ij} = \langle D_j | \tilde{H} | D_i \rangle = \langle D_j | J H J | D_i \rangle$$

$$\tilde{S}_{ij} = \langle D_j | J | D_i \rangle$$

et il faut résoudre le problème aux valeurs propres en base non-orthonormale :

$$\tilde{H}|\psi\rangle = E\tilde{S}|\psi\rangle$$

Les éléments de matrices peuvent être calculés en VMC en utilisant la probabilité associée à la fonction d'essai ψ_T :

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{ij} &= \int d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N J D_i H [J D_j] \\ &= \int d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N \psi_T^2 \frac{J D_i [H J D_j]}{\psi_T^2} \end{aligned}$$

c'est à dire sous forme de valeur moyenne Monte Carlo

$$\tilde{H}_{ij} = \left\langle \frac{JD_i [HJD_j]}{\psi_T^2} \right\rangle_{\psi_T^2}$$

En pratique, cette approche est peu réaliste[94] à cause de l'impact du bruit statistique sur les éléments de matrice \tilde{H}_{ij} qui décroît très lentement en fonction du nombre de pas Monte Carlo. Ce bruit peut être diminué en utilisant une idée de Nightingale et Melik-Alaverdian[95] qui consiste à reformuler l'équation aux valeurs propres en passant par une matrice non- symétrique (uniquement à nombre de pas Monte Carlo fini), mais dont le calcul des éléments est beaucoup plus favorable numériquement car s'appuyant sur une propriété de zéro-variance. Avec cette reformulation on peut alors minimiser l'énergie de la fonction d'onde par rapport aux coefficients des CSF sous la présence du Jastrow.[92]

Abordons maintenant le problème plus délicat de l'optimisation des paramètres non-linéaires des orbitales moléculaires ou des paramètres du Jastrow. Différentes méthodes ont été développées dont celle de l'Energy Fluctuation Potential (EFP) qui a permis d'optimiser les orbitales et les coefficients des CSFs [96]. Nous présentons ici la méthode proposée plus récemment par Umrigar et collaborateurs.[93]

Méthode de Newton L'énergie variationnelle associée à une fonction d'onde peut être développée à l'ordre 2 par rapport à ses paramètres \mathbf{p} autour d'une valeur \mathbf{p}_0 :

$$E^{[2]}(\mathbf{p}) = E(\mathbf{p}_0) + \sum_{i=1, N_p} g_i \Delta p_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, N_p} h_{ij} \Delta p_i \Delta p_j$$

avec :

$$g_i = \left(\frac{\partial E(\mathbf{p})}{\partial p_i} \right) \Big|_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0}$$

et

$$h_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E(\mathbf{p})}{\partial p_i \partial p_j} \right) \Big|_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0}$$

Les paramètres sont optimaux lorsque la dérivée de l'énergie par rapport à tous les p_i est nulle :

$$\begin{aligned} \frac{\partial E^{[2]}(\mathbf{p})}{\partial \Delta p_i} &= 0 \\ \Rightarrow g_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1, N_p} h_{ij} \Delta p_j &= 0 \end{aligned}$$

qui peut se réécrire sous forme matricielle comme

$$\Delta \mathbf{p} = -\mathbf{h}^{-1} \mathbf{g} \quad (2.31)$$

où la matrice \mathbf{h} est la matrice hessienne de l'énergie et le vecteur \mathbf{g} le vecteur des gradients de l'énergie. Dans la pratique, on commence avec un jeu de paramètres \mathbf{p}_0 puis on construit \mathbf{h} et \mathbf{g} . On applique ensuite l'équation (2.31) pour trouver la correction $\Delta \mathbf{p}$ aux paramètres courants et on itère jusqu'à convergence. On note ici qu'on a besoin d'échantillonner non seulement les gradients mais aussi

la matrice hessienne dont la dimension croît avec le carré de paramètres, ce qui est en pratique peu favorable lorsque le nombre de paramètres augmente puisque ces éléments doivent être calculés à chaque itération du processus d'optimisation. Une avancée considérable a été réalisée par Umrigar et collaborateurs en 2007[93] lorsqu'ils ont proposé une méthode dite "linéaire" pour optimiser les paramètres non-linéaires de la fonction d'onde.

Méthode d'optimisation linéaire Cette méthode généralise l'équation aux valeurs propres décrite précédemment pour l'optimisation des paramètres linéaires (d'où son appellation "linéaire"). Un des avantages de cette méthode est qu'elle s'affranchit du calcul de la matrice hessienne, réduisant considérablement le nombre d'éléments de matrices à calculer en VMC. De plus, sa vitesse de convergence est sensiblement la même que celle de la méthode de Newton. Dans la méthode d'optimisation linéaire, on développe au premier ordre la fonction d'onde en chacun des paramètres. On définit d'abord la fonction d'onde normalisée comme :

$$|\bar{\psi}\rangle = \frac{|\psi(\mathbf{p})\rangle}{\sqrt{\langle\psi(\mathbf{p})|\psi(\mathbf{p})\rangle}}$$

ainsi que ces dérivées premières par rapport aux paramètres p_i :

$$|\psi_i\rangle = \left(\frac{\partial|\psi\rangle}{\partial p_i} \right) \Big|_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0}$$

Considérons une fonction avec un jeu de paramètres notés \mathbf{p}_0 , définissant la fonction de référence :

$$|\psi_0\rangle = |\psi(\mathbf{p} = \mathbf{p}_0)\rangle$$

qu'on supposera normalisée à 1. La fonction d'onde dite linéarisée est définie comme suit :

$$|\bar{\psi}_{\text{lin}}\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_{i=1, N_p} \Delta p_i |\bar{\psi}_i\rangle$$

où les fonctions $|\bar{\psi}_i\rangle$ sont définies comme suit :

$$|\bar{\psi}_i\rangle = \left(\frac{\partial|\bar{\psi}(\mathbf{p})\rangle}{\partial p_i} \right) \Big|_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0}$$

qui d'après la définition de $|\bar{\psi}\rangle$ donne :

$$\begin{aligned} |\bar{\psi}_i\rangle &= \left(\frac{\partial|\psi(\mathbf{p})\rangle}{\partial p_i} \right) \Big|_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0} \frac{1}{\sqrt{\langle\psi(\mathbf{p} = \mathbf{p}_0)|\psi(\mathbf{p} = \mathbf{p}_0)\rangle}} \\ &\quad - \frac{\langle \frac{\partial}{\partial p_i} \psi(\mathbf{p}) |_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0} | \psi(\mathbf{p} = \mathbf{p}_0) \rangle}{\langle \psi(\mathbf{p} = \mathbf{p}_0) | \psi(\mathbf{p} = \mathbf{p}_0) \rangle^{3/2}} |\psi(\mathbf{p} = \mathbf{p}_0)\rangle \end{aligned}$$

qui donne donc, via l'évaluation en $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0$ et la normalisation de $|\psi_0\rangle$, les fonctions suivantes :

$$|\bar{\psi}_i\rangle = \left(\frac{\partial|\psi(\mathbf{p})\rangle}{\partial p_i} \right) \Big|_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0} - S_{0i} |\psi_0\rangle$$

où l'on a défini S_{0i} comme :

$$S_{0i} = \langle \psi_i | \psi_0 \rangle$$

On voit donc que les fonctions $|\bar{\psi}_i\rangle$ sont orthogonales à la fonction d'onde $|\psi_0\rangle$ à l'itération courante, et on exprime la nouvelle fonction d'onde en $|\bar{\psi}_{\text{lin}}\rangle$ via ces fonctions orthogonales à $|\psi_0\rangle$. On souhaite alors minimiser l'énergie variationnelle de la fonction d'onde $|\bar{\psi}_{\text{lin}}\rangle$ par rapport à tous les paramètres \mathbf{p} :

$$E_{\text{lin}}(\mathbf{p}) = \frac{\langle \bar{\psi}_{\text{lin}}(\mathbf{p}) | H | \bar{\psi}_{\text{lin}}(\mathbf{p}) \rangle}{\langle \bar{\psi}_{\text{lin}}(\mathbf{p}) | \bar{\psi}_{\text{lin}}(\mathbf{p}) \rangle}$$

Comme la fonction $|\bar{\psi}_{\text{lin}}\rangle$ est par construction paramétrée de manière linéaire par rapport aux $|\bar{\psi}_i\rangle$, minimiser l'énergie variationnelle de cette fonction revient à diagonaliser l'hamiltonien dans la base des $|\bar{\psi}_i\rangle$ et de $|\psi_0\rangle$, exactement comme on le ferait pour la minimisation de l'énergie d'une fonction IC par rapport aux paramètres linéaires que sont les coefficients des déterminants. Cependant, comme les $|\bar{\psi}_i\rangle$ ne sont pas orthonormaux entre eux, il faut alors utiliser la matrice de recouvrement entre les $|\bar{\psi}_i\rangle$, et donc résoudre l'équation aux valeurs propres généralisée :

$$\bar{\mathbf{H}}\Delta\mathbf{p} = E_{\text{lin}}\mathbf{S}\Delta\mathbf{p}$$

avec

$$\bar{\mathbf{H}}_{ij} = \langle \bar{\psi}_i | \mathbf{H} | \bar{\psi}_j \rangle$$

et

$$\mathbf{S}_{ij} = \langle \bar{\psi}_i | \bar{\psi}_j \rangle$$

2.5 Une vision alternative du FN-DMC

2.5.1 Le FN-DMC interprété comme un facteur de Jastrow

J'ai présenté l'approche FN-DMC en me basant sur la formule de Feynman-Kac généralisée (utilisation d'un processus stochastique guidé par la fonction d'essai) et la fixation des nœuds par Ψ_T . Cette approche est mathématiquement bien définie mais elle me semble souffrir d'un manque de lisibilité physique à cause de la difficulté à visualiser la complexité des hypersurfaces nodales des fonctions d'onde à $3N$ variables. On peut résumer la méthode FN-DMC en disant que c'est la solution *exacte* de l'équation de Schrödinger avec les conditions aux limites supplémentaires imposant que l'état fondamental s'annule (en $3N$ dimensions) aux endroits où la fonction d'essai s'annule, mais cette façon de présenter le FN-DMC reste selon moi très mathématique et éloignée des objets mathématiques et physiques que le chimiste quanticien a l'habitude de manipuler.

Je me permets maintenant de proposer une interprétation de la méthode FN-DMC qui s'affranchit de la notion de surfaces nodales et qui la ramène à un problème standard en chimie quantique de minimisation de l'énergie moyenne sur une classe de fonctions d'onde.

Notons $\tilde{\psi}$ une fonction d'onde d'essai pouvant s'écrire sous la forme suivante :

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \mathcal{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi_T(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\text{avec } \mathcal{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) > 0 \quad \forall(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

L'ensemble de ces fonctions ont les mêmes nœuds que Ψ_T

$$\text{Si } \Psi_T(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = 0$$

alors

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = 0$$

La méthode FN-DMC conduit à la solution exacte de l'équation de Schrödinger pour les conditions aux limites qu'on s'est fixé (conditions usuelles à l'infini + annulation aux nœuds de Ψ_T). La fonction $\tilde{\Psi}$ qui a les mêmes conditions aux limites que la solution exacte fixed-node a donc une énergie plus haute :

$$\frac{\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \geq E_{\text{FN}}$$

Ceci est vrai quelque soit la fonction \mathcal{F} choisie donc

$$\min_{\mathcal{F}} \frac{\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \geq E_{\text{FN}}$$

Considérons maintenant la fonction d'onde fixed-node que l'on notera Φ_{FN} . Cette fonction peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\Phi_{\text{FN}} = \frac{\Phi_{\text{FN}}}{\Psi_T} \Psi_T$$

que l'on écrira sous la forme

$$\Phi_{\text{FN}} = \mathcal{F}_0 \Psi_T$$

avec

$$\mathcal{F}_0 = \frac{\Phi_{\text{FN}}}{\Psi_T}$$

Maintenant, comme Φ_{FN} s'annule aux mêmes endroits que Ψ_T par construction de l'algorithme FN-DMC, on en conclut que $\mathcal{F}_0 > 0$, à un signe global près qui ne joue pas de rôle ici. Donc Φ_{FN} appartient à la classe des fonctions $\tilde{\Psi}$ définie au-dessus et donc

$$\min_{\mathcal{F}} \frac{\langle \mathcal{F} \Psi_T | H | \mathcal{F} \Psi_T \rangle}{\langle \mathcal{F} \Psi_T | \mathcal{F} \Psi_T \rangle} = \frac{\langle \mathcal{F}_0 \Psi_T | H | \mathcal{F}_0 \Psi_T \rangle}{\langle \mathcal{F}_0 \Psi_T | \mathcal{F}_0 \Psi_T \rangle} = E_{\text{FN}}$$

On vient donc de montrer que la méthode FN-DMC peut être vue comme une méthode de minimisation de l'énergie moyenne par rapport à toutes les fonctions d'onde écrites sous la forme $\mathcal{F} \Psi_T$. Dit autrement l'algorithme FN-DMC consiste donc à échantillonner *le meilleur facteur de Jastrow possible pour une fonction d'essai donnée*.

2.5.2 Lien avec les méthodes explicitement corrélées

Il existe de nombreuses variantes des méthodes explicitement corrélées, et à mes yeux les deux "écoles" principales sont celles qui se basent sur des calculs purement déterministes [par exemple, la méthode F12-CCSD(T)] et celles qui comportent une partie stochastique (méthodes VMC). Le point commun à ces deux approches est que dans les deux cas une fois choisie la forme de la fonction d'onde (type CC ou Jastrow-Slater), on optimise les paramètres de la fonction d'onde *en présence* du facteur de Jastrow. Dans les méthodes déterministes, la forme du facteur de Jastrow doit être extrêmement simple pour pouvoir calculer les intégrales impliquées. Le rôle du terme F12 est essentiellement mathématique, c'est à dire qu'il est là pour imposer la condition de cusp entre électrons, une condition extrêmement locale. Cependant, on peut se permettre d'avoir un modèle de fonction d'onde assez raffiné comme celui de l'approche CCSD(T) par exemple. Dans les méthodes stochastiques de type VMC, la forme de la fonction d'onde est en général beaucoup plus simple (une combinaison linéaire de déterminants), mais le facteur de Jastrow quant à lui possède beaucoup plus de flexibilité puisque les intégrales sont calculées via un échantillonnage stochastique. La difficulté avec le VMC est alors l'optimisation des paramètres du Jastrow et de la fonction d'onde qui est réalisée dans un contexte bruité, ce qui rend l'étape d'optimisation non-triviale.

L'approche FN-DMC quant à elle est une méthode explicitement corrélée assez différente des deux autres approches puisqu'elle garde fixe les paramètres de la fonction d'essai. Cependant, elle permet d'obtenir le *meilleur* facteur de Jastrow possible sans *a priori* sur sa forme analytique. Ceci en fait à mes yeux une méthode très puissante puisque tous les effets physiques de corrélation électronique qu'on peut mettre sous forme d'un produit sont incorporés dans ce modèle. Ceci explique les énergies totales de très grande qualité obtenues avec l'algorithme FN-DMC. Ce dernier doit donc être vu comme une méthode explicitement corrélée extrêmement puissante qu'on appliquerait *a posteriori* à un modèle de fonction d'onde qu'on lui proposerait. Le fait qu'on ait accès à ce meilleur facteur de Jastrow implique qu'on s'affranchit en partie des effets dus à la base finie avec laquelle on construit la fonction d'essai. C'est donc une méthode que je qualifierais de *post-fonction d'onde* explicitement corrélée. Il est aussi important de noter que lorsque la fonction d'essai est séparable, l'énergie FN-DMC est size consistante et ce peu importe si la fonction d'essais est mono ou multi références. Un des avantages supplémentaires de cette approche est d'être idéalement parallélisable, contrairement aux autres méthodes explicitement corrélées.

Chapitre 3

Fixed-Node Diffusion Monte Carlo avec des fonctions d'onde CIPSI

Sommaire

3.1	Introduction	89
3.2	Premiers tests : l'atome d'oxygène	90
3.2.1	Les bases cc-pVXZ	90
3.2.2	La recherche de la meilleure énergie totale	92
3.3	Les potentiels d'ionisation des atomes : de B à Ar	95
3.3.1	Introduction	95
3.3.2	Protocole de calcul	95
3.3.3	Résultats et analyses	96
3.4	Études des métaux de transition	103
3.5	La courbe d'énergie potentielle de F₂	105
3.5.1	Les calculs FN-DMC à N_{dets} constants	105
3.5.2	Les calculs FN-DMC à E_{PT2} constants	106
3.5.3	Conclusion	109

3.1 Introduction

Dans ce chapitre je présente une partie importante (et excitante) de mon travail de thèse, à savoir l'utilisation de fonctions d'onde de type CIPSI pour les simulations FN-DMC. Dans une première partie, je présente les résultats obtenus sur l'atome d'oxygène qui a constitué le premier test des fonctions d'onde CIPSI comme fonctions d'essai pour le FN-DMC. Ces résultats ont été très encourageants car ils nous ont permis d'obtenir des énergies totales FN-DMC extrêmement bonnes, et ce sans optimisation stochastique. Dans un deuxième temps, je présenterai les résultats obtenus sur les potentiels d'ionisation des atomes de la deuxième et troisième lignes, où ici il s'agissait plus d'étudier le comportement des fonctions d'essai CIPSI quant aux différences d'énergies qui gouvernent la chimie quantique. Cette étude permet d'illustrer la stabilité des fonctions d'essai CIPSI,

et permet à mon sens de valider l'approche. Toujours dans l'optique de tester les différences d'énergies, je présente les résultats obtenus sur la courbe d'énergie potentielle de la molécule F_2 . Je détaille notamment une proposition visant à contrôler la cohérence de la qualité des fonctions CIPSI lorsqu'on se trouve dans des situations chimiques différentes, telles que la géométrie d'équilibre ou la dissociation d'une molécule. Je présenterai aussi quelques résultats concernant les métaux de transition.

3.2 Premiers tests : l'atome d'oxygène

L'atome d'oxygène est un système relativement simple quant à son nombre d'électrons, mais qui présente certains défis en termes de corrélation électronique. D'après la littérature FN-DMC, on remarque que c'est l'atome de la première ligne pour lequel l'énergie de corrélation est la plus difficile à obtenir, ce qui en fait un test intéressant pour toute nouvelle classe de fonctions d'essai en FN-DMC.

Ici je souhaite présenter les résultats clés concernant cet étude, ainsi que des aspects non publiés relatif à cet atome. On trouvera en annexe l'article relatif à cet étude.

3.2.1 Les bases cc-pVXZ

La question clé que nous nous sommes posée est la suivante : les fonctions CIPSI, générées par un processus d'optimisation d'algèbre linéaire purement déterministe, ont-elles de bons nœuds ? Cette question est très légitime puisqu'au vu de la convergence extrêmement rapide des énergies variationnelles des fonctions d'onde CIPSI, on peut espérer que les nœuds de ces fonctions d'onde s'améliorent en fonction de la taille de la fonction CIPSI. Il est important de noter que ce n'est pas parce qu'une fonction d'onde a une meilleure énergie variationnelle qu'elle a de meilleurs nœuds, et dans la littérature on peut trouver de nombreux cas qui illustrent ce fait.

Comme nous avons étudié la convergence de l'énergie variationnelle et perturbative en fonction du nombre de déterminants contenus dans les fonctions d'onde CIPSI, nous avons étudié l'énergie FN-DMC obtenue avec des fonctions CIPSI comme fonctions d'essai. Cette étude a été réalisée en fonction du nombre de déterminants dans l'espace variationnel CIPSI et de la base atomique. Le protocole de ces calculs est extrêmement simple : nous avons réalisé des calculs CIPSI en augmentant le nombre de déterminants contenus dans l'espace variationnel dans les bases considérées (en partant d'orbitales ROHF), et les fonctions d'onde CIPSI ainsi générées ont été données comme fonction d'essai au programme qui réalise les calculs FN-DMC (programme QMC=Chem développé au laboratoire[97, 98]), et ce *sans avoir subi la moindre modification*.

Les résultats de ces calculs sont résumés dans la figure 3.1. Comme on le voit sur la figure, l'énergie FN-DMC diminue systématiquement en fonction du nombre de déterminants présents dans la fonction d'essai CIPSI, et ce de manière relativement régulière. De plus, plus la base est grande, plus l'énergie FN-DMC obtenue à convergence est basse. La convergence de l'énergie FN-DMC en fonction

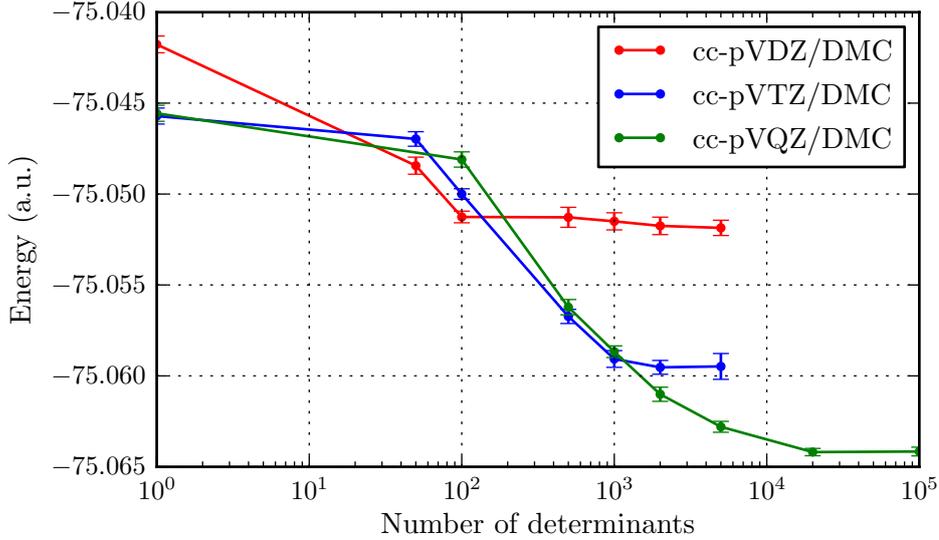


FIGURE 3.1 – Atome d’oxygène : étude de la convergence de l’énergie FN-DMC des fonctions CIPSI en fonction du nombre de déterminants pour les bases VXZ (X=D,T,Q)

du nombre de déterminants et de la base est elle aussi relativement rapide, même si elle est ralentie lorsque la taille de la base augmente. Ce dernier point est assez attendu puisque les espaces FCI des bases cc-pVDZ (VDZ), cc-pVTZ (VTZ) et cc-pVQZ (VQZ) augmentent rapidement et sont respectivement de l’ordre de 10^5 , 10^8 et 10^{10} déterminants. Cependant, si on estime que les énergies FN-DMC ont convergé respectivement à 500, 2000 et 20000 déterminants pour les bases cc-pVXZ (X=D,T,Q), on peut alors en déduire que les fractions des espaces FCI nécessaires pour converger les énergies FN-DMC sont de l’ordre de (respectivement) $5 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-5}$ et $2 \cdot 10^{-6}$, ce qui décroît à mesure qu’on augmente la taille de la base. Il est aussi intéressant de noter que les énergies FN-DMC convergent à peu près au même nombre de déterminants que les énergies variationnelles de fonctions d’onde dans les bases considérées.

D’un point de vue numérique, le temps de calcul nécessaire pour réaliser des calculs FN-DMC avec de nombreux déterminants devrait *a priori* croître linéairement avec le nombre de déterminants. En pratique, ce n’est pas le cas (fort heureusement), et ce pour plusieurs raisons que je vais brièvement résumer ici. En FN-DMC, chacun des N_{dets} déterminants de Slater qui composent la fonction d’onde est calculé comme le produit d’un déterminant de spin α par un déterminant de spin β . L’ordre de grandeur du nombre de déterminants *uniques* α et β croît comme $\sqrt{N_{\text{dets}}}$. En pratique, les déterminants uniques α et β sont d’abord calculés, puis les N_{dets} produits sont réalisés. L’autre point qui réduit considérablement le coût des calculs est l’algorithme utilisé pour calculer les déterminants et les matrices de Slater inverses. Comme les déterminants ne diffèrent entre eux que par des substitutions de colonnes (en fonction des excitations qu’on a généré), on peut utiliser la formule de Sherman-Morrison[99] qui permet de calculer le déterminant et l’inverse d’une matrice comme une actualisation d’un déterminant et d’une matrice inverse précédemment calculés, réduisant significativement le coût de calcul de $\mathcal{O}(N^3)$ à

$\mathcal{O}(N^2)$.

3.2.2 La recherche de la meilleure énergie totale

Puisque nous avons obtenu la certitude que les fonctions d'onde CIPSI pouvaient nous permettre d'améliorer systématiquement les nœuds sans optimisation stochastique, nous avons cherché à voir quelle était la meilleure énergie totale qu'on pouvait obtenir en FN-DMC via les fonctions d'onde CIPSI. Puisque l'énergie FN-DMC obtenue était meilleure à mesure qu'on augmentait la base, nous nous sommes naturellement dirigés vers des bases de gaussiennes conséquentes. En contrepartie, lorsqu'on augmente la base, la convergence est ralentie à cause de l'explosion de l'espace de Hilbert qu'il faut considérer, ce qui implique de faire des calculs FN-DMC avec de très longues expansions en déterminants. Une autre remarque est que lorsqu'on augmente la base en passant par exemple d'une base VDZ à une base VTZ, on ne fait pas qu'augmenter le nombre de fonctions virtuelles nécessaires à la corrélation, mais on augmente aussi le nombre de fonctions atomiques pour construire les orbitales à un corps. Idéalement, on souhaiterait avoir de petites bases en termes d'espace de Hilbert (afin que les calculs CIPSI convergent vite), mais composées de fonctions à un corps de grande qualité. L'idée que j'ai proposée a été de réaliser un calcul CIPSI très poussé en très grande base (aug-cc-pCVQZ, ACVQZ), de prendre les orbitales naturelles de cette fonction d'onde, et de tronquer le nombre d'orbitales virtuelles. L'utilisation d'orbitales naturelles pour tronquer l'espace des orbitales virtuelles a, à mes yeux, deux avantages. Le premier est que les orbitales virtuelles sont optimisées par le processus de diagonalisation de la matrice densité à un corps d'une fonction d'onde très proche du FCI. De plus, les nombres d'occupation des orbitales virtuelles sont beaucoup plus représentatifs de l'importance d'une orbitale virtuelle dans une expansion IC que ne peut l'être un critère énergétique comme les énergies de Fock par exemple. En tronquant les orbitales virtuelles à partir d'orbitales naturelles on s'assure donc qu'on ne garde que les orbitales naturelles les plus importantes pour la corrélation.

Afin d'illustrer cet aspect-là, on a représenté sur la courbe 3.2 la convergence l'énergie FN-DMC obtenue via des fonctions CIPSI générées avec une base VTZ, ACVQZ, et celles obtenues avec des fonctions CIPSI ayant le même nombre d'orbitales (30 orbitales moléculaires) mais dont les orbitales ont été générées à partir d'orbitales naturelles dans la base ACVQZ (qui contient 109 orbitales moléculaires). Les énergies FN-DMC obtenues à partir des orbitales naturelles dans la base AVQZ sont plus basses que celles obtenues pour la base VTZ, et la convergence des énergies FN-DMC en fonction du nombre de déterminants est comparable avec celles de la base VTZ.

Les calculs effectués sur l'atome d'oxygène sont récapitulés dans le tableau 3.1. Cette étude sur l'atome d'oxygène nous aura permis de montrer que les fonctions d'onde CIPSI sont de bonnes fonctions d'essai pour le FN-DMC puisqu'elles permettent de systématiquement améliorer les nœuds et ce *sans optimisation stochastique*, et de plus, elles donnent accès à de très bonnes énergies totales puisque nous avons obtenus la meilleure énergie totale FN-DMC jamais publiée sur l'atome d'oxygène. Par la suite, on va se concentrer sur le comportement des fonctions CIPSI pour les différences d'énergies qui sont les quantités fondamentales de la

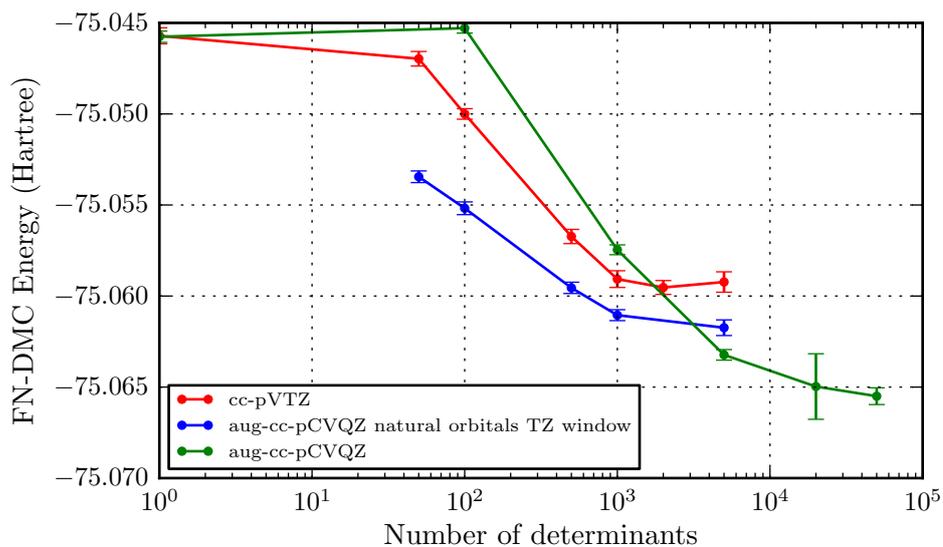


FIGURE 3.2 – Atome d’oxygène : comparaison des énergies FN-DMC obtenues avec des fonctions CIPSI en base VTZ (30 orbitales moléculaire) et celles obtenues dans la base des orbitales naturelles tronquées à 30 orbitales moléculaires d’un calcul CIPSI en ACVQZ

chimie quantique.

Basis set	N_{dets}	$E_0(\text{FN-DMC})$	Correlation energy (%)
VDZ	1 (HF)	-75.048 7(2)	93.5(2)
VDZ	1 000	-75.054 9(8)	95.5(2)
VTZ	1 (HF)	-75.051 0(5)	94.0(2)
VTZ	2 000	-75.061 3(8)	97.3(2)
VQZ	20 000	-75.064 2(2)	98.8(1)
CVQZ	100 000	-75.065 8(1)	99.4(1)
Other works			
		-75.065 4(1)	99.2(1)
		-75.067 4	100.0

TABLE 3.1 – Résumé des calculs FN-DMC obtenus pour l'atome d'oxygène.

3.3 Les potentiels d'ionisation des atomes : de B à Ar

3.3.1 Introduction

Les Potentiels d'ionisation (IPs) des atomes de la deuxième et troisième ligne ont été étudiés avec la méthode CIPSI qui pour ces systèmes-là donne des résultats de qualité FCI. Lors de cette étude, on a pu montrer que la qualité des IPs obtenus au niveau FCI dépendait de manière cruciale de la base, et que la convergence en fonction de la base des erreurs par rapport aux IPs exacts non relativistes est relativement lente. Puisque le FN-DMC s'affranchit en partie de la base, il est alors intéressant d'étudier comment il se comporte dans ce contexte là, et surtout comment se comportent les fonctions d'essai CIPSI. Puisque celles-ci donnent accès à des fonctions d'onde très proches des fonctions d'onde FCI, on peut alors avoir accès à des nœuds de qualité FCI et donc à un modèle type FCI+FN-DMC. L'idée qui m'a guidée pour cette étude est somme toute assez simple. Le FN-DMC peut être vu comme une méthode explicitement corrélée extrêmement raffinée : celles-ci sont connues pour améliorer la convergence des résultats en fonction de la base. Comment convergent les IPs calculés au niveau HF+FN-DMC et FCI+FN-DMC qui sont deux cas limites de modèles corrélés ? On présentera ici les énergies totales et IPs obtenus en FN-DMC avec des fonctions d'essai HF et CIPSI (très proches du FCI) pour les bases VDZ et VTZ.

3.3.2 Protocole de calcul

Pour chaque atome et cation, on a utilisé deux types de fonctions d'essai pour le FN-DMC : un déterminant Hartree-Fock ou une fonction CIPSI. Les orbitales moléculaires utilisés (occupées et virtuelles) sont celles issues d'un calcul Hartree-Fock sur l'espèce considérée. Tous les calculs CIPSI+FN-DMC réalisés ont suivi le même protocole : pour un atome (ou un cation) donné, dans une base donnée on génère une fonction d'onde CIPSI avec suffisamment de déterminants pour que celle-ci soit représentative du FCI, puis on lance un calcul FN-DMC à partir de cette fonction d'onde *telle qu'elle est à la sortie du programme CIPSI*, avec seulement une imposition des conditions de cusp électron-noyau. Aucune orbitale moléculaire (occupée ou virtuelle) n'a été gelée durant les calculs CIPSI en VDZ ou en VTZ. Afin de s'assurer de la convergence vers une fonction d'onde très proche du FCI, la valeur de la Correction perturbative du second ordre (PT2) calculée en CIPSI a été un bon indicateur. Pour les calculs faits en VDZ sur les atomes de la deuxième ligne, prendre 1000 déterminants pour l'espèce neutre ou cationique est largement suffisant pour obtenir un PT2 inférieur à $1.5 \cdot 10^{-3}$ Eh. Pour les atomes de la troisième ligne, il a fallu prendre 2000 déterminants pour arriver à une qualité équivalente. Dans le cas de la base VTZ sur les atomes de la deuxième ligne, 2000 déterminants suffisent à obtenir la même condition de convergence. Toutes les fonctions d'onde CIPSI utilisées peuvent donc être estimées comme d'excellentes approximations du FCI, ce qui implique que leur structure nodale peut être comparée à celle du FCI.

3.3.3 Résultats et analyses

Les résultats des calculs FN-DMC réalisés avec des fonctions d'essai obtenues dans la base VDZ sont consignés dans la table 3.2, et ceux avec des fonctions d'essai obtenues dans la base VTZ sont consignés dans la table 3.3. On trouvera aussi dans la table 3.4 les erreurs absolues des IPs FN-DMC par rapport aux IPs estimés exacts non relativistes, et ce pour les différentes fonctions d'onde et différentes bases utilisées ici. Les erreurs par rapports aux énergies totales estimées exactes non relativistes sont consignées dans la table 3.5.

	$E_{\text{FN}}(\text{RHF})$	$E_{\text{FN}}(\text{Ik})$	Gain in FN error	$\text{IP}_{\text{FN}}(\text{RHF})$	$\text{IP}_{\text{FN}}(\text{CIPSI})$	$\text{IP}_{\text{nonrelat}}[47]$
B	-24.63878(70)	-24.65133(54)	-0.01255	0.3103(9)	0.3036(7)	0.30499
B+	-24.32853(53)	-24.34771(37)	-0.01918			
C	-37.82902(41)	-37.83991(71)	-0.01089	0.4197(6)	0.4117(9)	0.41397
C+	-37.40929(39)	-37.42826(60)	-0.01897			
N	-54.57358(36)	-54.58244(60)	-0.00886	0.5397(5)	0.5351(11)	0.5346
N+	-54.03387(32)	-54.04735(94)	-0.01348			
O	-75.04876(21)	-75.05492(77)	-0.00616	0.4998(3)	0.4969(10)	0.5005
O+	-74.54900(17)	-74.55801(61)	-0.00901			
F	-99.71129(64)	-99.71864(87)	-0.00735	0.6394(8)	0.6395(12)	0.6411
F+	-99.07191(52)	-99.07917(76)	-0.00726			
Ne	-128.91538(49)	-128.91875(66)	-0.00337	0.7953(6)	0.7921(9)	0.7945
Ne+	-128.12010(37)	-128.12663(58)	-0.00653			
Na	-162.23875(58)	-162.23840(76)	-0.00035	0.1878(8)	0.1885(10)	0.1887
Na+	-162.05096(49)	-162.04989(68)	+0.00107			
Mg	-200.03001(90)	-200.03636(75)	-0.00635	0.2744(12)	0.2805(9)	0.2808
Mg+	-199.75561(82)	-199.75590(58)	-0.00029			
Al	-242.31978(79)	-242.32611(93)	-0.00633	0.2186(11)	0.2201(13)	0.220
Al+	-242.10114(75)	-242.10599(87)	-0.00485			
Si	-289.32683(66)	-289.33652(85)	-0.00969	0.2985(10)	0.3021(13)	0.300
Si+	-289.02832(72)	-289.03439(97)	-0.00607			
P	-341.22212(96)	-341.23354(81)	-0.01142	0.3872(13)	0.3889(11)	0.387
P+	-340.83490(91)	-340.84468(70)	-0.00978			
S	-398.06549(59)	-398.07936(72)	-0.01387	0.37880(75)	0.3778(17)	0.381
S+	-397.68669(46)	-397.70156(81)	-0.01487			
Cl	-460.09575(55)	-460.11382(85)	-0.01807	0.47598(74)	0.4751(12)	0.477
Cl+	-459.61977(50)	-459.63873(83)	-0.01896			
Ar	-527.48190(62)	-527.50362(97)	-0.02172	0.58233(85)	0.5830(14)	0.582
Ar+	-526.89957(58)	-526.92060(100)	-0.02103			

TABLE 3.2 – Energies totales et IPs FN-DMC obtenus avec des fonctions d’essai Hartree-Fock et CIPSI en base VDZ

	$E_{\text{FN}}(\text{RHF})$	$E_{\text{FN}}(\text{Ik})$	Gain in FN error	$\text{IP}_{\text{FN}}(\text{RHF})$	$\text{IP}_{\text{FN}}(\text{CIPSI})$	$\text{IP}_{\text{non-relat}}^{[47]}$
B	-24.63883(38)	-24.65151(66)	-0.0126	0.31006(35)	0.30423(50)	0.30498
B+	-24.32877(32)	-24.34727(27)	-0.0185			
C	-37.82872(40)	-37.84186(42)	-0.0131	0.41889(45)	0.41343(42)	0.41408
C+	-37.40983(50)	-37.42843(43)	-0.0186			
N	-54.57411(38)	-54.58483(60)	-0.0107	0.53945(35)	0.53408(57)	0.53489
N+	-54.03465(32)	-54.05075(55)	-0.0161			
O	-75.05104(54)	-75.06134(76)	-0.0103	0.49990(52)	0.49885(78)	0.50041
O+	-74.55115(51)	-74.56249(81)	-0.0113			
F	-99.71661(57)	-99.72658(60)	-0.0099	0.64215(56)	0.64178(58)	0.64113
F+	-99.07446(56)	-99.08480(57)	-0.0103			
Ne	-128.91929(68)	-128.92679(77)	-0.0075	0.79410(67)	0.79314(73)	0.79464
Ne+	-128.12519(64)	-128.13365(70)	-0.0084			

TABLE 3.3 – Énergies totales et IPs FN-DMC obtenus avec des fonctions d'essai Hartree-Fock et CIPSI en base VTZ

Les nœuds en base VDZ

On remarque tout d’abord que, hormis pour Na^+ , l’énergie FN-DMC des fonctions CIPSI est systématiquement plus basse que celle obtenue avec un déterminant Hartree-Fock dans une base donnée. On améliore donc bien les nœuds systématiquement *sans optimisation stochastique*. D’autre part, pour les atomes B, C, et N on améliore aussi systématiquement les IPs obtenus par rapport à ceux obtenus avec les nœuds Hartree-Fock. Pour les atomes O, F, Ne, S, Cl et Ar on observe cependant que les nœuds Hartree-Fock donnent de meilleures différences d’énergies que les nœuds CIPSI, même s’ils donnent des énergies totales plus hautes pour les différentes espèces. On remarque certaines tendances dans les IPs obtenus avec les deux types de fonction d’onde utilisées. Lorsqu’on prend des nœuds Hartree-Fock, les IPs obtenus sur la série B, C, N sont toujours trop grands et les erreurs aux IPs de références sont assez importantes. Pour cette même série d’atomes, les nœuds CIPSI donnent des IPs trop petits mais dont l’erreur est significativement réduite par rapport aux IPs obtenus avec des nœuds Hartree-Fock. Ceci nous porte à croire que les nœuds Hartree-Fock sont meilleurs pour les neutres que pour les cations, et que les nœuds CIPSI rétablissent un meilleur équilibre en donnant des IPs de qualités comparables à ceux du FCI en base AVTZ (pour B, C) ou AVQZ (pour N).

Lorsqu’on étudie la série O, F, Ne les nœuds Hartree-Fock donnent d’excellents IP avec une erreur inférieure à la kcal.mol^{-1} , et les nœuds CIPSI dégradent ces résultats en donnant des IPs *trop petits* dont l’erreur est de l’ordre de $1.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ceci tendrait à montrer que les nœuds proches du FCI sont quantitativement moins bons pour les atomes neutres que pour les cations pour cette série d’atomes. Cette tendance fait écho aux résultats FCI discutés au chapitre 1, puisqu’on observe au niveau FCI une brusque augmentation des erreurs aux IPs de références pour cette série d’atomes, et ce pour toutes les bases utilisées. Cependant on remarque aussi que les IPs obtenus en FN-DMC avec les nœuds CIPSI sont de qualités comparables avec ceux obtenus en FCI avec la base AVQZ. Pour la série d’atomes de la deuxième ligne on note que les IPs obtenus avec les nœuds CIPSI sont plus constants que ceux obtenus avec les nœuds Hartree-Fock.

Lorsqu’on passe aux atomes de la troisième ligne, on remarque que les nœuds Hartree-Fock (hormis pour Mg) donnent des IPs dont l’erreur dépasse rarement la kcal.mol^{-1} . Les nœuds CIPSI quant à eux donnent une erreur de l’ordre de $1.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Là encore, il semblerait que les nœuds CIPSI soient légèrement moins équilibrés entre les espèces neutres et cationiques que les nœuds Hartree-Fock. Pour la série Al, Si, P les nœuds CIPSI donnent des IPs comparables avec ceux obtenus au niveau FCI en base VTZ, alors que pour la série S, Cl, Ar les erreurs sont significativement plus petites que celles obtenues en FCI en base VTZ.

On remarque donc que pour la série des atomes n’ayant aucune orbitale pleine dans leur couche de valence (B, C, N, Al, Si, P) les résultats obtenus avec les nœuds de qualité FCI en base VDZ donnent des résultats comparables à ceux des FCI obtenus dans les bases AVTZ. Pour la série des atomes ayant une orbitale doublement occupée dans leur couche de valence (O, F, Ne, S, Cl, Ar), les résultats obtenus avec la même qualité de nœuds sont comparables à ceux d’un FCI en base au moins AVQZ. Ceci nous porte à croire que le FN-DMC lorsqu’il est utilisé avec

un modèle de fonction d'onde raffiné peut être vu comme un augmentateur de base, tout comme les méthodes explicitement corrélées.

Il est à mes yeux important de noter la différence profonde entre les résultats obtenus sur les atomes de la deuxième ou troisième ligne : la qualité des énergies totales obtenues dans les deux cas. Afin de quantifier ce fait on reporte dans la table 3.5 les erreurs absolues des énergies totales obtenues en FN-DMC avec les différentes fonctions d'essai utilisées ici par rapport aux énergies totales estimées exactes non relativistes de Davidson *el al.* Bien que les énergies totales obtenues ici soient de bonne qualité par rapport aux énergies totales que peuvent obtenir les méthodes de type fonction d'onde, il est clair d'après cette table que les erreurs par rapport aux énergies exactes augmentent avec le nombre d'électrons et vont de 0.00257(54) pour l'atome de bore à 0.04038(97) pour l'atome d'argon. Cependant, la qualité des IPs obtenues en FN-DMC avec les nœuds CIPSI en VDZ n'augmente pas significativement avec le nombre d'électrons, contrairement avec les IPs obtenus en FCI dans une base donnée. Ceci illustre à mes yeux la robustesse et la cohérence des nœuds des fonctions d'onde CIPSI.

Les nœuds en base VTZ

Lorsqu'on génère les fonctions d'essai dans la base VTZ, les énergies totales FN-DMC obtenues au niveau Hartree-Fock ou CIPSI sont plus basses que celle obtenues en base VDZ ce qui indique bien que les nœuds d'une fonction d'onde proche du FCI en base VTZ sont meilleurs que ceux d'une fonction d'onde FCI en VDZ. Les IPs obtenus avec les nœuds Hartree-Fock en VTZ s'améliorent un peu par rapport à ceux obtenus en VDZ. Pour ce qui est des fonctions d'onde CIPSI, on note une amélioration globale des IPs dans cette base puisque pour chaque atome les erreurs diminuent. Ceci confirme la robustesse et la cohérence des nœuds et illustre aussi que les résultats obtenus en VDZ ne tenaient pas de la compensation d'erreurs fortuite. La qualité des IPs pour les atomes B, C, N, O et Ne est comparable à celle obtenue en FCI en base AV5Z, confirmant le fait qu'en faisant le FN-DMC sur des fonctions d'onde de qualité FCI en base modeste revient à faire un calcul FCI en base significativement plus grande. Pour ce qui est de l'atome F on remarque cependant que même les FCIs en base AV5Z n'arrivent pas à égaler la qualité des IPs obtenus ici en FN-DMC avec les fonctions d'onde CIPSI en VTZ. Ce dernier fait illustre selon moi que l'algorithme FN-DMC est à même de reproduire des effets qui sont quasi inatteignables pour les méthodes de fonction d'onde sur base de fonctions à un corps.

	DMC(RHF)VDZ	DMC(RHF)VTZ	DMC(CIPSI)VDZ	DMC(CIPSI)VTZ	FCI(VDZ)	FCI(VTZ)	FCI(VQZ)	FCI(5VQZ)
B	0.0053(9)	0.0051(4)	0.0014(7)	0.00076(50)	0.00812	0.00211	0.00094	0.00028
C	0.0057(6)	0.00481(45)	0.0022(9)	0.00065(42)	0.01020	0.00269	0.00105	0.00041
N	0.0051(5)	0.00456(35)	0.00050(11)	0.00081(57)	0.01302	0.00358	0.00124	0.00051
O	0.0007(3)	0.00051(52)	0.0036(10)	0.00156(78)	0.02808	0.01066	0.00445	0.00159
F	0.0017(8)	0.00102(56)	0.0016(12)	0.00065(58)	0.02690	0.01107	0.00475	0.00270
Ne	0.0008(6)	0.00054(67)	0.0024(9)	0.0015(73)	0.02654	0.01137	0.00489	0.00178
Na	0.0009(8)	-	0.0002(10)	-	0.0060	0.0042	0.0027	-
Mg	0.0064(12)	-	0.0030(9)	-	0.0038	0.0025	0.0017	-
Al	0.0014(11)	-	0.0001(13)	-	0.0057	0.0024	0.0014	-
Si	0.0015(10)	-	0.0021(13)	-	0.0084	0.0026	0.0015	-
P	0.0002(13)	-	0.0019(11)	-	0.0113	0.0033	0.0016	-
S	0.00101(74)	-	0.0019(12)	-	0.0267	0.0101	0.0049	-
Cl	0.00102(74)	-	0.0019(12)	-	0.0234	0.0101	0.0046	-
Ar	0.00033(85)	-	0.0010(14)	-	0.0208	0.0112	0.0054	-

TABLE 3.4 – Erreur des IPs calculés en FN-DMC avec les nœuds CIPSI et Hartree-Fock en base VDZ (DZ) et VTZ (TZ). Comparaison avec les résultats FCI en base cc-pVXX (X=D,T,Q) et aug-cc-pV5Z.

	DMC(RHF)DZ	DMC(CIPSI)DZ	DMC(RHF)TZ	DMC(CIPSI)TZ
B	0.01512(70)	0.00257(54)	0.01507(38)	0.00239(66)
B+	0.02035(53)	0.00118(37)	0.02012(32)	0.00162(27)
C	0.01598(41)	0.00509(71)	0.01628(40)	0.00314(42)
C+	0.02166(39)	0.00269(60)	0.02112(50)	0.00252(43)
N	0.01572(36)	0.00686(60)	0.01519(38)	0.00447(60)
N+	0.02073(32)	0.00725(94)	0.01995(32)	0.00385(55)
O	0.01864(21)	0.01248(77)	0.01636(54)	0.00606(76)
O+	0.01790(17)	0.00889(61)	0.01575(51)	0.00441(81)
F	0.02290(64)	0.01546(87)	0.01749(57)	0.00752(60)
F+	0.02109(52)	0.01383(76)	0.01854(56)	0.00819(57)
Ne	0.02292(49)	0.01955(66)	0.01901(68)	0.01151(77)
Ne+	0.02360(37)	0.01707(58)	0.01851(64)	0.01005(70)
Na	0.01665(58)	0.01700(76)		
Na+	0.01574(49)	0.01681(68)		
Mg	0.02399(90)	0.01764(75)		
Mg+	0.01759(82)	0.01730(58)		
Al	0.02722(79)	0.02089(93)		
Al+	0.02586(75)	0.02101(87)		
Si	0.03317(66)	0.02348(85)		
Si+	0.03168(72)	0.02561(97)		
P	0.03788(96)	0.02646(81)		
P+	0.03710(91)	0.02732(70)		
S	0.04551(59)	0.03164(72)		
S+	0.04431(46)	0.02944(81)		
Cl	0.05425(55)	0.03618(85)		
Cl+	0.05323(50)	0.03427(83)		
Ar	0.06210(62)	0.04038(97)		
Ar+	0.06143(58)	0.04040(100)		

TABLE 3.5 – Erreurs absolues par rapport aux énergies totales estimées exactes non relativistes[47] des énergies totales FN-DMC obtenues avec des nœuds Hartree-Fock (RHF) et CIPSI en base VDZ et VTZ

Conclusions

Cette étude sur les potentiels d'ionisation m'aura permis de tester quelques idées et de mettre en lumière certaines propriétés des fonctions d'essai de type CIPSI. On a montré ici que l'amélioration systématique des nœuds obtenue précédemment sur le cas de l'atome d'oxygène se généralisait aussi aux autres atomes, même ceux ayant deux fois plus d'électrons. On a aussi pu mettre en avant le fait que les nœuds des fonctions CIPSI avaient une bonne cohérence puisque les différences d'énergies sont relativement bonnes dans le cadre de cette étude. L'amélioration systématique des résultats lors du passage de la VDZ à la VTZ a montré que cette cohérence des nœuds était stable. Le fait que la qualité des résultats soit quasiment indépendante du nombre d'électrons mis en jeux lors des différences d'énergies alors que les énergies totales sont de moins en moins bonnes illustre d'autant plus la robustesse de l'approche. Cette approche contraste avec beaucoup d'approches en FN-DMC où on cherche à avoir l'énergie FN-DMC la plus basse possible afin d'obtenir de bonnes compensations d'erreurs lors du calcul de la différence d'énergie.

3.4 Études des métaux de transition

Les résultats obtenus avec les nœuds CIPSI pour les atomes de la deuxième et troisième ligne sont encourageants puisqu'ils ont permis de montrer que les nœuds s'améliorent systématiquement lorsqu'on augmente la taille des fonctions d'onde CIPSI. Je vais ici présenter succinctement les résultats d'une étude réalisée dans le cadre d'un méso-challenge organisé par l'Equipex Equip@Meso visant à exploiter pendant 2 jours l'intégralité de la nouvelle machine du méso-centre CALMIP (12000 cœurs). Nous avons réalisé des calculs FN-DMC avec les nœuds CIPSI pour les métaux de transition (Sc... Zn). Pour réaliser ces calculs, les intégrales à partir de fonctions primitives de type Slater ont été implémentées par T. Applencourt et M. Caffarel, et on a donc pu réaliser des calculs CIPSI avec des bases STO. La procédure de calcul a été systématiquement la même : on a lancé un calcul CIPSI à 10^6 déterminants puis on a réalisé le calcul FN-DMC en utilisant 99.5% de la norme de la fonction d'onde CIPSI ($\sim 10^4 - 5 \cdot 10^4$ déterminants). Les résultats sont consignés dans la table 3.6 et on les compare avec les énergies totales de référence de la littérature obtenue par Buendia *et col.*[100]. D'après cette table on peut remarquer que les nœuds CIPSI donnent toujours de meilleures énergies que les nœuds HF (jusqu'à 45 mEh plus basses), et que les énergies obtenues sont également plus basse que celles obtenues par Buendia.

Grâce aux nœuds CIPSI on a donc montré qu'on pouvait diminuer l'erreur liée aux nœuds fixes dans une démarche systématique sur des atomes non triviaux. Là encore, aucune optimisation *stochastique* n'a été utilisée pour obtenir ces résultats.

Atom	E_0 (HF nodes)	[CE in %]	E_0 (nodes of ref.[100])	[CE in %]	E_0 (CIPSI nodes)	[CE in %]	Gain in FN energy
Sc	-760.5265(13)	[89.7(2)%]	-760.5288(6)	[89.94(7)%]	-760.5718(16)	[94.8(2)%]	-0.0453(21)
Ti	-849.2405(14)	[91.6(2)%]	-849.2492(7)	[92.54(8)%]	-849.2841(19)	[96.3(2)%]	-0.0436(24)
V	-943.7843(13)	[93.0(2)%]	-943.7882(6)	[93.38(6)%]	-943.8234(16)	[97.0(2)%]	-0.0391(21)
Cr	-1044.3292(16)	[100.2(2)%]	-1044.3289(6)	[100.16(6)%]	-1044.3603(17)	[103.4(2)%]	-0.0311(23)
Mn	-1150.8880(17)	[95.8(2)%]	-1150.8897(7)	[95.92(7)%]	-1150.9158(20)	[98.4(2)%]	-0.0278(26)
Fe	-1263.5589(19)	[93.8(2)%]	-1263.5607(6)	[93.93(5)%]	-1263.5868(21)	[96.1(2)%]	-0.0279(28)
Co	-1382.6177(21)	[91.5(2)%]	-1382.6216(8)	[91.82(6)%]	-1382.6377(24)	[93.0(2)%]	-0.0200(32)
Ni	-1508.1645(23)	[90.1(2)%]	-1508.1743(7)	[90.81(5)%]	-1508.1901(25)	[91.9(2)%]	-0.0256(34)
Cu	-1640.4271(26)	[91.2(2)%]	-1640.4266(7)	[91.20(4)%]	-1640.4328(29)	[91.6(2)%]	-0.0057(39)
Zn	-1779.3371(26)	[85.6(2)%]	-1779.3425(8)	[85.89(5)%]	-1779.3386(31)	[85.7(2)%]	-0.0015(40)

TABLE 3.6 – FN-DMC total energies for the 3d series of transition metal atoms together with the percentage of correlation energy recovered for different nodal structures. Energy in hartree.

3.5 La courbe d'énergie potentielle de F_2 : étude FN-DMC avec les nœuds CIPSI

3.5.1 Les calculs FN-DMC à N_{dets} constants

On présente ici les calculs FN-DMC réalisés avec les fonctions d'essai CIPSI pour différents nombres de déterminants. Dans cette partie, les fonctions d'essai CIPSI contiennent le même nombre de déterminants pour toutes les géométries, et on se référera à ces calculs comme les calculs FN-DMC à N_{dets} constants. Tous les calculs présentés ici ont été faits avec des fonctions d'essai obtenues dans la base VDZ. Toutes les courbes d'énergie potentielle présentées ont été obtenues à partir des calculs FN-DMC pour des distances interatomiques de 1.35, 1.40, 1.428, 1.45, 1.50, 1.55, 1.60, 2.10, 2.40, et 4.00 Å et on a interpolé ces courbes à partir d'une fonction de type potentiel de Morse. Plus de détails quant aux techniques utilisées pour extraire les courbes et les constantes spectroscopiques pourront être trouvés dans l'article [101]. Tous les calculs FN-DMC réalisés ont été faits sans aucune optimisation stochastique, et les fonctions d'essai sont laissées telles qu'elles sortent du programme CIPSI. Seuls les cusps électron-noyau ont été imposés à très courtes distances pour éviter à la méthode DMC de diverger.

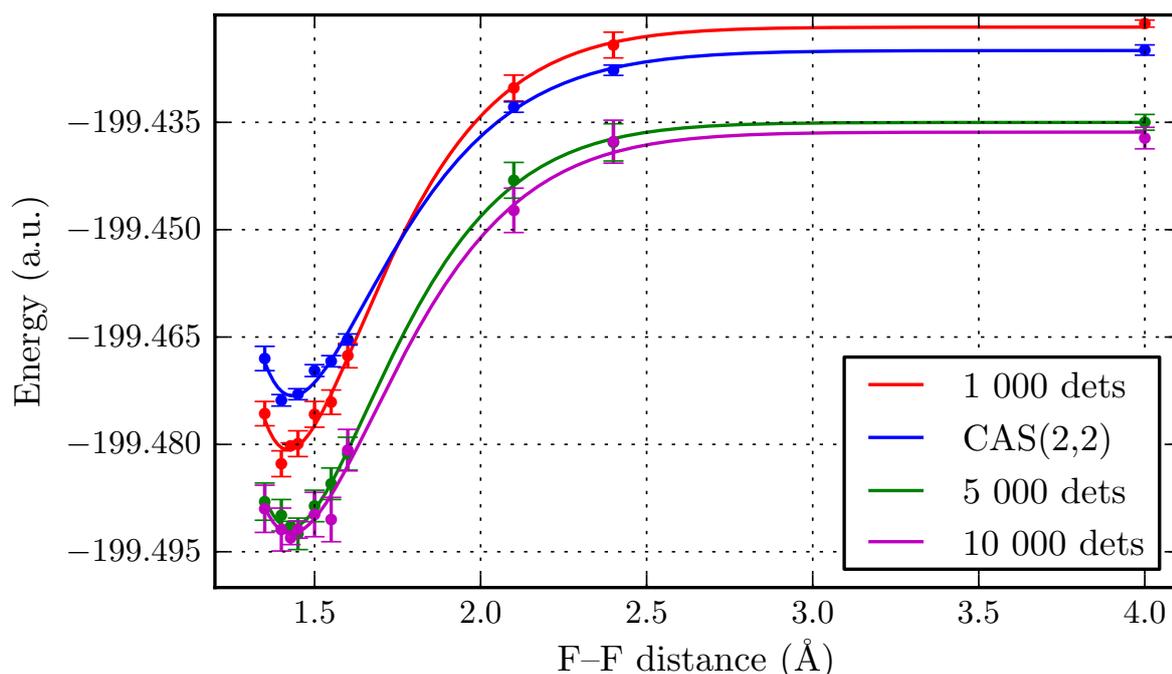


FIGURE 3.3 – FN-DMC with CIPSI-VDZ nodes. Convergence of the FN-DMC energy curve as a function of the number of determinants selected in the trial wavefunction

La figure 3.3 présente les énergies FN-DMC obtenues avec les fonctions d'essai CIPSI contenant différents nombres de déterminants. On a aussi représenté les énergies FN-DMC obtenues avec les nœuds CAS-SCF. D'après cette figure, on remarque qu'au voisinage de la géométrie d'équilibre on améliore systématiquement

	Exact	CAS-nodes	10 ³ -det nodes	5 10 ³ -det nodes	10 ⁴ -det nodes
R_{eq}	1.412	1.434(8)	1.419(15)	1.424(26)	1.428(20)
D_0	62.0 ^a	48.3(7) $\Delta E=48.3(1.0)$	59.6(1.3) $\Delta E=59.0(6)$	56.9(1.6) $\Delta E=56.5(1.3)$	55.2(1.2) $\Delta E=55.9(1.8)$
k	1.121	1.0(2)	1.6(6)	1.1(5)	1.0(4)

TABLE 3.7 – FN-DMC spectroscopic quantities computed with CAS(2,2) and CIPSI-VDZ nodes (number of determinants = 10³, 5 10³, and 10⁴). Values of (R_{eq} , D_0 , k) and error bars obtained from a statistical distribution of 20 different energy curves fitted with a generalized Morse potential. In the case of D_0 , the dissociation energy directly obtained from the energy gap is also given. Equilibrium distances in Å, dissociation energies in millihartrees, and energy curvatures in hartree/Å²

^a Value taken from Table IV of Bytautas *et al.* [50] and corresponding to the estimated non-relativistic full CI dissociation energy including the contribution of the core correlation (present in FN-DMC).

les énergies FN-DMC en augmentant le nombre de déterminants. On remarque cependant que proche de la dissociation, les nœuds d’une fonction CIPSI à 1000 déterminants sont légèrement moins bons que ceux des nœuds du CAS-SCF, mais lorsqu’on augmente le nombre de déterminants (5000 et 10000 déterminants) on améliore bien les nœuds. La courbe semble avoir convergé entre 5000 et 10000 déterminants, ce qui correspond au nombre de déterminants nécessaires pour stabiliser la courbe d’énergie variationnelle des fonctions d’onde CIPSI dans la même base. Dans la table 3.7 on reporte les constantes spectroscopiques calculées avec les énergies FN-DMC pour les différentes tailles de fonctions CIPSI. D’après cette table, on remarque que les nœuds CAS-SCF donnent des résultats en terme de constantes spectroscopiques qui sont comparables avec celles obtenues en CIPSI ou CEEIS en base VDZ, donc comparables avec des résultats FCI dans cette base là. Les nœuds CIPSI une fois convergés donnent des constantes spectroscopiques typiquement comparables avec ceux obtenus en CIPSI ou CEEIS en base VTZ. On retrouve ici un comportement déjà présent dans le cas des potentiels d’ionisations des atomes : avec des nœuds de qualités proches du FCI en petite base on obtient des résultats FN-DMC comparables à des FCI dans des bases plus grandes. Une manière d’obtenir de meilleurs résultats serait d’augmenter la base de gaussiennes comme nous l’avons fait dans le cas des potentiels d’ionisation, mais nous n’avons pas choisis cette voie puisqu’elle mènerait à une explosion du nombre de déterminants présents dans les fonctions CIPSI, ce qui en pratique ne pourra pas être envisagé pour des systèmes de grande taille. En contrepartie nous avons choisi d’explorer une voie visant à améliorer la cohérence des fonctions d’essai.

3.5.2 Les calculs FN-DMC à $E_{\text{PT}2}$ constants

Les résultats précédents ont montré qu’il était possible d’améliorer les nœuds de manière systématique en augmentant le nombre de déterminants présents dans la fonction d’onde CIPSI et ce même pour des cas moléculaires. Le critère d’arrêt

employé jusqu'alors était le nombre de déterminants dans la fonction d'onde, et tous les calculs réalisés jusqu'ici ont été effectués avec le même nombre de déterminants à toutes géométries. Il est naturel de questionner la cohérence de la qualité de fonctions d'essai CIPSI ayant le même nombre de déterminants pour des situations chimiques différentes telles que la géométrie d'équilibre ou la dissociation. Je présente ici un schéma que j'ai développé pour proposer des fonctions CIPSI où le nombre de déterminants dépend de la géométrie. Le critère d'arrêt utilisé ici est la valeur de la correction perturbative E_{PT2} , et on se référera à ces calculs comme les calculs à E_{PT2} constant. Une présentation plus détaillée de l'approche peut être trouvée au chapitre 1. L'idée générale est que puisque la correction perturbative pour une fonction d'onde donnée est une excellente approximation de ce qui manque en énergie par rapport à l'énergie FCI, on peut s'en servir pour estimer la qualité d'une fonction d'onde. La méthode de calcul employée ici était la suivante : on se fixe une valeur cible de la correction perturbative et on arrête le calcul CIPSI lorsque la correction perturbative de la fonction d'onde CIPSI a atteint cette valeur. Ceci implique que le nombre de déterminants n'est plus nécessairement constant en fonction de la géométrie.

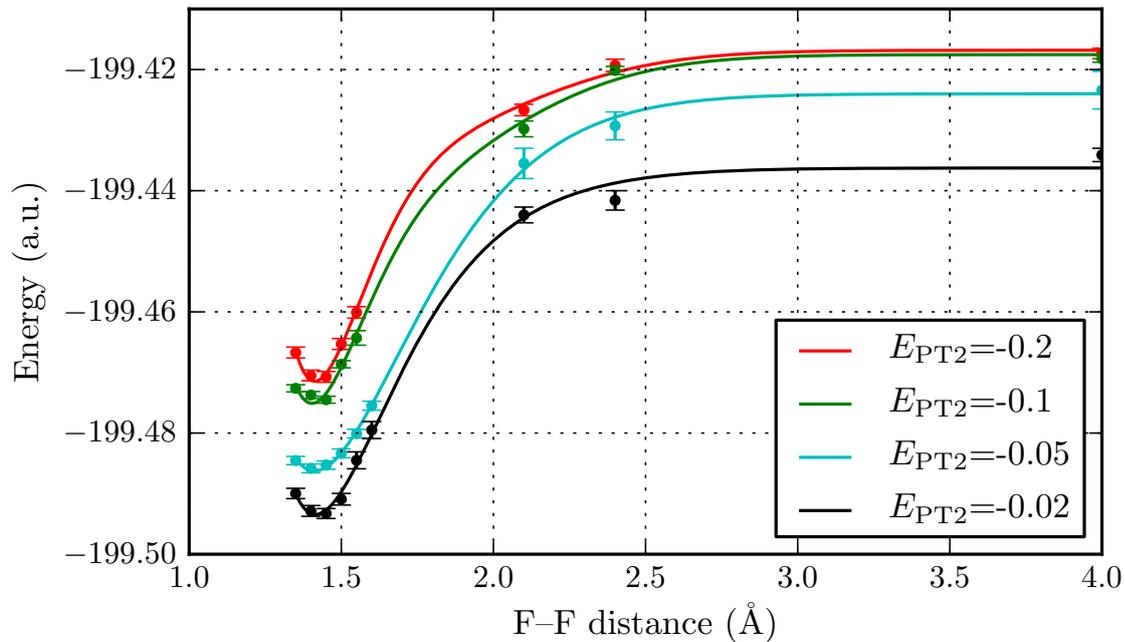


FIGURE 3.4 – FN-DMC energy curves for several values of E_{PT2} (VDZ basis set)

Sur la figure 3.4 on reporte les courbes d'énergie potentielle obtenues en FN-DMC pour des fonctions CIPSI s'arrêtant lorsque la correction perturbative vaut respectivement $E_{PT2} = -0.2, -0.1, -0.05$ et -0.02 Eh. D'après ces courbes on observe que l'énergie FN-DMC diminue systématiquement à mesure qu'on diminue l'amplitude de la correction perturbative, et ce pour tous les points de la courbe. Les constantes spectroscopiques associées à ces courbes sont reportées sur la table 3.8. D'après cette table on observe que les constantes spectroscopiques s'améliorent jusqu'à devenir très proches des constantes spectroscopiques exactes pour une valeur de la perturbation de -0.05 Eh. Lorsqu'on diminue encore la perturbation on retrouve

alors des résultats très proches de celles obtenues avec un grand nombre de déterminants. Ce dernier résultat n'est pas surprenant puisqu'à la limite d'une perturbation nulle la fonction d'onde CIPSI tend vers la fonction FCI qui est très bien approximée par la fonction CIPSI à 10^4 déterminants. Sur la figure 3.5 on reporte l'énergie d'atomisation D_0 calculée en fonction de la correction perturbative utilisée comme critère d'arrêt. Il est assez remarquable d'observer que pour des grandes valeurs de la perturbation, la valeur de D_0 obtenue tend vers la valeur estimée exacte, puis retombe à celle très proche des nœuds quasi-FCI. L'interprétation que nous en avons fait est que pour des perturbations relativement importantes, les effets majeurs de la corrélation statique sont récupérés par la fonction d'onde CIPSI, et ceux-ci doivent peu dépendre de la base. Cependant, lorsqu'on diminue la perturbation on se rapproche de la fonction d'essai FCI dans la base donnée dont on sait qu'elle souffre de son déséquilibre en faveur de l'atome isolé, expliquant alors un D_0 plus petit que la valeur exacte.

$E_{\text{PT2}}(\text{a.u.})$	R_{eq}	D_0	k	Δ
-0.2 ($\sim 1.6 \cdot 10^2$ dets)	1.442	50.1(4)	0.839	0.0045
-0.1 ($\sim 5 \cdot 10^2$ dets)	1.433	56.7(5)	1.190	0.0031
-0.05 ($\sim 1.1 \cdot 10^3$ dets)	1.431	59.7(6)	1.131	0.0018
-0.02 ($\sim 3.5 \cdot 10^3$ dets)	1.429	56.0(13)	1.125	0.0028
10^4 nodes	1.428	55.3	1.117	0.0030
Exact	1.412	62.0	1.121	0.

TABLE 3.8 – Basis set=cc-pVDZ. FN-DMC spectroscopic values and non-parallelism errors using CIPSI-VDZ trial wavefunctions at constant E_{PT2} . Equilibrium distance in Å, dissociation energy in millihartree, and curvature in hartree/Å².

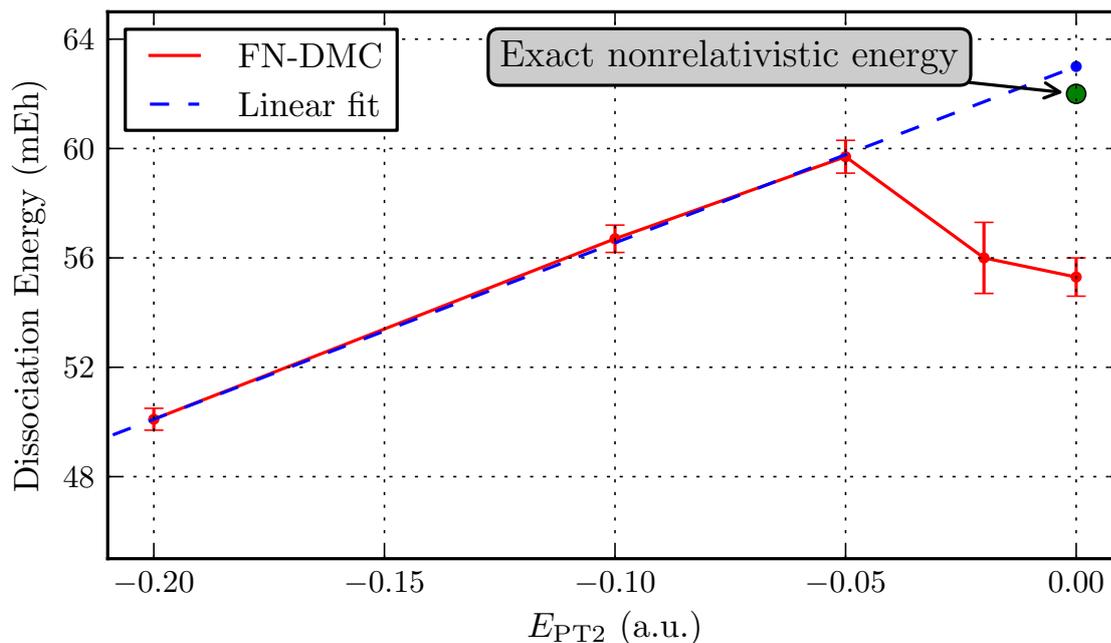


FIGURE 3.5 – FN-DMC/VDZ dissociation energies obtained for different values of E_{PT2}

3.5.3 Conclusion

L'étude de la courbe de dissociation de F_2 nous aura permis de tester les fonctions d'essai CIPSI sur un cas moléculaire petit mais difficile et on a pu observer que les nœuds s'amélioraient bien à mesure qu'on augmentait la taille des fonctions CIPSI. A travers cette étude on aura aussi pu mettre en lumière qu'on pouvait obtenir une bonne cohérence avec les fonctions d'essai CIPSI. Il est intéressant d'observer que dans ce cas moléculaire, les résultats FN-DMC obtenus avec des fonctions d'essai quasi-FCI étaient meilleurs que ceux obtenus au niveau FCI dans la base qu'on a utilisée pour générer la fonction d'essai. Ceci tendrait à confirmer les résultats obtenus sur les IP des atomes, à savoir que le FN-DMC fait un travail *différentiel* stable. On a aussi proposé un critère d'arrêt visant à mieux contrôler la qualité des fonctions CIPSI en fonction de la situation chimique considérée. Les résultats obtenus concernant ce dernier aspect sont très encourageants mais devront bien sûr être plus étudiés par la suite.

Chapitre 4

Théorie des perturbations multi-références

Sommaire

4.1	Introduction	111
4.2	Théorie des perturbations multi-références	113
4.2.1	L'approche Rayleigh-Schrödinger pour les cas multi-références	113
4.2.2	Notions et notations de l'approche EN	115
4.2.3	Échec de l'approche EN dans le cas multi-référence	117
4.3	Proposition et implémentation de MRPT2	121
4.3.1	Version EN et dérivation de la proposition HMZ	122
4.3.2	Tests numériques du MRPT2 HMZ-EN : F ₂ et N ₂	128
4.3.3	Nouvelle proposition	131
4.4	Le CISD(SC)² : correction de size consistence pour le CISD	132
4.4.1	Introduction	132
4.4.2	Les idées de bases du CISD(SC) ²	133
4.4.3	Quelques aspects pratiques du CISD(SC) ²	137
4.4.4	Comparaison avec le CCSD	138
4.5	Version Sélectionnée du CISD(SC)²	141
4.5.1	Théorie de perturbations pour le CISD(SC) ² : l'idée de base	141
4.5.2	Raffinements : le terme de "feedback"	145
4.5.3	Tests numériques : F ₂ et Ne ₈	146
4.5.4	Conclusions	150

4.1 Introduction

Les précédentes études ont montré que les fonctions d'onde CIPSI donnaient de bons résultats tant au niveau variationnel que perturbatif, et que les nœuds de celles-ci s'amélioreraient systématiquement. De plus, les fonctions d'onde CIPSI nous ont permis d'obtenir des structures nodales très proches de celles du FCI et

les différences d'énergies calculées avec celles-ci ont donné des résultats très encourageants. Cependant, l'explosion du nombre de déterminants à prendre en compte même au niveau CIPSI rend difficile l'approche pour des systèmes de grande taille. Il m'a donc paru important de me focaliser sur des modèles plus simples de fonctions d'onde qui permettent d'obtenir des approximations raisonnables du FCI pour les cas mono-références et multi-références. Dans le cas où un système est multi-références, la fonction d'onde CAS-SCF est en général un bon point de départ pour la description d'un système puisque les effets de corrélation statique forts sont inclus dans ce modèle (si l'espace actif est bien choisi évidemment). Réaliser un calcul FN-DMC avec des nœuds CAS-SCF permet donc d'inclure une grande partie de la corrélation dynamique qui manque au modèle CAS-SCF. Cependant s'il existe un couplage fort entre corrélation statique et dynamique les coefficients du CAS-SCF peuvent radicalement changer ce qui peut complètement bouleverser la structure nodale. Il est donc important de prendre en compte les effets majeurs de corrélation dynamique. La méthode CIPSI permet de capter la majeure partie d'entre eux mais souffre en pratique de deux problèmes : l'explosion du nombre de déterminants et l'erreur de size consistence. Ces deux problèmes sont liés à la taille du système et vont dramatiquement augmenter avec celle-ci. Notons qu'une approche MR-CI n'étant qu'un cas particulier de l'approche CIPSI souffre tout autant de ces problèmes. Les seules méthodes strictement size consistantes qui ne sont pas basées sur un FCI dans un espace réduit (tel que le CAS-SCF) sont les approches perturbatives *en général*, il m'a donc paru important d'essayer de me former par rapport aux approches perturbatives mono et multi-références. On notera cependant que dans une optique de préparation de fonction d'onde pour le FN-DMC, les approches perturbatives des méthodes de fonction d'onde telles qu'elles sont en général utilisées n'ont aucun intérêt puisqu'elles ne modifient pas la fonction d'onde d'ordre zéro. Pour changer la fonction d'onde il faut utiliser le formalisme de type hamiltonien effectif qui permet d'incorporer les effets de la perturbation via l'habillage de la matrice d'IC de la fonction de référence. Pour être utilisables, ces approches doivent être réalisées avec des théories des perturbations pour lesquelles les fonctions *perturbatrices* sont de simples déterminants contrairement aux approches habituelles dans le domaine du MR-PT2 (CASPT[102], *n*-electron valence state perturbation theory (NEVPT)[103]), et c'est pourquoi je me suis naturellement tourné vers la proposition d'hamiltoniens effectifs de Heully, Malrieu et Zaitsevskii (HMZ) [104]. En collaboration avec Jean-Paul Malrieu, je me suis donc servi de cette approche pour en faire un MR-PT2 avant de vraiment implémenter la version en terme d'hamiltoniens effectifs. Cette expérience m'aura permis de me former à la théorie des perturbations multi-références et de mettre en lumière les limitations de l'approche Heully-Malrieu-Zaitsevskii (HMZ). Nous avons donc proposé une alternative qui éviterait les problèmes d'instabilités numériques rencontrés. Cette idée n'a pas eu le temps d'être implémentée mais j'ai bon espoir pour trouver le temps de le faire d'ici peu.

Ces idées relatives à la théorie des perturbations multi-références m'ont permis par la suite de les appliquer à une approche mono-référence : le CISD(SC)²[4]. J'ai implémenté le CISD(SC)² en version complète et sélectionnée (à la CIPSI) ainsi qu'une théorie des perturbations basée sur l'approche multi-références qui possède de bonnes propriétés formelles. Encore une fois, cette théorie des perturbations a

été implémentée comme un MR-PT2, et l'implémentation de sa version en terme d'hamiltonien effectif manque encore mais permettrait de tenir compte de l'effet de la perturbation sur la fonction d'onde sélectionnée CISD et donc de modifier ses nœuds.

Ces travaux ne sont pas totalement aboutis et doivent être considérés comme des résultats préliminaires. Cependant, ils auront été pour moi l'occasion d'élargir ma culture dans le domaine des fonctions d'onde et de la théorie des perturbation, qu'elle soit mono ou multi-références. Une partie non négligeable de ce travail a en effet consisté à approfondir et à m'approprier certains concepts propres à la théorie des perturbation dans son ensemble.

Dans une première partie de ce chapitre je discute des approches multi-références dans leur généralité et insiste sur l'origine de la non séparabilité des approches Rayleigh-Schrödinger multi-références. Dans une seconde partie je présente la version MR-PT2 de la proposition HMZ que j'ai implémentée. Une dérivation originale est présentée ainsi que deux tests numériques dont un qui montre les limitations de l'approche. Enfin, je développe les idées du CISD(SC)² ainsi que la théorie des perturbations que j'ai développée à cet effet qui s'inspire des idées développées en HMZ.

4.2 Théorie des perturbations multi-références

4.2.1 L'approche Rayleigh-Schrödinger pour les cas multi-références

L'approche Rayleigh-Schrödinger (RS) lorsqu'elle est utilisée dans le cas mono-référence peut mener naturellement à des énergies qui se comportent bien linéairement avec le nombre de particules. Cette propriété a permis de l'appliquer numériquement avec succès au problème des électrons corrélés dans les atomes, molécules et même les solides (au moins ceux qui présentent un gap non nul au niveau de Fermi). Un avantage de la théorie mono-référence en RS est qu'elle permet de dériver le théorème des diagrammes connectés (Linked Cluster Theorem)[105] et peut être un bon guide dans la construction de nouvelles approches pour les méthodes de fonction d'onde. Notons aussi que celle-ci permet de donner une approche déductive des méthodes Coupled Cluster. Cependant, lorsque le problème devient intrinsèquement multi-références, l'approche mono-référence est face à des problèmes de divergence causés en général par les dégénérescences énergétiques de plusieurs états. Passer de l'approche mono-référence à multi-références est loin d'être trivial. On peut citer les travaux fondateurs de Bloch et Horowitz [106, 107], ainsi que ceux de Brueckner qui a dérivé la généralisation du Linked Cluster Theorem aux cas multi-références. Lindgren a développé la Théorie des Perturbations pour les états Quasi-Dégénérés (QDPT)[108], et a montré que celle ci possède la propriété de séparabilité des énergies par fragments dans le cas où la fonction de référence est un Complete Active Space (CAS), mais son utilité pratique n'est que très limitée à cause du problème des divergences causées par l'apparition des états intrus intrinsèquement présents dans l'approche QDPT.

Il est important de différencier les différentes approches Multi-référence (MR)

de par leurs espaces internes (Model Space) et externes (Outer Space). Les fonctions *perturbatrices* peuvent être soit de simples déterminants de l’Outer Space ou des combinaisons linéaires de ces mêmes déterminants. La première approche est appelée décontractée de manière externe (externally decontracted) et la seconde est appelée contractée de manière externe (externally contracted). Pour générer des fonctions externally contracted on applique une opération d’excitation sur toute la fonction d’onde interne (qui elle est donc contractée). Lorsque la fonction d’onde d’ordre zéro n’est pas retouchée par l’action des *perturbateurs*, on parle de fonction internement contractée (internally contracted). Les méthodes les plus utilisées dans le domaine de la théorie des perturbations multi-références sont les méthodes CASPT2[102] et NEVPT2[103] qui sont internally et externally contracted. La méthode CIPSI présentée au chapitre 1, quant à elle, travaille avec une fonction d’onde qui n’est pas revisitée et traite les *perturbateurs* comme de simples déterminants, c’est donc une méthode internally contracted et externally decontracted.

Les méthodes de décontraction interne de la fonction d’onde de référence passent forcément par la construction d’un hamiltonien effectif qui s’étend uniquement aux déterminants de l’espace interne mais qui tient compte des interactions entre les espaces interne et externe. La théorie des hamiltoniens effectifs peut elle aussi être soumise au problème des états intrus, et une alternative plus stable a été développée par Malrieu, Heully et Durand[109]. On note que dans l’approche externally decontracted où l’on traite les *perturbateurs* comme de simples déterminants, la construction de l’hamiltonien effectif est très naturelle. Nous reviendrons sur cet aspect ultérieurement.

Comme nous l’avons présenté succinctement plus haut, lorsqu’on utilise la théorie des perturbations RS on n’a besoin de définir qu’un hamiltonien d’ordre zéro puisque c’est uniquement à partir de celui-ci qu’est déterminé le propagateur. L’aptitude d’une théorie à mieux converger qu’une autre dans l’approche RS se résume donc au choix du H_0 , c’est-à-dire au choix des énergies intervenant aux dénominateurs dans l’expression des coefficients. Dans la théorie des perturbations mono-référence, on peut différencier deux types d’hamiltoniens d’ordre zéro : l’hamiltonien Epstein-Nesbet (EN) et l’hamiltonien Møller-Plesset (MP). La différence profonde entre ces deux hamiltoniens réside dans le fait que le H_0 EN est une sous-partie du véritable hamiltonien ce qui en fait un hamiltonien profondément biélectronique, alors que le H_0 MP quant à lui est un hamiltonien de type champ moyen qui est donc une approche foncièrement mono électronique. Une discussion plus détaillée autour de ces deux approches dans le cadre mono-référence pourra être trouvée en annexe. Dans l’approche multi-références, on peut trouver des hamiltoniens purement mono électroniques tel qu’en CASPT2 avec un H_0 MP, purement biélectroniques en CIPSI avec un H_0 EN, et intermédiaires comme en NEVPT où l’on traite les orbitales inactives en MP et les orbitales actives en EN (hamiltonien de Dyll). Comme conséquence, la méthode CASPT2 n’est pas strictement séparable et a de sévères problèmes d’états intrus, la méthode CIPSI n’est pas séparable mais n’a pas de problèmes d’états intrus, et la méthode NEVPT est séparable et n’a pas de problèmes d’états intrus. Cependant, la méthode NEVPT dans sa version complètement décontractée (externally et internally decontracted) est extrêmement coûteuse.

L'objet principal des travaux que je vais présenter ici concerne l'élaboration de théories externally decontracted se basant sur un H_0 EN en vue de futures versions internally decontracted.

4.2.2 Notions et notations de l'approche EN

On va ici présenter certaines notions et notations utiles aux approches multi-références de la théorie des perturbation, et particulièrement lorsqu'on utilise un hamiltonien d'ordre zéro EN.

On commence par considérer une fonction d'ordre zéro qui est multi-références :

$$|\psi\rangle = \sum_{I=1}^N c_I |I\rangle$$

Celle-ci possède une énergie variationnelle E :

$$E_\psi = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

L'ensemble des déterminants $|I\rangle$, $I = \{1, N\}$ est appelé *l'espace interne*, et l'ensemble de tous les autres déterminants qui ne sont pas contenus dans cet espace est appelé *l'espace externe*.

A titre d'exemple illustratif considérons une fonction d'onde d'ordre zéro de type Complete Active Space Configuration Interaction (CAS-CI), c'est à dire une fonction d'onde de type FCI dans le sous-espace de Hilbert complet (CAS) construit à partir d'un sous-ensemble d'orbitales (appelées orbitales actives) les autres orbitales étant soit doublement occupées (orbitales inactives), soit vides (orbitales virtuelles). Dans ce cas, *l'espace interne* est constitué de l'ensemble de tous les déterminants possibles construits avec des excitations d'ordre quelconque d'orbitales actives vers des orbitales actives. Tous les autres déterminants hors de ce sous-espace CAS appartiennent à *l'espace externe*.

Le sous-ensemble des déterminants $|P\rangle$ de l'espace *externe* connectés par H à au moins un déterminant de l'espace interne ($\exists I$, tel que $\langle P | H | I \rangle \neq 0$) est appelé l'ensemble des déterminants *perturbateurs* (Figure 4.1). Comme ici on va se restreindre à une théorie des perturbations au premier ordre sur la fonction d'onde, *une seule application de H* sur les déterminants de *l'espace interne* sera considérée. L'hamiltonien exprimé en seconde quantification s'écrit à partir d'un ensemble d'opérateurs élémentaires d'excitations à 0-, 1- et 2-corps. Dans la suite nous les noterons avec le symbole \hat{T} , \hat{T}_0 étant l'opérateur identité, \hat{T}_S l'opérateur représentant une simple excitation et \hat{T}_D une double excitation. Tous les déterminants *perturbateurs* seront donc au plus des doubles excitations par rapport aux déterminants de *l'espace interne*.

Dans notre exemple de la fonction d'onde CAS-CI, si on appelle (i, j, \dots) les orbitales *inactives* doublement occupées, (a, b, \dots) les orbitales *actives*, et (r, s, \dots) les orbitales *virtuelles* vides alors une opération de double excitation *purement inactive* définie comme

$$\hat{T}_{D \text{ inact}} = a_r^\dagger a_s^\dagger a_i a_j$$

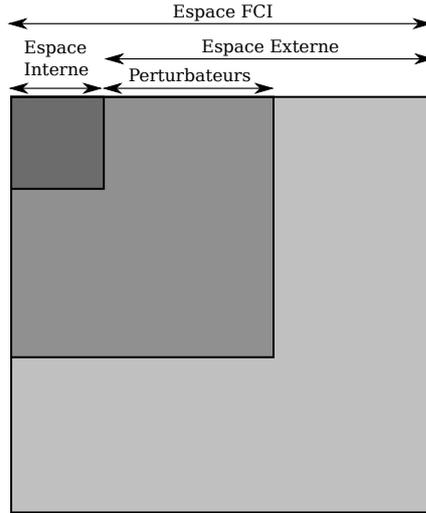


FIGURE 4.1 – Dénominations des différents sous-espaces de l'espace FCI

peut être appliquée à tous les déterminants de l'espace interne et conduit pour chacun d'eux à un perturbateur de l'espace externe. Dépendant du type d'opérateur d'excitation et du type de déterminant considéré dans l'espace interne, l'application de \hat{T} peut conduire, soit à un déterminant interne (excitation active \rightarrow active), soit à un perturbateur (au moins une orbitale inactive ou virtuelle mise en jeu) ou au vecteur nul si au moins une orbitale de départ est inoccupée.

Il est important maintenant d'introduire la notion de parenté entre les déterminants de *l'espace interne* et les déterminants *perturbateurs*. L'application d'une opération d'excitation \hat{T} sur tous les N déterminants de *l'espace interne* engendre un ensemble de déterminants qui peuvent appartenir soit à l'espace interne soit à l'espace des perturbateurs. Nous appellerons \mathcal{P}_T l'ensemble des perturbateurs engendrés par \hat{T}

$$\mathcal{P}_T = \{\text{ensemble des } |P\rangle, \exists |I\rangle \text{ tel que } |P\rangle = \hat{T}|I\rangle\}$$

et nous appellerons \mathcal{I}_T l'ensemble des déterminants de l'espace interne tels que $\hat{T}|I\rangle$ est non-nul et appartient à l'espace des perturbateurs.

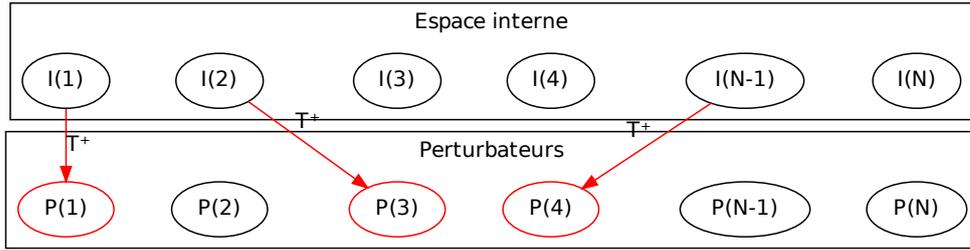


FIGURE 4.2 – Déterminants perturbateurs et leurs parents par l'application de T^\dagger (représentée par une ligne rouge).

Réciproquement, il est important de voir qu'un déterminant *perturbateur* peut avoir plusieurs *parents* dans *l'espace interne*. Pour chaque déterminant *perturbateur* donné, il existe donc un sous-ensemble de déterminants de *l'espace interne* qui engendrent ce déterminant *perturbateur*. Evidemment, l'opérateur d'excitation \hat{T} dans chaque cas est différent (flèches de différentes couleurs dans la figure 4.3).

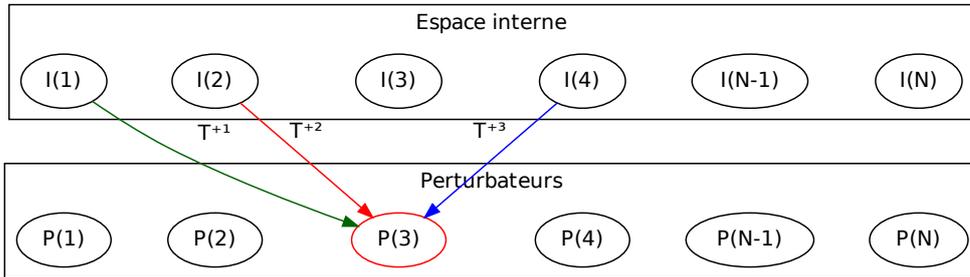


FIGURE 4.3 – Multiples parents d'un déterminant perturbateur.

Dans l'approche EN appliquée aux cas multi-références, le coefficient perturbatif au premier ordre d'un déterminant perturbateur $|P\rangle$ s'écrit de la manière suivante :

$$c^{\text{EN}}(|P\rangle) = \frac{\langle P|H|\psi\rangle}{E_\psi - \langle P|H|P\rangle} = \sum_I c_I \frac{\langle P|H|I\rangle}{E_\psi - \langle P|H|P\rangle}$$

On définit les amplitudes de l'approche EN comme :

$$t_{IP}^{\text{EN}} = \frac{\langle P|H|I\rangle}{E_\psi - \langle P|H|P\rangle}$$

On voit qu'une notion de parenté est introduite dans l'approche EN multi-référence puisqu'on considère un ensemble de parents $|I\rangle$ de l'espace interne pour chaque

perturbateur $|P\rangle$ tel que $\langle P|H|I\rangle \neq 0$. Cependant, la notion de parenté n'est définie ici qu'avec un seul opérateur total d'excitation, à savoir l'hamiltonien total H . On va voir plus loin que l'introduction d'une parenté plus large basée sur l'ensemble des opérations d'excitations élémentaires T^\dagger comme celle que nous venons d'introduire, va nous permettre de généraliser ce type d'approche et de soigner le problème discuté dans la section suivante.

4.2.3 Échec de l'approche EN dans le cas multi-référence

Je souhaite ici illustrer, via une démonstration assez simple, pourquoi l'approche EN ne peut pas être strictement séparable lorsqu'elle est appliquée à des cas multi-références. Il est important de savoir que ce n'est pas typique de l'approche EN puisque dans le cadre d'un hamiltonien MP généralisé on n'obtient pas non plus l'additivité des énergies. J'ai choisi pour ce paragraphe l'approche EN car elle est plus commode à manipuler dans le cadre formel d'une démonstration et aussi parce que c'est principalement avec celle-ci que j'ai travaillé tout au long de ma thèse.

Afin de montrer la non séparabilité de l'approche EN dans le cas multi-références, on va comparer la contribution perturbative à l'énergie au deuxième ordre obtenue pour une double excitation sur un atome d'hélium seul ou lorsqu'il est en présence d'un système *non interagissant* qui serait décrit par une fonction multi-références.

Prenons l'exemple d'un système A qui serait décrit par une fonction d'onde multi-références, et d'un système B qui lui pourrait être décrit par un déterminant Hartree-Fock lorsqu'il est isolé. Par la suite on prendra un atome d'hélium comme système B , et ce pour alléger la démonstration.

On écrit formellement la fonction d'onde du système A comme :

$$|\psi_A\rangle = \sum_{I_A=1}^{N_A} c_{I_A} |I_A\rangle$$

L'énergie de chacun des déterminants $|I_A\rangle$ sera supposée égale (comme lorsqu'on casse totalement une liaison en orbitales délocalisées) et notée e_A :

$$\langle I_A|H|I_A\rangle = e_A \quad \forall |I_A\rangle$$

Cette hypothèse sert ici juste à obtenir une preuve mathématique simple, mais n'est pas strictement nécessaire à la démonstration. Le cas général étant obtenu via le théorème des diagrammes connectés généralisés,[108] je n'ai pas souhaité rentrer ici dans de telles considérations techniques.

L'énergie de la fonction d'onde $|\psi_A\rangle$ contient une partie d'énergie de corrélation venant des interactions entre les différents $|I_A\rangle$, et on l'écrira donc comme :

$$\begin{aligned} E_A &= \frac{\langle \psi_A|H|\psi_A\rangle}{\langle \psi_A|\psi_A\rangle} = \frac{\sum_{I_A, J_A} c_{I_A} \langle I_A|H|J_A\rangle c_{J_A}}{\sum_{I_A} c_{I_A}^2} \\ &= \frac{\sum_{I_A} c_{I_A}^2 \langle I_A|H|I_A\rangle}{\sum_{I_A} c_{I_A}^2} + \frac{\sum_{I_A \neq J_A} c_{I_A} \langle I_A|H|J_A\rangle c_{J_A}}{\sum_{I_A} c_{I_A}^2} \\ &= e_A + \frac{\sum_{I_A \neq J_A} c_{I_A} \langle I_A|H|J_A\rangle c_{J_A}}{\sum_{I_A} c_{I_A}^2} \\ &= e_A + e_A^{corr} \end{aligned}$$

Le système B est quant à lui décrit par un déterminant Hartree-Fock :

$$|\psi_B\rangle = |\text{HF}_B\rangle = a_{1s_B}^\dagger a_{\bar{1}s_B}^\dagger |0\rangle$$

$$E_B = E_B^{\text{HF}}$$

La fonction d'onde multi-référence sur le super système $A + B$ où A et B sont non interagissants (à distance infinie l'un de l'autre par exemple), a bien une structure de produit :

$$\begin{aligned} |\psi_{A+B}\rangle &= a_{1s_B}^\dagger a_{\bar{1}s_B}^\dagger |\psi_A\rangle = \sum_{I=1}^{N_A} c_{I_A} a_{1s_B}^\dagger a_{\bar{1}s_B}^\dagger |I_A\rangle \\ &= \sum_{I=1}^{N_A} c_{I_A} |\text{HF}_B\rangle |I_A\rangle = \sum_{I=1}^{N_A} c_{I_A} |I_{A+B}\rangle \end{aligned}$$

L'énergie obtenue est bien la somme des énergies par fragments :

$$E_{A+B} = \frac{\langle \psi_{A+B} | H | \psi_{A+B} \rangle}{\langle \psi_{A+B} | \psi_{A+B} \rangle} = E_A + E_B = e_A + e_A^{\text{corr}} + E_B^{\text{HF}}$$

Considérons à présent une opération de double excitation de corrélation sur l'atome d'hélium (par exemple la $(1s)^2 \rightarrow (2s)^2$) :

$$\hat{T}_B = a_{2s_B}^\dagger a_{\bar{2}s_B}^\dagger a_{1s_B} a_{\bar{1}s_B}$$

Cette double excitation, si elle est appliquée à l'hélium isolé (donc au système B isolé), génère *un* déterminant doublement excité :

$$\hat{T}_B |\psi_B\rangle = \hat{T}_B |\text{HF}_B\rangle \equiv |D_B^*\rangle$$

On va ici calculer la contribution perturbative au deuxième ordre liée à cette opération de double excitation sur l'atome d'hélium *seul* et la comparer à celle qu'on obtient lorsqu'on procède à la même double excitation dans le super système non interagissant $A + B$.

Le coefficient en perturbation au premier ordre dans l'approche EN du déterminant $|D_B^*\rangle$ associé à la double excitation sur l'hélium seul s'écrit :

$$c_B^{(1)}(|D_B^*\rangle) = \frac{\langle \psi_B | H | D_B^* \rangle}{\langle \psi_B | H | \psi_B \rangle - \langle D_B^* | H | D_B^* \rangle} = \frac{\langle \text{HF}_B | H | D_B^* \rangle}{\langle \text{HF}_B | H | \text{HF}_B \rangle - \langle D_B^* | H | D_B^* \rangle}$$

ce qui implique que la contribution énergétique au deuxième ordre de $|D_B^*\rangle$ est :

$$\begin{aligned} e_B^{(2)}(|D_B^*\rangle) &= \langle \psi_B | H | D_B^* \rangle c_B^{(1)}(|D_B^*\rangle) = \langle \text{HF}_B | H | D_B^* \rangle c_B^{(1)}(|D_B^*\rangle) \\ &= \frac{\langle \psi_B | H | D_B^* \rangle^2}{\langle \psi_B | H | \psi_B \rangle - \langle D_B^* | H | D_B^* \rangle} \\ &= \frac{\langle \text{HF}_B | H | D_B^* \rangle^2}{\langle \text{HF}_B | H | \text{HF}_B \rangle - \langle D_B^* | H | D_B^* \rangle} \end{aligned}$$

Puisque le déterminant $|D_B^*\rangle$ a été créé de manière *unique* par application de \hat{T}_B sur le déterminant Hartree-Fock du système B , on peut aussi associer la contribution perturbative énergétique de $|D_B^*\rangle$ à celle de la double excitation \hat{T}_B :

$$e_B^{(2)}(|D_B^*\rangle) \equiv e_B^{(2)}(\hat{T}_B)$$

Sur le système $A + B$, la même double excitation \hat{T}_B est applicable à *tous* les N_A déterminants constituant la fonction d'onde multi-références (puisqu'elle n'implique aucune orbitale active), et une fois appliquée à celle-ci elle génère N_A déterminants *perturbateurs*. Formellement on appellera chacun de ces *perturbateurs* $|I^*\rangle$:

$$|I^*\rangle \equiv \hat{T}_B |I_{A+B}\rangle = \hat{T}_B |\text{HF}_B\rangle |I_A\rangle = |D_B^*\rangle |I_A\rangle$$

$|I_{A+B}\rangle$ est donc le *parent* de $|I^*\rangle$ via l'application de \hat{T}_B . La contribution énergétique liée à cette double excitation sur le système $A + B$ est donc la *somme des contributions énergétiques individuelles* obtenues pour chacun des *perturbateurs* $|I^*\rangle$:

$$e_{A+B}^{(2)}(\hat{T}_B) = \sum_{I^*=1}^{N_A} e_{A+B}^{(2)}(|I^*\rangle)$$

où l'expression de la contribution énergétique en EN pour un *perturbateur* $|I^*\rangle$ n'est autre que :

$$e_{A+B}^{(2)}(|I^*\rangle) = \langle \psi_{A+B} | H | I^* \rangle c_{A+B}^{(1)}(|I^*\rangle)$$

Commençons par écrire le coefficient en perturbation dans l'approche EN d'un déterminant *perturbateur* $|I^*\rangle$:

$$\begin{aligned} c_{A+B}^{(1)}(|I^*\rangle) &= \frac{\langle \psi_{A+B} | H | I^* \rangle}{\langle \psi_{A+B} | H | \psi_{A+B} \rangle - \langle I^* | H | I^* \rangle} \\ &= \sum_{J=1}^{N_A} c_{J_A} \frac{\langle J_{A+B} | H | I^* \rangle}{\langle \psi_{A+B} | H | \psi_{A+B} \rangle - \langle I^* | H | I^* \rangle} \\ &= \sum_{J=1}^{N_A} c_{J_A} \frac{\langle J_{A+B} | H | I^* \rangle}{E_{A+B} - \langle I^* | H | I^* \rangle} \end{aligned}$$

Comme les fragments sont non interagissants, l'énergie de $|I^*\rangle = |D_B^*\rangle |I_A\rangle$ n'est autre que la somme des énergies de $|I_A\rangle$ et de $|D_B^*\rangle$:

$$\langle I^* | H | I^* \rangle = e_A + \langle D_B^* | H | D_B^* \rangle$$

En injectant cette information et l'expression de l'énergie E_{A+B} , le dénominateur du coefficient $c_{A+B}^{(1)}(|I^*\rangle)$ devient alors :

$$E_{A+B} - \langle I^* | H | I^* \rangle = e_A + e_A^{\text{corr}} + E_B^{\text{HF}} - (e_A + \langle D_B^* | H | D_B^* \rangle)$$

\Leftrightarrow

$$E_{A+B} - \langle I^* | H | I^* \rangle = E_B^{\text{HF}} - \langle D_B^* | H | D_B^* \rangle + e_A^{\text{corr}}$$

Concernant le numérateur, parce que $|I^*\rangle$ généré à partir d'une *double excitation n'impliquant pas la partie active* sur le déterminant $|I_{A+B}\rangle$, et que *tous les autres*

déterminants de la fonction d'onde multi-références $|J_{A+B}\rangle$ sont au moins des *mono excitations* par rapport à $|I_{A+B}\rangle$, il vient alors que le déterminant *perturbateur* $|I^*\rangle$ n'est couplé par H qu'avec $|I_{A+B}\rangle$:

$$\langle J_{A+B}|H|I^*\rangle = 0 \quad \text{si } J_{A+B} \neq I_{A+B}$$

En d'autres termes, $|I_{A+B}\rangle$ est l'unique parent de $|I^*\rangle$. L'élément d'interaction du numérateur se réduit donc à :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{A+B}|H|I^*\rangle &= c_{I_A} \langle I_{A+B}|H|I^*\rangle = c_{I_A} (\langle \text{HF}_B|\langle I_A|) H (|I_A\rangle|D_B^*\rangle) \\ &= c_{I_A} \langle \text{HF}_B|H|D_B^*\rangle \end{aligned}$$

La contribution perturbative d'un déterminant $|I^*\rangle$ devient alors :

$$e_{A+B}^{(2)}(|I^*\rangle) = \frac{(c_{I_A} \langle \text{HF}_B|H|D_B^*\rangle)^2}{E_B^{\text{HF}} - \langle D_B^*|H|D_B^*\rangle + e_A^{\text{corr}}}$$

En sommant sur tous les déterminants *perturbateurs* générés par \hat{T}_B sur $|\psi_{A+B}\rangle$ on obtient donc la contribution totale de la double excitation \hat{T}_B sur le super système $A+B$:

$$\begin{aligned} e_{A+B}^{(2)}(\hat{T}_B) &= \sum_{I^*=1}^{N_A} e_{A+B}^{(2)}(|I^*\rangle) \\ &= \sum_{I_A=1}^{N_A} c_{I_A}^2 \frac{\langle \text{HF}_B|H|D_B^*\rangle^2}{E_B^{\text{HF}} - \langle D_B^*|H|D_B^*\rangle + e_A^{\text{corr}}} \\ &= \left(\frac{\langle \text{HF}_B|H|D_B^*\rangle^2}{E_B^{\text{HF}} - \langle D_B^*|H|D_B^*\rangle + e_A^{\text{corr}}} \right) \sum_{I_A=1}^{N_A} c_{I_A}^2 \end{aligned}$$

et comme la fonction d'onde est normée à 1, il vient finalement :

$$e_{A+B}^{(2)}(\hat{T}_B) = \frac{\langle \text{HF}_B|H|D_B^*\rangle^2}{E_B^{\text{HF}} - \langle D_B^*|H|D_B^*\rangle + e_A^{\text{corr}}} \neq e_B^{(2)}(\hat{T}_B)$$

qui n'est pas égal à l'énergie de la même double excitation sur le système B isolé car rappelons que :

$$e_B^{(2)}(\hat{T}_B) = \frac{\langle \text{HF}_B|H|D_B^*\rangle^2}{E_B^{\text{HF}} - \langle D_B^*|H|D_B^*\rangle}$$

L'approche EN ne donne donc pas accès à des énergies additives même lorsque la fonction d'onde de référence est séparable et possède bien une structure de produit. On voit ici apparaître la raison profonde de cette non additivité : lorsqu'on prend l'énergie de la fonction d'onde $|\psi_{A+B}\rangle$ comme énergie de référence, il apparaît l'énergie de corrélation de A . Ceci implique que l'énergie de corrélation de B dépend du degré de corrélation de A alors que A et B sont non interagissants, ce qui est physiquement incorrect. La méthode CIPSI est l'archétype de l'approche EN pour une fonction d'onde multi-référence. Celle-ci souffre de cette même erreur, et celle-ci est particulièrement importante lorsque la taille du système augmente ou lorsque le système devient dissocié. Nous allons maintenant voir une proposition pour rendre l'approche EN strictement séparable pour les cas multi-références.

4.3 Proposition et implémentation de MRPT2

Dans cette partie je vais détailler les différentes approches relatives à la théorie des perturbations multi-références que j'ai développées à la fin de ma thèse en collaboration avec Jean-Paul Malrieu. Une première initiative a consisté en l'implémentation d'une version basée sur l'hamiltonien EN d'une précédente proposition basée sur la théorie des hamiltoniens effectifs introduite par Heully, Malrieu et Zaitsevskii (HMZ)[104]. Je propose ici une dérivation originale du terme introduit sans justification dans cet article. L'implémentation numérique étant un des meilleurs moyens (à mes yeux) de comprendre une théorie, j'ai pu ici vraiment approfondir mes connaissances dans le domaine de la théorie des perturbations et comprendre les enjeux clés lié à celle-ci. Je présente ici principalement deux tests numériques de ces travaux, et je montre les limitations de l'approche développée ici (limitations qui n'étaient pas connues à l'époque par les auteurs HMZ). Forts de cette expérience numérique, Jean-Paul Malrieu et moi même avons proposé une nouvelle approche, mais le temps nous a manqué pour l'implémenter numériquement.

4.3.1 Version EN et dérivation de la proposition HMZ

Dans l'article [104], les auteurs proposaient une nouvelle version de la théorie des hamiltoniens effectifs strictement séparable pour le cas où l'hamiltonien d'ordre zéro était mono électronique (de type MP). L'idée principale de l'article était l'introduction d'un terme au dénominateur qui éliminait la dépendance des coefficients des déterminants *perturbateurs* à l'énergie de corrélation qu'on pouvait répéter à un déterminant. Dans cet article ce terme était introduit sans justifications, et je propose ici une dérivation originale de ce terme.

Dans ce travail je me suis inspiré de l'idée de l'article de HMZ pour en faire une théorie des perturbations multi-références se basant sur l'hamiltonien EN et où les *perturbateurs* seraient ici traités comme de simples déterminants. Cette approche externallly decontracted a été motivée par plusieurs raisons. La première, d'ordre pratique, est que le programme que nous avons créé est guidé par les déterminants, ce qui rendait facile le traitement déterminant par déterminant de l'approche externallly decontracted. L'autre raison qui m'a intéressée dans l'approche externallly decontracted est qu'avec celle-ci, la version internally decontracted est plus évidente à implémenter. Malheureusement, le temps à manqué pour l'implémentation de la version internally decontracted.

Dérivation originale d'un MRPT2 basé sur l'approche HMZ

Comme nous l'avons vu précédemment, le problème de la non séparabilité de l'approche EN provient du fait qu'on compare l'énergie d'un déterminant seul à celle d'une fonction d'onde pouvant contenir beaucoup d'effets physiques. Il y a là quelque chose de non équitable (ou démocratique si l'on veut) dans ce traitement puisque le déterminant *perturbateur* pourrait potentiellement interagir avec d'autres déterminants *perturbateurs*, ce qui stabiliserait son énergie. Il est important de comprendre que la plupart des interactions entre déterminants de *l'espace*

interne se retrouvent entre les déterminants *perturbateurs*. Ces interactions ont permis de stabiliser l'énergie de la fonction de référence $|\psi\rangle$, elle peuvent aussi jouer un rôle stabilisateur dans l'espace externe. L'idée ici est donc de tenir compte au mieux de ces interactions de telle manière à traiter sur un pied d'égalité les déterminants *perturbateurs* et la fonction d'onde d'ordre zéro. Pour être plus précis, on va ici considérer des fonctions *perturbatrices* qui seront des combinaisons linéaires de déterminants *perturbateurs* (fonctions externally contracted), et on utilisera l'énergie de ces fonctions externes contractées pour élaborer les amplitudes t_{IP} nécessaires à la construction des coefficients des déterminants *perturbateurs*.

Dans un formalisme de perturbation multi-références, on écrit les coefficients des déterminants *perturbateurs* comme la somme, sur tous leurs parents possibles, de contributions liées à ces parents (ici, les parents $|I\rangle$ sont définis avec $\langle I|H|P\rangle \neq 0$)

$$c(|P\rangle) = \sum_{I=1}^N c_I t_{IP}$$

et les amplitudes t_{IP} s'écrivent comme :

$$t_{IP} = \frac{\langle I|H|P\rangle}{\Delta E}$$

Dans le cas EN habituel on prend $\Delta E = E_\psi - \langle P|H|P\rangle$, on va voir maintenant qu'il est possible d'introduire une expression différente pour cette différence d'énergie qui va nous permettre de soigner le problème de la non-sparabilité.

Afin d'avancer dans cette direction nous allons utiliser la notion de parenté généralisée introduite précédemment à partir des opérateurs d'excitations élémentaires \hat{T} (excitations simples et doubles). Rappelons que nous avons noté \mathcal{P}_T l'ensemble des perturbateurs engendrés par \hat{T}

$$\mathcal{P}_T = \{\text{ensemble des } |P\rangle, \exists |I\rangle \text{ tel que } |P\rangle = \hat{T}|I\rangle\}$$

et \mathcal{I}_T l'ensemble des déterminants de l'espace interne tels que $\hat{T}|I\rangle$ est non-nul et appartient à l'espace des perturbateurs.

$$\mathcal{I}_T = \{\text{ensemble des } |I\rangle, \text{ tel que } \hat{T}|I\rangle \neq 0 \text{ et } \hat{T}|I\rangle \in \text{espace externe}\}$$

Le nombre des déterminants de l'espace \mathcal{I}_T sera noté $N_{\mathcal{I}_T}$

On va maintenant introduire la fonction dite *perturbatrice* contractée $|\chi(\hat{T})\rangle$ comme combinaison linéaire générale de *tous* les déterminants *perturbateurs* de \mathcal{P}_T . On a écrit donc :

$$|\chi(\hat{T})\rangle = \sum_{P \in \mathcal{P}_T} \lambda_P |P\rangle$$

où les coefficients λ_P sont appelés "coefficients de contractions des déterminants". Cette fonction contractée bénéficie des interactions entre les différents déterminants qui la constitue, et si les coefficients qui la composent sont bien choisis, son énergie doit être *plus basse* que l'énergie de chacun des déterminants $|P\rangle$ qui la constitue. C'est précisément cette énergie que l'on souhaite utiliser dans le calcul de ΔE . Les coefficients λ doivent maintenant être déterminés. Idéalement on pourrait minimiser l'énergie variationnelle de $|\chi(\hat{T})\rangle$ par rapport à ces coefficients

λ , mais c'est *a priori* beaucoup trop coûteux (coût d'un troisième ordre de perturbation). Il nous faut donc faire des hypothèses sur les coefficients. Nous allons écrire le coefficient λ_P sous la forme

$$\lambda_P = c_I t_{IP}$$

où I est le déterminant de l'espace interne tel que $\hat{T}|I\rangle = |P\rangle$ et on écrira formellement t_{IP} comme

$$t_{IP} = \frac{\langle I|H|P\rangle}{\Delta E_{IP}}$$

Soit maintenant un autre élément $|P'\rangle$ de \mathcal{P}_T et $|I'\rangle$ le déterminant de l'espace interne tel que $\hat{T}|I'\rangle = |P'\rangle$. On peut remarquer que dans le cas où \hat{T} est une double excitation on a alors égalité entre $\langle I|H|P\rangle$ et $\langle I'|H|P'\rangle$. De plus, comme les déterminants $|I\rangle$ et $|I'\rangle$ ne diffèrent que par leurs parties actives, la différence d'énergie entre eux doit être faible devant la différence d'énergie apportée par l'excitation \hat{T} . On va donc faire l'approximation que les amplitudes t_{IP} et $t_{IP'}$ sont égales et plus généralement ceux pour tout couple : [déterminant de l'espace interne, déterminant de l'espace externe engendré par \hat{T} sur le ket de l'espace interne]

$$t_{IP} = t_{JP} = \dots = t_T$$

Les coefficients de contraction s'écrivent alors comme :

$$\lambda_P = c_I t_T$$

Ce qui implique pour la fonction $|\chi(\hat{T})\rangle$:

$$|\chi(\hat{T})\rangle = t_T \left(\sum_{P \in \mathcal{P}_T} c_I |P\rangle \right)$$

Il faut alors trouver l'énergie de celle-ci. Une manière de la calculer serait de prendre la valeur moyenne de l'hamiltonien sur cette fonction d'onde, mais encore une fois ceci représenterait un coût de calcul supplémentaire trop important. On peut cependant remarquer que dans le cas où les déterminants de *l'espace interne* interagissent entre eux via des doubles excitations, les éléments de matrice entre les déterminants *perturbateurs* générés à partir de \hat{T}_D ont *exactement* les mêmes éléments de matrice. Dans le cas où les déterminants de *l'espace interne* interagissent avec des mono excitations, il n'y a plus égalité stricte mais cependant la différence est relativement faible puisqu'elle réside dans les parties inactives et virtuelles. On peut donc faire l'approximation que les éléments de matrice entre les déterminants de *l'espace interne* sont les mêmes que ceux entre les déterminants de $|\chi(\hat{T})\rangle$:

$$\langle P'|H|P\rangle = \langle I'|H|I\rangle$$

De plus, les éléments de matrice diagonaux des $|P\rangle$ sont sensiblement ceux des $|I\rangle$ auxquels on a rajouté une quantité liée à l'excitation \hat{T} . On voit donc que la matrice hamiltonienne dans l'espace des $|P\rangle$ est sensiblement la même que celle associée aux déterminants de l'espace interne, à une constante près sur la diagonale, et que les coefficients de la fonction $|\chi(\hat{T})\rangle$ sont les mêmes que ceux des parents à

une constante multiplicative près (qui n'est autre que t_T). On retrouve donc une équation aux valeurs propres très similaires entre les déterminants *perturbateurs* et entre les déterminants de *l'espace interne*. On peut alors calculer l'énergie de la fonction $|\chi(\hat{T})\rangle$ par projection sur le déterminant $|P\rangle$:

$$\begin{aligned} H|\chi(\hat{T})\rangle &= E_{\hat{T}}|\chi(\hat{T})\rangle \\ \langle P|H|\chi(\hat{T})\rangle &= E_{\hat{T}}\langle P|\chi(\hat{T})\rangle \\ \lambda_P\langle P|H|P\rangle + \sum_{P' \in \mathcal{P}_T} \lambda_{P'}\langle P|H|P'\rangle &= E_{\hat{T}}\lambda_P \\ c_I t_T \langle P|H|P\rangle + \sum_{P' \in \mathcal{P}_T \neq P} c_{I'} t_T \langle P|H|P'\rangle &= E_{\hat{T}} c_I t_T \end{aligned}$$

soit encore :

$$E_{\hat{T}} = \langle P|H|P\rangle + \sum_{P' \in \mathcal{P}_T \neq P} \frac{c_{I'}}{c_I} \langle P|H|P'\rangle$$

D'après les hypothèses faites sur les éléments de matrice entre déterminants *perturbateurs* il vient :

$$\langle P|H|P'\rangle = \langle I|H|I'\rangle$$

Ce qui implique pour l'énergie de la fonction $\chi(\hat{T})$:

$$E_{\hat{T}} = \langle P|H|P\rangle + \sum_{I' \text{ tq } \hat{T}|I'\rangle \neq 0} \frac{c_{I'}}{c_I} \langle I|H|I'\rangle$$

On peut alors calculer relativement simplement une approximation de l'énergie effective de la fonction *contractée* associée à l'application d'une excitation \hat{T} sur la fonction d'onde. Lorsqu'on va calculer le coefficient perturbatif du déterminant $|P\rangle$ dans l'approche multi-référence, pour le calcul de l'amplitude t_{IP} relatif à un parent $|I\rangle$ (et donc à l'opération \hat{T}_{IP}) :

$$t_{IP} = \frac{\langle I|H|P\rangle}{\Delta E_{IP}}$$

on va alors prendre l'énergie de $E_{\hat{T}_{IP}}$ afin de traiter sur un pied d'égalité la différence d'énergie :

$$\Delta E_{IP} = E_{\psi} - E_{\hat{T}_{IP}}$$

On obtient donc les amplitudes suivantes dans cette approche :

$$t_{IP}^{\text{HMZ-EN}} = \frac{\langle I|H|P\rangle}{E_{\psi} - \left(\langle P|H|P\rangle + \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle \neq 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle \right)}$$

Le coefficient au premier ordre s'écrit en fonction de ces nouvelles amplitudes :

$$\begin{aligned} c^{\text{HMZ-EN}}(|P\rangle) &= \sum_I c_I t_{IP}^{\text{HMZ-EN}} \\ &= \sum_{I=1}^N c_I \frac{\langle I|H|P\rangle}{E_{\psi} - \left(\langle P|H|P\rangle + \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle \neq 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle \right)} \\ &= \sum_{I=1}^N c_I \frac{\langle I|H|P\rangle}{E_{\psi} - \left(\langle P|H|P\rangle + \Delta_{IP} \right)} \end{aligned}$$

où le terme Δ_{IP} représente toute l'interaction de $|P\rangle$ avec les déterminants *perturbateurs* qui ont été générés à partir de l'application de \hat{T}_{IP} sur *toute* la fonction de référence :

$$\Delta_{IP} = \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle \neq 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle$$

La contribution énergétique au deuxième ordre s'écrit alors de manière standard en théorie des perturbations comme :

$$e^{\text{HMZ-EN}}(|P\rangle) = \langle \psi|H|P\rangle c^{\text{HMZ-EN}}(|P\rangle)$$

Pour résumer les étapes qui nous ont mené à cette expression, on a donc considéré une approche multi-références dans la construction des coefficients puisqu'on somme sur tous les parents, et mono-référence dans la détermination des amplitudes puisqu'on n'a pris en compte qu'une partie des coefficients des *perturbateurs* dans le calcul de $E_{\hat{T}_{IP}}$. De plus, on a eu recours à une approche projective puisque $E_{\hat{T}_{IP}}$ a été estimée par projection et non pas variationnellement.

Pour être tout à fait précis, dans l'article original [104] les auteurs ont introduit un terme au dénominateur qui dans l'idée est très proche mais qui n'est pas strictement identique à celui dérivé ici. La principale différence avec la version développée ici est, outre l'hamiltonien MP utilisé dans [104], que le dénominateur était exprimé à partir de l'énergie du parent $|I\rangle$ (et non pas de l'énergie corrélée E), à laquelle on rajoutait toutes les interactions qu'on *ne pouvait pas* transférer à $|P\rangle$. Les deux formalismes sont cependant rigoureusement identiques si on prend le même H_0 .

Implication du formalisme : séparabilité stricte

Ce formalisme a la propriété de séparabilité des énergies calculées pour la raison que le terme Δ_{IP} au dénominateur élimine tous les processus d'interaction internes à la fonction d'onde qu'on peut transférer à un déterminant *perturbateur*. Pour s'en convaincre, reprenons le cas d'un déterminant *perturbateur* $|P\rangle$ dont on calcule le coefficient comme :

$$c^{\text{HMZ-EN}}(|P\rangle) = \sum_{I=1}^N c_I \frac{\langle I|H|P\rangle}{E_\psi - \left(\langle P|H|P\rangle + \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle \neq 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle \right)}$$

On note que si l'énergie E_ψ est obtenue comme le minimum d'une quantité variationnelle (telle que dans un calcul CI), alors celle-ci peut se réécrire par projection à partir de l'énergie de n'importe quel déterminant interne $|I\rangle$:

$$\begin{aligned} H|\psi\rangle &= E_\psi|\psi\rangle \\ \langle I|H|\psi\rangle &= E_\psi\langle I|\psi\rangle \\ c_I H_{II} + \sum_{J=1}^N c_J \langle I|H|J\rangle &= E_\psi c_I \\ \Leftrightarrow E_\psi &= H_{II} + \sum_{J=1}^N \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle \end{aligned}$$

La somme sur les $|J\rangle$ des interactions entre $|I\rangle$ et $|J\rangle$ représente tous les processus qui ont stabilisé le déterminant $|I\rangle$ pour lui donner une énergie effective E_ψ .

On a vu que dans l'approche EN appliquée aux cas multi-références, le problème de la séparabilité des énergies provenait du dénominateur dans l'expression du coefficient. Analysons le dénominateur du coefficient dans l'approche HMZ :

$$\begin{aligned}
& E_\psi - \left(\langle P|H|P\rangle + \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle \neq 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle \right) \\
&= H_{II} + \sum_{J=1}^N \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle - \left(\langle P|H|P\rangle + \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle \neq 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle \right) \\
&= H_{II} - \langle P|H|P\rangle + \sum_{J=1}^N \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle - \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle \neq 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle
\end{aligned}$$

On voit apparaître la différence entre tous les processus d'interaction de l'espace interne dont a bénéficié le déterminant $|I\rangle$ et ceux qu'on peut répéter à $|P\rangle$. De cette différence il ne reste que les processus d'interaction qu'on ne peut pas répéter à $|P\rangle$:

$$\sum_{J=1}^N \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle - \left(\sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle \neq 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle \right) = \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle = 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle$$

La différence d'énergie intervenant dans les amplitudes $t_{IP}^{\text{HMZ-EN}}$ devient alors :

$$\begin{aligned}
& E_\psi - \left(\langle P|H|P\rangle + \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle \neq 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle \right) \\
&= H_{II} - H_{PP} + \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle = 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle
\end{aligned}$$

On arrive donc à un coefficient qui s'écrit comme :

$$c^{\text{HMZ-EN}}(|P\rangle) = \sum_{I=1}^N c_I \frac{\langle I|H|P\rangle}{H_{II} - H_{PP} + \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle = 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle}$$

Si on définit l'opération d'excitation interne à la fonction d'onde qui mène de $|I\rangle$ à $|J\rangle$ comme \hat{T}_{IJ} :

$$|J\rangle = \hat{T}_{IJ}|I\rangle$$

on peut alors remarquer que si \hat{T}_{IP} n'est pas applicable sur $|J\rangle$, alors \hat{T}_{IJ} n'est pas applicable sur $|P\rangle$:

$$\hat{T}_{IP}|J\rangle = 0 \Leftrightarrow \hat{T}_{IJ}|P\rangle = 0$$

La somme sur tous les déterminants de l'espace interne $|J\rangle$ à qui on ne peut pas répéter l'excitation \hat{T}_{IP} revient alors à la somme sur tous les déterminants de l'espace interne $|J\rangle$ tels que l'opération d'excitation \hat{T}_{IJ} n'est pas possible sur $|P\rangle$:

$$\sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle = 0} = \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IJ}|P\rangle = 0}$$

Le coefficient devient alors en HMZ-EN :

$$c^{\text{HMZ-EN}}(|P\rangle) = \sum_{I=1}^N c_I \frac{\langle I|H|P\rangle}{H_{II} - H_{PP} + \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IJ}|P\rangle=0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle}$$

$$c^{\text{HMZ-EN}}(|P\rangle) = \sum_{I=1}^N c_I \frac{\langle I|H|P\rangle}{H_{II} - H_{PP} + \tilde{\Delta}_{IP}}$$

où on a fait apparaître $\tilde{\Delta}_{IP}$ qui représente tous les processus d'interaction dont a bénéficié $|I\rangle$ mais *qu'on ne peut pas répéter à $|P\rangle$* :

$$\tilde{\Delta}_{IP} = \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IJ}|P\rangle=0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle$$

On notera que dans l'article [104], l'hamiltonien effectif était donné sous une forme très similaire à celle juste dérivée.

Dans la QDPT qui est séparable, le coefficient s'écrit de manière très similaire à ce qu'on obtient :

$$c^{\text{QDPT}}(|P\rangle) = \sum_{I=1}^N c_I \frac{\langle I|H|P\rangle}{\langle I|H|I\rangle - \langle P|H|P\rangle}$$

La seule différence provient du terme $\tilde{\Delta}_{IP}$ au dénominateur. Puisque par définition $\tilde{\Delta}_{IP}$ représente tous les processus d'interactions dont $|P\rangle$ *ne peut pas bénéficier*, l'apparition de ce terme au dénominateur ne peut pas poser de problème de séparabilité. On peut aussi voir le terme $H_{II} + \tilde{\Delta}_{IP}$ comme l'énergie de $|\psi\rangle$ une fois qu'on a retiré tous les processus stabilisateurs qu'on pouvait répéter à $|P\rangle$.

A titre d'exemple, prenons une double excitation purement inactive (c'est-à-dire n'impliquant aucune orbitale active) appliquée sur le déterminant $|I\rangle$ de la fonction d'onde qui génère un déterminant *perturbateur* $|P\rangle$. Ce déterminant n'interagit qu'avec $|I\rangle$ et puisque tous les processus d'interaction dont a bénéficié ce dernier sont transférables à $|P\rangle$, le coefficient de $|P\rangle$ devient dans le formalisme HMZ :

$$c^{\text{HMZ-EN}}(|P\rangle) = c_I \frac{\langle I|H|P\rangle}{H_{II} - H_{PP}}$$

qui est celui du formalisme de la QDPT qui est strictement séparable.

4.3.2 Tests numériques du MRPT2 HMZ-EN : F_2 et N_2

D'un point de vue numérique, la partie délicate liée à l'implémentation du MR-PT2 proposé vient de la gestion de la répétition des excitations de l'espace actif aux déterminants *perturbateurs*. J'ai implémenté ceci en profitant encore une fois de la représentation des déterminants en terme de liste de bits (tableaux d'entiers) et en m'inspirant de l'algorithme développé pour calculer les degrés d'excitations entre déterminants. Obtenir une version sans "bugs" a nécessité cependant beaucoup d'investissement personnel.

Je présente ici quelques tests numériques que j'ai eu le temps de réaliser. On a ici étudié les molécules de F_2 , $F_2+\text{He}$, et N_2 . Tous les calculs ont été faits à partir

de fonctions d'onde CAS-SCF minimales (2 électrons dans 2 orbitales pour F_2 , 6 électrons dans 6 orbitales pour N_2) réalisés dans les bases cc-pVDZ des atomes considérés. Les cœurs $1s$ des atomes de fluor et d'azote ont été systématiquement gelés. Toutes les orbitales moléculaires ont été localisées suivant la même procédure en utilisant une méthode développée par Aquilante *et col* [110]. Cette localisation des orbitales permet la séparabilité de l'approche Epstein Nesbet dans la théorie des perturbations mono références (cf annexe 3), et de manière générale lorsqu'on utilise des éléments diagonaux de la matrice hamiltonienne (comme dans l'approche EN ou EN-HMZ par exemple), on est obligé de travailler en orbitale localisée.

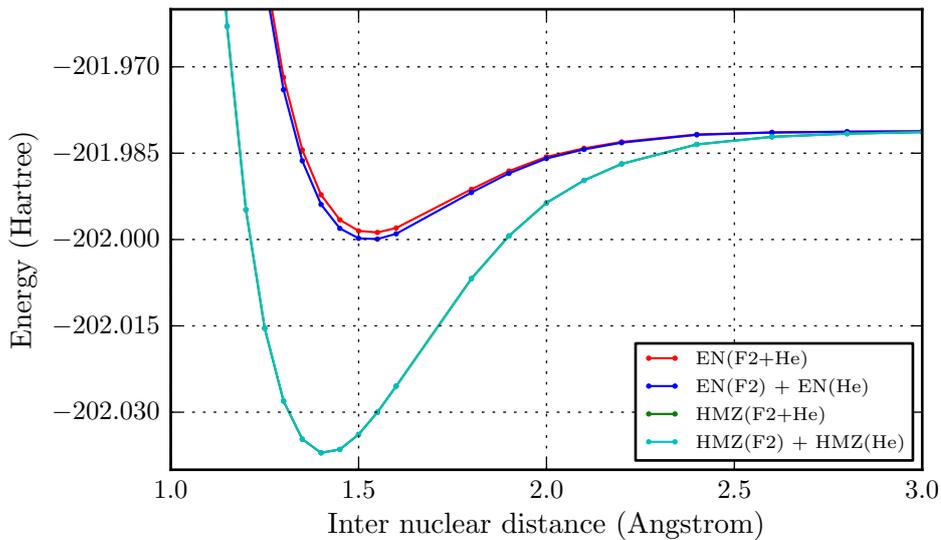


FIGURE 4.4 – Comparaison de l’additivité des énergies calculées en EN et HMZ pour $F_2 + He$. Les courbes vertes et bleu cyan sont superposées.

Sur la figure 4.4 on compare la somme des énergies obtenues pour F_2 (en fonction de la distance interatomique entre atomes de fluor) et He séparément avec celles obtenues pour le super système $F_2 \dots He$ dissocié, et ce pour les perturbations EN et HMZ que j’ai implémentées. On remarque que dans le cas de la perturbation EN, les énergies ne s’ajoutent pas puisqu’il y a une différence notable entre l’énergie du super système et la somme des énergies par système. On note que cette différence est d’autant plus grande lorsqu’on est proche de la géométrie d’équilibre. Ceci s’explique par le fait que puisqu’on travaille ici avec des orbitales moléculaires localisées, l’énergie de corrélation de la molécule F_2 est plus forte dans la région d’équilibre qu’à grande distance. C’est donc lorsque F_2 est à cette géométrie que la double excitation lointaine sur l’atome d’hélium est la plus tamponnée par l’énergie de corrélation sur F_2 dans l’approche EN. Dans l’approche HMZ, on ne peut distinguer les énergies obtenues comme somme des énergies par systèmes ou dans le super système dissocié, ce qui numériquement montre bien que la séparabilité est stricte.

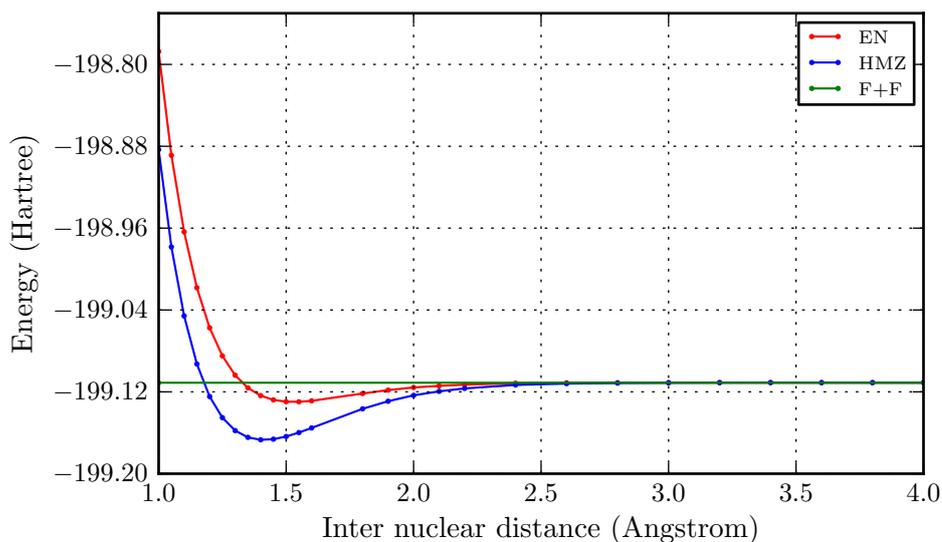


FIGURE 4.5 – F_2 . Comparaison entre les perturbations HMZ et EN

Sur la figure 4.5 on compare les courbes d'énergies potentielles obtenues avec la perturbation EN et HMZ pour la molécule de F_2 . D'après cette figure on remarque que le puits d'énergie potentielle est plus creusé en HMZ qu'en EN. De manière plus quantitative, on reporte les quantités spectroscopiques associées à ces courbes de potentiel sur la table 4.1. D'après cette table on note que l'énergie d'atomisation est plus petite au niveau EN qu'au niveau CAS-SCF, et qu'au niveau HMZ on obtient une valeur trop grande par rapport au FCI mais déjà plus proche qu'en EN. Il est intéressant aussi de noter que les limites de dissociation sont similaire pour les deux théories de perturbation et que celles-ci sont bien deux fois l'énergie calculée en EN pour atome de fluor décrit par un déterminant Hartree-Fock. En effet, avec des orbitales moléculaires localisées la fonction d'onde est constituée de deux déterminants qui n'interagissent pas et dont l'énergie est exactement deux fois l'énergie Hartree-Fock du fluor, ce qui explique les limites correctes de dissociation même au niveau EN multi-référence.

Method	R_{eq}	$\Delta E(\text{mEh})$	k
CAS	1.531	22.1	0.430
CAS+EN	1.529	18.7	0.482
CAS+HMZ	1.412	55.8	1.006
Estimated FCI	1.461	45.3	0.773
Exact NR	1.412	62.0	1.121

TABLE 4.1 – Basis cc-pVDZ : F_2 spectroscopic properties for CASSCF, CASSCF+EN PT2, CASSCF+HMZ PT2 and estimated FCI (CIPSI with 50k determinants)

Sur la figure 4.6, on compare les courbes d'énergie potentielle obtenues pour les perturbations EN et HMZ dans le cas de la molécule de N_2 . D'après cette figure, on remarque que la courbe HMZ présente des discontinuités au voisinage de la géométrie d'équilibre contrairement à la courbe EN.

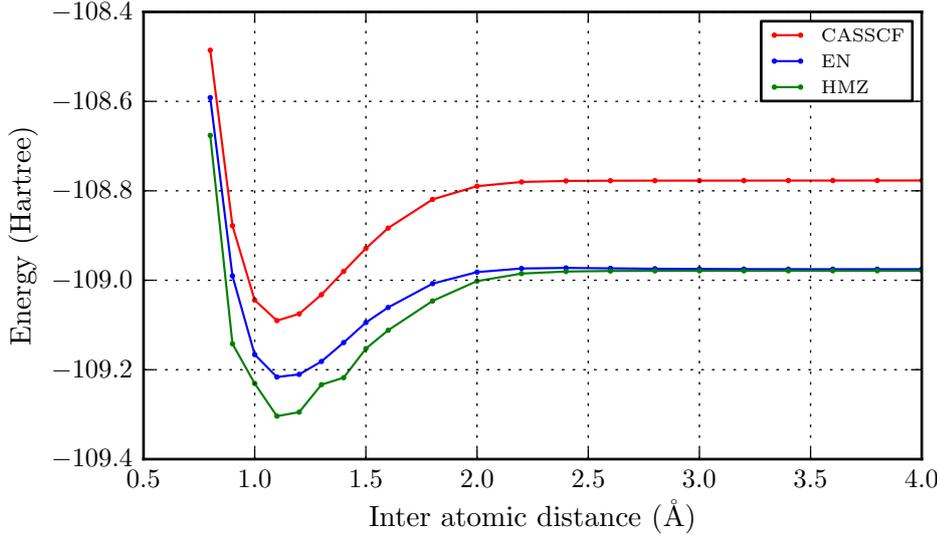


FIGURE 4.6 – N_2 . Comparaison entre les perturbations HMZ et EN

Après analyse, ceci est dû à des instabilités numériques qui sont intrinsèques à la formulation HMZ. En effet, dans celle-ci on introduit au dénominateur le terme suivant :

$$\Delta_{IP} = \sum_{J \text{ tq } \hat{T}_{IP}|J\rangle \neq 0} \frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle$$

Si la somme sur les $|J\rangle$ ne possède aucune restriction, cette quantité est bornée par $E_\psi - H_{II}$ puisque c'est l'énergie de stabilisation du déterminant $|I\rangle$. Cependant, les terme $\frac{c_J}{c_I} \langle I|H|J\rangle$ individuels intervenant dans cette somme n'ont pas nécessairement le même signe, c'est la somme entière qui est négative et qui vaut $E_\psi - H_{II}$. Lorsqu'on procède à des restrictions sur la somme, la quantité obtenue n'est pas forcément de signe négatif ou même bornée puisqu'on divise par le coefficient c_I qui peut être très petit. Du point de vue de la dérivation précédemment obtenue, cela revient à dire que de calculer les énergies par projection des fonctions contractées $|\chi(\hat{T}_{IP})\rangle$ n'est plus justifié probablement parce que les coefficients qui la constituent sont loin de leur minimum variationnel. Ce problème peut donc se manifester dans l'approche HMZ.

4.3.3 Nouvelle proposition

L'expérience numérique nous a montré que cette approche pouvait fonctionner dans certains cas, mais que dans d'autres on pouvait se retrouver face à des instabilités numériques. Ceci vient principalement du fait qu'on a calculé par projection les énergies des fonctions contractées $|\chi(\hat{T}_{IP})\rangle$ alors que le principe variationnel sur celles-ci n'était pas strictement appliqué. Rappelons que celles-ci s'écrivent :

$$|\chi(\hat{T}_{IP})\rangle = t_{IP} \left(c_I |P\rangle + \sum_{P_J=1}^{N_J} c_J |P_J\rangle \right)$$

On peut donc la réécrire directement à partir de la fonction contractée $|\psi\rangle$:

$$\begin{aligned} |\chi(\hat{T}_{IP})\rangle &= t_{IP} \left(\hat{T}_{IP} c_I |I\rangle + \sum_{P_J=1}^{N_J} c_J \hat{T}_{IP} |J\rangle \right) \\ &= t_{IP} \hat{T}_{IP} \left(c_I |I\rangle + \sum_{P_J=1}^{N_J} c_J |J\rangle \right) \\ &= t_{IP} \hat{T}_{IP} |\psi\rangle \end{aligned}$$

Puisque calculer l'énergie par projection de cette fonction n'est pas stable en pratique, on doit alors calculer l'énergie variationnelle de celle-ci :

$$E_{\hat{T}_{IP}} = \frac{\langle \chi(\hat{T}_{IP}) | H | \chi(\hat{T}_{IP}) \rangle}{\langle \chi(\hat{T}_{IP}) | \chi(\hat{T}_{IP}) \rangle} = \frac{\langle \psi \hat{T}_{IP}^\dagger | H | \hat{T}_{IP} \psi \rangle}{\langle \psi \hat{T}_{IP}^\dagger | \hat{T}_{IP} \psi \rangle}$$

Comme dit précédemment, évaluer cette valeur moyenne peut coûter assez cher en temps de calcul, mais nous assure que l'énergie calculée est variationnelle. On peut remarquer cependant que la différence d'énergie qu'on va calculer au dénominateur s'écrit comme une différence de valeurs moyennes :

$$\Delta E_{IP} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - \frac{\langle \psi \hat{T}_{IP}^\dagger | H | \hat{T}_{IP} \psi \rangle}{\langle \psi \hat{T}_{IP}^\dagger | \hat{T}_{IP} \psi \rangle}$$

La différence est en fait plus facilement calculable que la valeur moyenne $\frac{\langle \psi \hat{T}_{IP}^\dagger | H | \hat{T}_{IP} \psi \rangle}{\langle \psi \hat{T}_{IP}^\dagger | \hat{T}_{IP} \psi \rangle}$. En supposant que les éléments de matrice *hors diagonaux* sont les mêmes dans les deux valeurs moyennes, on peut facilement à partir des matrices densités à un et deux corps calculer directement la différence ΔE_{IP} . L'avantage de cette formulation est qu'on affecterait une différence d'énergie *propre* à chaque opération d'excitation \hat{T}_{IP} , ce qui implique que tous les déterminants *perturbateurs* générés par cette excitation auront le même dénominateur dans la parenté. Si l'algorithme est guidé par les excitations, on n'a alors à calculer qu'une seule fois la quantité ΔE_{IP} , ce qui est avantageux. Avec cette proposition, on garderait bien la séparabilité stricte tout en évitant les instabilités numériques. Le temps nous a manqué pour implémenter cette version, mais je laisse ceci pour de futures études.

4.4 Le CISD(SC)² : correction de size consistency pour le CISD

4.4.1 Introduction

Lorsqu'un système peut être raisonnablement décrit par un déterminant Hartree-Fock, les approches mono-références donnent en général de bons résultats. Celles-ci peuvent se diviser en deux grandes catégories : les méthodes variationnelles et les méthodes perturbatives. Les méthodes variationnelles sont essentiellement représentées par les approches CI telles que le CISD, CISDTQ. Celles-ci permettent de traiter une partie des effets de corrélation électronique mais souffrent

cruellement de leur size inconsistance, ce qui les rend délicates à employer pour les calculs de différences d'énergies. Les méthodes perturbatives quant à elles peuvent se diviser entre les approches purement perturbatives telle que la série MP (MP2, MP4 etc ...), et celles que je qualifierais de projectives qui regroupent les méthodes CC (CCSD, CCSD(T)) et les méthodes de CI habillées (Coupled Electron Pair Approximation (CEPA), CISD(SC)²). Dans les méthodes projectives, on a toujours une procédure d'optimisation numérique (comme en CI standard), mais on injecte de l'information de la théorie des perturbations via une projection dans un sous espace de référence. Ces méthodes ont l'avantage de pouvoir utiliser des formes de fonctions d'onde ayant la structure produit sans jamais avoir à calculer explicitement tous les éléments de cette fonction d'onde. On obtient donc des énergies qui ne sont plus variationnelles, mais qui ont la propriété d'être strictement size consistante.

Ici je souhaite présenter la méthode CISD(SC)², ainsi que sa généralisation au cas où l'on n'a sélectionné qu'un sous ensemble de l'espace CISD. Une contextualisation de cette méthode par rapport aux méthodes CEPA et CC pourra être trouvée par le lecteur en annexe.

4.4.2 Les idées de bases du CISD(SC)²

Le CISD est une méthode mono-référence qui a l'avantage de se restreindre aux simples et doubles excitations par rapport au déterminant Hartree-Fock, et qui peut donc *a priori* capter les effets majeurs de corrélation électronique. Cependant, cette méthode souffre de la size inconsistance de son énergie et de sa fonction d'onde. Le CISD(SC)² est une méthode qui consiste à habiller itérativement la matrice CISD par les effets des triples et quadruples excitations dont on sait, par des arguments perturbatifs (cf annexe C), qu'ils rétablissent la size consistante de l'énergie.

Commençons par fixer les notations. On considère une fonction d'onde qui s'exprime sur l'ensemble des simples et doubles excitations et dont on choisit d'exprimer les coefficients en normalisation intermédiaire :

$$|\psi_{\text{CISD}}\rangle = |\text{HF}\rangle + \sum_S t_S |S\rangle + \sum_D t_D |D\rangle$$

Ici les déterminants notés par $|S\rangle$ sont des simples excitations par rapport au déterminant Hartree-Fock, et les doubles excitations par rapport au déterminant Hartree-Fock sont notés $|D\rangle$. On note \hat{T}_S et \hat{T}_D les opérateurs d'excitation qui permettent, respectivement, de générer la mono excitation $|S\rangle$ et la double excitation $|D\rangle$ à partir du déterminant Hartree-Fock :

$$|S\rangle = \hat{T}_S |\text{HF}\rangle$$

$$|D\rangle = \hat{T}_D |\text{HF}\rangle$$

Si on diagonalise l'hamiltonien dans la base des déterminants du CISD, on obtient alors les coefficients t_S et t_D optimaux pour minimiser l'énergie *variationnelle* de cette fonction d'onde, mais dont on sait qu'elle n'est pas *size consistante*. Les problèmes principaux liés à la size consistante proviennent ici du fait que la fonction

d'onde CISD n'a pas une structure de produit, ce qui implique que son énergie ne peut pas être size consistante. La théorie des perturbations mono-référence nous apprend cependant que ce sont les quadruples excitations *comme produits de doubles excitations* qui manquent à la fonction d'onde CISD ainsi que les triples excitations comme produit de mono et doubles excitations. Notons cependant qu'à cause du théorème de Brillouin,[111, 112, 113] les coefficients des mono excitations sont beaucoup plus petits que les coefficients des doubles excitation, ce qui implique que les triples comme produits de doubles et mono excitations sont relativement faibles. L'idée du CISD(SC)² est de prendre en compte des interactions entre les doubles et les quadruples excitations (puisque les triples sont négligeables à cette échelle), et entre les monos et les triples.

On va ici considérer la fonction d'onde composée des déterminants du CISD *ainsi que des triples et quadruples excitations* par rapport au déterminant HF :

$$|\psi_{\text{CISD(SC)}^2}\rangle = |\text{HF}\rangle + \sum_S t_S |S\rangle + \sum_D t_D |D\rangle + \sum_T t_T |T\rangle + \sum_Q t_Q |Q\rangle$$

L'équation aux valeurs propres pour cette fonction d'onde s'écrit :

$$H|\psi_{\text{CISD(SC)}^2}\rangle = E|\psi_{\text{CISD(SC)}^2}\rangle$$

L'énergie E s'écrit ici par projection sur le déterminant Hartree-Fock :

$$\langle \text{HF} | H | \psi_{\text{CISD(SC)}^2} \rangle = E \langle \text{HF} | \psi_{\text{CISD(SC)}^2} \rangle$$

ce qui d'après le théorème de Brillouin s'écrit à partir des interactions de Hartree-Fock *uniquement* avec les doubles excitations :

$$E = \langle \text{HF} | H | \text{HF} \rangle + \sum_D t_D \langle \text{HF} | H | D \rangle$$

On peut alors définir l'énergie de corrélation associée à une double excitation $|D\rangle$:

$$e_D^{\text{corr}} \equiv t_D \langle \text{HF} | H | D \rangle$$

ce qui nous permet de réécrire l'énergie E comme l'énergie Hartree-Fock à laquelle s'ajoute la somme sur toutes les doubles excitations des énergies de corrélation associées à ces doubles excitations :

$$E = E_{\text{HF}} + \sum_D e_D^{\text{corr}}$$

L'énergie de corrélation *totale* est alors simplement la somme de toutes les énergies de corrélation :

$$e_{\text{total}}^{\text{corr}} = \sum_D e_D^{\text{corr}} = \sum_D t_D \langle \text{HF} | H | D \rangle$$

Le rôle des doubles excitations étant dominant dans cette fonction d'onde, commençons par la projeter sur une double excitation $|D\rangle$:

$$\langle D | H | \psi_{\text{CISD(SC)}^2} \rangle = E \langle D | \psi_{\text{CISD(SC)}^2} \rangle$$

$$\begin{aligned}
& t_D \langle D|H|D \rangle + \langle D|H|HF \rangle + \sum_S t_S \langle D|H|S \rangle \\
& + \sum_{D' \neq D} t_S \langle D|H|D' \rangle + \sum_T t_T \langle D|H|T \rangle + \sum_Q t_Q \langle D|H|Q \rangle = E t_D
\end{aligned}$$

Si on connaissait ces coefficients t_T et t_Q , on pourrait alors habiller l'élément de matrice diagonal $\langle D|H|D \rangle$ par l'interaction de la double $|D \rangle$ avec les triples $|T \rangle$ et quadruples $|Q \rangle$:

$$\begin{aligned}
& t_D \langle D|H|D \rangle + \langle D|H|HF \rangle + \sum_S t_S \langle D|H|S \rangle \\
& + \sum_{D' \neq D} t_S \langle D|H|D' \rangle + \sum_T t_T \langle D|H|T \rangle + \sum_Q t_Q \langle D|H|Q \rangle = E t_D \\
& \Leftrightarrow \\
& t_D \left(\langle D|H|D \rangle + \frac{1}{t_D} \left(\sum_T t_T \langle D|H|T \rangle + \sum_Q t_Q \langle D|H|Q \rangle \right) \right) \\
& + \langle D|H|HF \rangle + \sum_S t_S \langle D|H|S \rangle + \sum_{D' \neq D} t_{D'} \langle D|H|D' \rangle = E t_D
\end{aligned}$$

Il faudrait donc deviner les coefficients des triples et quadruples excitations. Or, dans la théorie des perturbations (cf annexe C) on montre que, sous l'hypothèse d'additivité des énergies d'excitations, la partie dominante du coefficient d'une quadruple est construite comme la somme de tous les produits de doubles excitations menant à cette quadruple. De même, on montre qu'une partie des coefficients des triples excitations est constituée des produits de coefficients de mono et doubles excitations. Comme les coefficients des mono excitations sont très petits devant les coefficients des doubles, l'interaction des doubles avec les triples sera ici négligée et on se concentrera ici sur l'interaction des doubles avec les quadruples. On a donc l'équation suivante pour la double équation $|D \rangle$:

$$\begin{aligned}
& t_D \left(\langle D|H|D \rangle + \frac{1}{t_D} \sum_Q t_Q \langle D|H|Q \rangle \right) \\
& + \langle D|H|HF \rangle + \sum_S t_S \langle D|H|S \rangle + \sum_{D' \neq D} t_{D'} \langle D|H|D' \rangle = E t_D
\end{aligned}$$

qu'on peut réécrire comme :

$$\begin{aligned}
& t_D (\langle D|H|D \rangle + \Delta_D) \\
& + \langle D|H|HF \rangle + \sum_S t_S \langle D|H|S \rangle + \sum_{D' \neq D} t_{D'} \langle D|H|D' \rangle = E t_D
\end{aligned}$$

où on fait apparaître Δ_D qui est l'habillage diagonal de la double excitation $|D \rangle$ par son interaction avec les quadruples :

$$\Delta_D = \sum_Q \frac{t_Q}{t_D} \langle D|H|Q \rangle$$

Cette équation aux valeurs propres est en fait la même que celle du CISD où l'on aurait remplacé l'élément diagonal de la matrice $\langle D|H|D\rangle$ par $\langle D|H|D\rangle + \Delta_D$. Reste maintenant à expliciter les coefficients des quadruples afin d'obtenir une expression de cet habillage diagonal Δ_D .

Considérons une quadruple qui serait générée à partir de l'application d'une opération de double excitation $\hat{T}_{D'}$ sur la double excitation $|D\rangle$:

$$|Q\rangle = \hat{T}_{D'}|D\rangle$$

D'après la théorie des perturbations mono-référence, sous l'hypothèse d'additivité des dénominateurs, le coefficient de cette quadruple peut s'écrire comme suit :

$$t_Q = t_D t_{D'} + \delta t_Q$$

où on a fait intervenir les coefficients respectifs t_D et $t_{D'}$ des doubles excitations $|D\rangle$ et $|D'\rangle$, ainsi que le terme δt_Q qui est constitué de tous les *autres produits de coefficients de doubles qui mènent à cette quadruple excitation*. A présent, analysons l'élément d'interaction entre la double excitation $|D\rangle$ et la quadruple $|Q\rangle$:

$$\langle D|H|Q\rangle = \langle D|H\hat{T}_{D'}|D\rangle = \langle HF|H|D'\rangle$$

Dans l'habillage diagonal Δ_D , le terme lié à la quadruple $|Q\rangle$ se résume alors à

$$\begin{aligned} \frac{t_Q}{t_D} \langle D|H|Q\rangle &= \frac{t_D t_{D'} + \delta t_Q}{t_D} \langle HF|H|D'\rangle \\ &= e_{D'}^{\text{corr}} + \frac{\delta t_Q}{t_D} \langle HF|H|D'\rangle \end{aligned}$$

Dans cet habillage, on a fait apparaître l'énergie de corrélation liée à la double excitation $|D'\rangle$ qui est une quantité nécessairement négative, et un terme dont le signe n'est pas défini. Du point de vue perturbatif (cf annexe C), le premier terme est appelé le terme déconnecté de la quadruple et le second le terme connecté. Les ordres de grandeur de ces deux termes sont assez différents puisque dans le second, le δt_Q fait intervenir une somme de produits qui ne sont pas tous de même signe, ce qui mène en général à beaucoup d'annulations terme à terme, rendant donc ce terme assez petit. Si on le néglige, l'habillage d'une double excitation par la quadruple $|Q\rangle = \hat{T}_{D'}|D\rangle$ n'est autre que l'énergie de corrélation de la double excitation $|D'\rangle$ qui a servi à générer cette quadruple à partir de $|D\rangle$. En d'autres termes, l'habillage venant de la quadruple $|Q\rangle = \hat{T}_{D'}|D\rangle$ est directement l'énergie de corrélation de $|D'\rangle$ qu'on a répété à $|D\rangle$. L'habillage total de l'élément de matrice diagonal de $|D\rangle$ n'est autre que *la somme de toutes les énergies de corrélation des doubles excitations qu'on peut lui répéter* :

$$\Delta_D = \sum_{D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} e_{D'}^{\text{corr}}$$

Il est important ici de noter que tous les termes associés à des doubles excitations $|D'\rangle$ qu'on ne peut pas répéter à $|D\rangle$ (à cause du principe de Pauli) ne doivent pas être pris en compte puisqu'ils représentent des interactions avec des quadruples

excitations qui n'existent pas. On appelle ces termes les EPV, et une discussion autour de ces termes pourra être trouvée en annexe dans la partie dédiée à la théorie des perturbations ainsi qu'à celle dédiée aux méthodes CEPA.

On a donc ici pris en compte les interactions des doubles excitations avec les quadruples exprimées comme produits de doubles, et cette interaction a été mise sous la forme d'un habillage diagonal qui n'est autre que l'énergie de corrélation transférable à une double excitation $|D\rangle$. Les mono excitations n'interagissent pas avec les quadruples excitations, mais on peut cependant générer les triples excitations comme produits de mono et de doubles excitations. L'interaction des simples avec les triples excitations peut être pris en compte dans un terme d'habillage diagonal des éléments de matrice des mono excitations, tout comme on l'a fait pour les interactions entre doubles et quadruples excitations. Cet habillage pour une mono excitation $|S\rangle$ est constitué de la somme des énergies de corrélation associées aux doubles excitations qu'on peut répéter à cette mono excitation $|S\rangle$:

$$\Delta_S = \sum_{D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|S\rangle \neq 0} e_{D'}^{\text{corr}}$$

L'habillage CISD(SC)² est donc diagonal, et consiste en la somme de toute l'énergie de corrélation qu'on peut transférer à un déterminant (hormis le déterminant HF bien sûr). Une fois qu'on a défini les habillages diagonaux des éléments de la matrice CISD, on se retrouve avec un problème d'équation aux valeurs propres tout à fait standard, et on peut donc diagonaliser la matrice habillée comme on l'aurait fait en CISD standard.

4.4.3 Quelques aspects pratiques du CISD(SC)²

Un calcul CISD(SC)² se fait comme suit : on diagonalise un hamiltonien CISD pour obtenir les coefficients des doubles excitations, et donc les énergies de corrélation associées. On habille ensuite les éléments de matrice diagonaux des simples et doubles excitations via la possible répétition des doubles excitations sur ceux-ci. On rediagonalise alors la matrice habillée qui nous donne de nouveaux jeux de coefficients pour les doubles dont on tire de nouvelles énergies de corrélation, puis on réitère l'habillage jusqu'à convergence de l'énergie. En pratique, après trois itérations (SC)², l'énergie de corrélation a déjà convergé à 10^{-5} Eh, et les diagonalisations sont de plus en plus rapides avec la méthode de Davidson puisque d'une itération sur l'autre les coefficients changent de moins en moins à mesure que l'énergie de corrélation converge.

Hormis les étapes de diagonalisation, l'habillage (SC)² tel que nous l'avons implémenté est fait en répétant explicitement toute l'énergie de corrélation qu'on peut répéter par déterminant. De fait, si on a N_{doubles} doubles excitations et N_{mono} mono excitations, on doit alors effectuer $N_{\text{doubles}}(N_{\text{doubles}} + N_{\text{mono}})$ opérations, ce qui revient à $\mathcal{O}(N_{\text{double}}^2)$ puisque les mono excitations sont minoritaires. Cette étape peut paraître coûteuse mais elle est en fait moins chère qu'une itération de Davidson (puisque'il est déterminant driven dans notre implémentation), et a la propriété d'être totalement parallélisable, ce qui de fait ne limite jamais nos calculs. De plus, j'ai optimisé l'algorithme qui teste si une double excitation est répétable ou pas sur une mono ou une double en remarquant qu'il y avait des

règles simples en termes de degrés d'excitations, ce qui m'a permis de réutiliser l'algorithme ultra rapide de calcul de degré d'excitation entre déterminant que nous avons implémenté avec A. Scemama (cf annexe). En pratique, un calcul $(SC)^2$ ne coûte que trois ou quatre fois plus cher qu'un calcul CISD standard.

4.4.4 Comparaison avec le CCSD

La méthode CISD(SC)² peut être considérée comme une approximation du CCSD puisque la différence majeure entre le CCSD et le CISD(SC)² est que les quadruples excitations sont considérées en CCSD comme la somme de *tous* les produits de doubles excitations, tandis qu'on ne considère que les termes déconnectés en CISD(SC)². Une analyse plus détaillée des différences entre CISD(SC)² et CCSD pourra être trouvée en annexe. Afin d'étudier les différences entre le CCSD et le CISD(SC)², on a réalisé différentes courbes de potentiel dans deux cas différents, à savoir celles des dimères de néon et de fluor. La différence profonde entre ces deux systèmes est que dans le cas de Ne₂, à dissociation l'énergie Hartree-Fock est size consistante, alors que ce n'est pas le cas de F₂. La raison profonde vient du fait que F₂ dissocie en un singulet *intrinsèquement* à couche ouverte (et donc multi-référence), alors que Ne₂ dissocie en un singulet à couche fermée qui peut être bien décrit comme un seul déterminant Hartree-Fock. Une autre différence importante qui peut exister entre ces deux systèmes est que contrairement à Ne₂, F₂ est un système avec de la corrélation statique non négligeable puisque même à la géométrie d'équilibre l'amplitude correspondant à la double excitation $(\sigma)^2 \rightarrow (\sigma^*)^2$ est de l'ordre de 0.2 en valeur absolue.

Ne₂

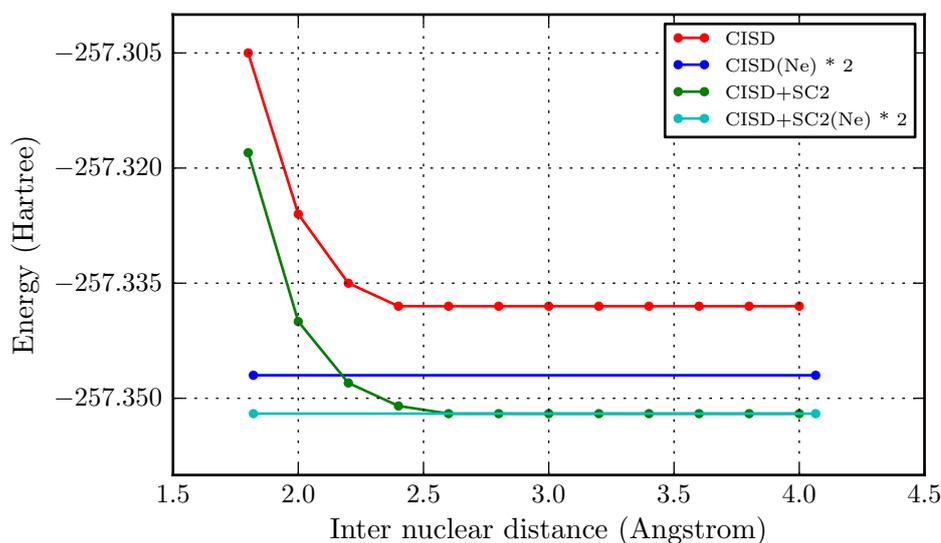


FIGURE 4.7 – Comparaison entre le CISD et le CISD(SC)² dans le cas du dimère de Néon en fonction de la distance inter nucléaire

Le premier test à faire dans le cas du CISD(SC)² est de vérifier la size consistence de la méthode. Le CISD(SC)² n'étant pas invariant par rotation des orbitales

occupées ou virtuelles, il faut alors s’assurer que les orbitales occupées et virtuelles du Néon dans le dimère dissocié ou dans l’atome sont bien les mêmes. Pour y arriver on a utilisé une procédure de localisation inspirée des travaux de Aquilante [110] qui permet de localiser les orbitales occupées et virtuelles sans *a priori*. On a représenté sur la figure 4.7 les courbes d’énergies obtenues en CISD et CISD(SC)² (obtenus en cc-pVDZ) en fonction de la distance internucléaire entre les atomes de néon. Sur cette figure on voit nettement que la limite de dissociation du CISD sur le dimère de néon n’est pas bonne tandis que celle du CISD(SC)² l’est. Ceci illustre bien que la méthode CISD(SC)² donne bien accès à des énergies qui sont size consistantes lorsque les fragments dissocient en singulet couche fermé.

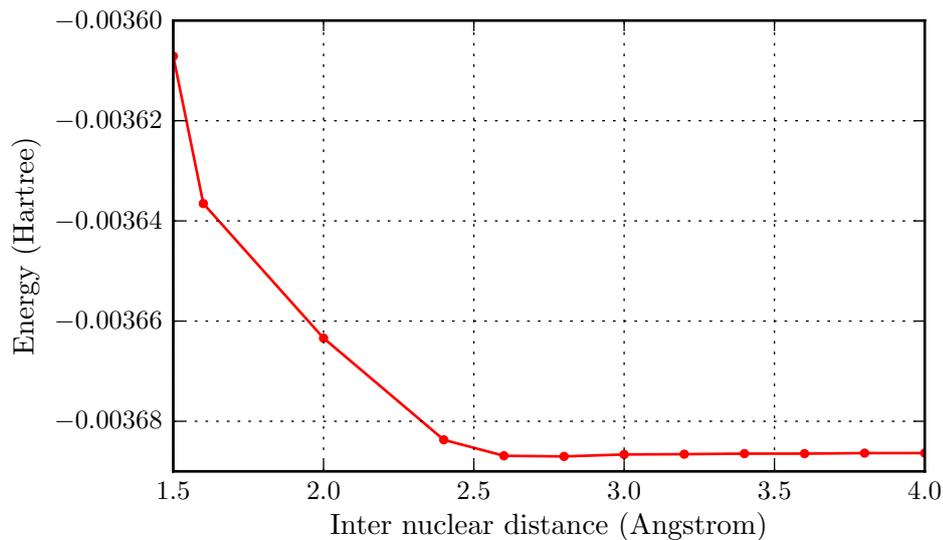


FIGURE 4.8 – Différence des énergies totales entre le CCSD et le CISD(SC)² ($E_{\text{CCSD}} - E_{\text{CISD(SC)}^2}$) dans le cas du dimère de Néon en fonction de la distance inter nucléaire

Afin de le comparer avec le CCSD, on représente sur la figure 4.8 la différence des énergies totales obtenues en CCSD et CISD(SC)² en fonction de la distance inter nucléaire. On voit alors que le CCSD est systématiquement plus bas que le CISD(SC)², mais que la différence varie très peu avec la distance (de l’ordre de 10^{-5} Hartree), et de fait, le CISD(SC)² est essentiellement parallèle au CCSD dans ce cas. Ceci nous indique donc que pour la corrélation dynamique de type forces de dispersion (qui dominent dans ce cas), les effets connectés des quadruples sont relativement constants en fonction de la distance. On peut donc dire que pour ce genre de système, le CISD(SC)² est une très bonne approximation du CCSD.

F₂

Le cas de F₂ est plus représentatif de la difficulté des cas moléculaires puisqu’il existe un couplage fort entre la corrélation statique et dynamique. On représente sur la figure 4.9 les courbes d’énergies potentielles obtenues avec le CISD, CISD(SC)² et CCSD en base cc-pVDZ (les électrons 1s des atomes de fluor ont été gelés) . On remarque que la forme de la courbe en CISD(SC)² est relativement parallèle à celle du CCSD. Afin de quantifier ceci, on représente sur la courbe 4.10 la différence entre les énergies totales obtenues en CCSD et CISD(SC)². De cette courbe

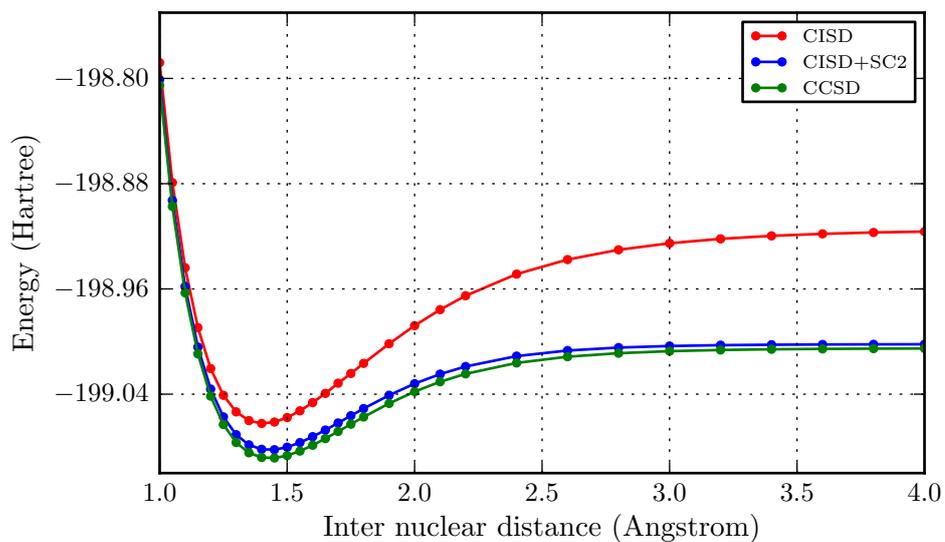


FIGURE 4.9 – Comparaison entre le CCSD et le CISD(SC)² dans le cas du dimère de fluor (cc-pVDZ) en fonction de la distance inter nucléaire

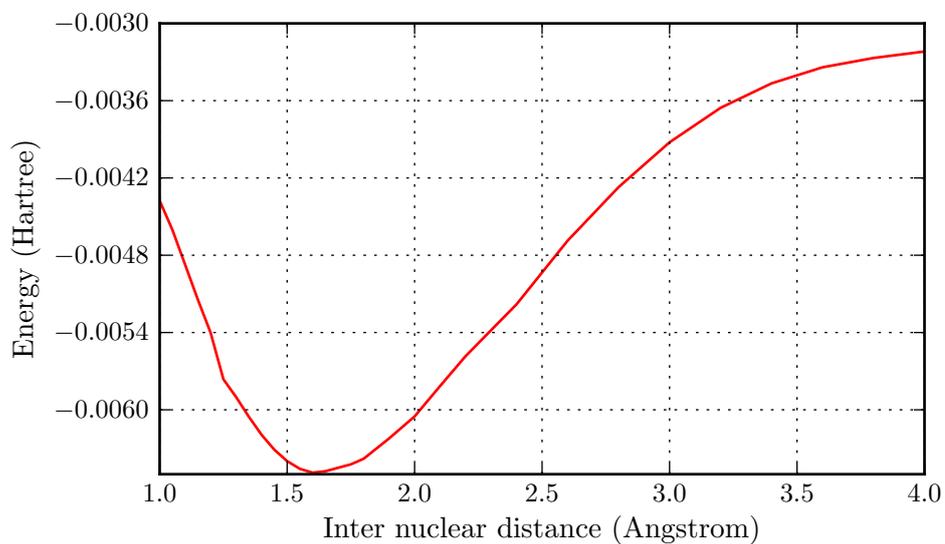


FIGURE 4.10 – Différence des énergies totales entre le CCSD et le CISD(SC)² ($E_{\text{CCSD}} - E_{\text{CISD(SC)}^2}$) dans le cas du dimère de fluor en fonction de la distance inter nucléaire

on remarque que l'écart entre le CISD(SC)² et le CCSD est beaucoup plus grand sur F₂ que sur Ne₂, particulièrement au voisinage de 1.45 Å qui est la géométrie d'équilibre de la molécule dans la base. Ceci nous indique que les effets connectés des quadruples sont relativement importants dans cette région là.

4.5 Version Sélectionnée du CISD(SC)²

Comme nous l'avons vu précédemment, l'approche CISD(SC)² est intéressante puisqu'elle permet d'approcher le CCSD à peu de frais. L'inconvénient de cette méthode (outre l'approche foncièrement mono-référence) est qu'elle prend *toutes* les simples et doubles excitations en compte, alors que parmi celles-ci seules quelques unes sont vraiment importantes. Si on veut pouvoir construire des fonctions d'essai pour le FN-DMC à partir de l'approche CISD(SC)², il serait alors intéressant de pouvoir obtenir une version sélectionnée du CISD(SC)². Formellement, si on applique l'algorithme CIPSI en restreignant les générateurs à n'être que le déterminant Hartree-Fock, on sélectionnera alors itérativement les simples et doubles excitations, et uniquement celles-ci. On peut donc facilement obtenir un sous espace du CISD via l'algorithme CIPSI, et une fois celui-ci obtenu il nous suffit d'appliquer l'algorithme (SC)² à cet ensemble de déterminants pour obtenir une version sélectionnée de l'algorithme CISD(SC)². Pour aller plus loin, il serait aussi intéressant de pouvoir obtenir une théorie de perturbation qui soit réaliste par rapport à l'espace cible qu'est le CISD(SC)². Ainsi, on pourrait alors adapter l'algorithme de CIPSI à E_{PT_2} constant développé dans le chapitre 1 à l'algorithme CISD(SC)².

Je vais ici détailler principalement l'approche perturbative que j'ai mise au point pour l'algorithme CISD(SC)² sélectionné en la comparant avec l'approche plus naïve à la CIPSI.

4.5.1 Théorie de perturbations pour le CISD(SC)² : l'idée de base

Lorsqu'on a sélectionné un sous espace du CISD et qu'on a habillé l'hamiltonien par toutes les triples et quadruples excitations qu'on pouvait générer à partir de ce sous espace, on obtient une fonction d'onde dont les coefficients ne sont pas affectés par les erreurs de size consistence. Cette fonction d'onde $|\psi_0\rangle$ s'exprime donc comme une combinaison linéaire de simples et doubles excitations et on l'écrit en normalisation intermédiaire :

$$|\psi_0\rangle = |\text{HF}\rangle + \sum_{S=1}^{N_S} t_S |S\rangle + \sum_{D=1}^{N_D} t_D |D\rangle$$

Ici, N_S et N_D représentent respectivement le nombre de simples et doubles excitations sélectionnées. L'énergie variationnelle de cette fonction d'onde n'a pas vraiment de sens dans l'approche (SC)² puisque la fonction d'onde est obtenue avec un hamiltonien habillé. De fait, c'est son énergie calculée par projection qui va nous intéresser :

$$E(\psi_0) = \langle \text{HF} | H | \psi_0 \rangle = \langle \text{HF} | H | \text{HF} \rangle + \sum_D t_D \langle \text{HF} | H | D \rangle = E_{\text{HF}} + \sum_D e_D^{\text{corr}}$$

où l'on a fait apparaître les énergies de corrélation associées à chaque double excitation sélectionnée. Il reste cependant des simples et doubles excitations qui n'ont pas été sélectionnées, et on souhaite ici évaluer leurs coefficients et contributions énergétiques par perturbation de manière la plus physique possible par rapport à l'espace cible qui est le CISD(SC)² complet. Afin d'y arriver on peut utiliser la théorie des perturbations mono ou multi-référence. Si on utilise la théorie des perturbations mono-référence, le coefficient devient alors :

$$c_P^{\text{SR}} = \frac{\langle \text{HF} | H | P \rangle}{E_{\text{HF}}^{(0)} - E_P^{(0)}}$$

L'inconvénient de cette approche est que si le déterminant $|P\rangle$ est une mono excitation, alors son coefficient sera nul à cause du théorème de Brillouin. Si on utilise la théorie des perturbations multi-références, alors le coefficient de $|P\rangle$ au premier ordre devient :

$$c_P^{\text{MR}} = \frac{\langle \psi_0 | H | P \rangle}{E_{\psi_0}^{(0)} - E_P^{(0)}}$$

ce qui donne avec un H_0 Epstein Nesbet :

$$\begin{aligned} c_P^{\text{EN}} &= \frac{\langle \psi_0 | H | P \rangle}{E(\psi_0) - \langle P | H | P \rangle} \\ &= \frac{\langle \text{HF} | H | P \rangle}{E(\psi_0) - \langle P | H | P \rangle} + \sum_{S=1}^{N_s} t_S \frac{\langle S | H | P \rangle}{E(\psi_0) - \langle P | H | P \rangle} + \sum_{D=1}^{N_D} t_D \frac{\langle D | H | P \rangle}{E(\psi_0) - \langle P | H | P \rangle} \end{aligned}$$

Puisque les coefficients des simples et doubles de l'espace sélectionné peuvent être considérés comme au moins d'ordre 1, on voit alors que c_P^{EN} peut être considéré comme au moins d'ordre 2, et on peut donc s'attendre à ce que c_P^{EN} soit de bonne qualité. Un autre avantage que cela comporte est que même si $|P\rangle$ est une mono excitation, ses interactions avec les déterminants simplement et doublement excités de l'espace sélectionné vont contribuer à son coefficient, contrairement à l'approche mono-référence. Cependant, dans l'approche EN la dépendance de c_P^{EN} à $E(\psi_0)$ peut être non physique, ce qui pose le problème de la séparabilité des énergies par fragments comme nous l'avons discuté précédemment. Afin de mieux comprendre ceci, examinons le cas où il y aurait deux fragments non interagissants A et B et où les simples et doubles excitations sélectionnées se produiraient uniquement sur A . On peut alors exprimer l'énergie de $|\psi_0\rangle$ comme :

$$E(\psi_0) = E_{\text{HF}(A+B)} + e_A^{\text{corr}}$$

où e_A^{corr} représente toute l'énergie de corrélation obtenue via les doubles excitations sur le système A . Considérons que le déterminant $|P\rangle$ soit une double excitation sur le fragment B , son coefficient en perturbation multi-références EN par rapport à $|\psi_0\rangle$ devient alors :

$$c_P^{\text{EN}} = \frac{\langle \text{HF} | H | P \rangle}{E_{\text{HF}(A+B)} + e_A^{\text{corr}} - \langle P | H | P \rangle}$$

ce qui implique que le coefficient d'une double excitation sur le fragment B dépend du niveau de corrélation de A sans que A et B n'interagissent, ce qui est physiquement incorrect. On notera d'ailleurs que c'est un problème typique de l'approche

Epstein-Nesbet lorsque celle ci est utilisée avec une fonction d'onde multi-références à l'ordre zéro.

Si on remarque que toutes les doubles excitations réalisées sur A sont répétables sur $|P\rangle$ pour donner des quadruples excitations, il est alors tentant de tenir compte des interactions de celles-ci avec $|P\rangle$. Ces termes apparaissent naturellement lorsqu'on écrit le coefficient de $|P\rangle$ jusqu'à l'ordre 3 en théorie des perturbations mono-référence.

On peut donc raffiner le coefficient du perturbateur $|P\rangle$ en tenant compte de la possible répétition des doubles excitations de l'espace sélectionné sur ce déterminant $|P\rangle$. Par convention on appellera ce coefficient $c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2}$. Celui-ci s'écrit à partir du coefficient du déterminant $|P\rangle$ au niveau EN :

$$c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2} = c_P^{\text{EN}} + \sum_Q t_Q \frac{\langle Q|H|P\rangle}{\Delta E_P} = \frac{\langle \psi_0|H|P\rangle}{\Delta E_P} + \sum_Q t_Q \frac{\langle Q|H|P\rangle}{\Delta E_P}$$

avec

$$\Delta E_P = E(\psi_0) - \langle P|H|P\rangle$$

Ici les quadruples excitations considérées sont toutes les doubles excitations \hat{T}_D contenues dans $|\psi_0\rangle$ qu'on peut répéter à $|P\rangle$. Si on néglige les termes connectés dans l'expression des coefficients des quadruples t_Q (comme on le fait en CISD(SC)²), le coefficient d'une quadruple s'exprime directement à partir du coefficient de $|P\rangle$:

$$\langle Q\rangle = \hat{T}_D|P\rangle \neq 0 \Rightarrow t_Q = c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2} t_D$$

De plus, l'élément de matrice $\langle Q|H|P\rangle$ n'est autre que :

$$\langle Q|H|P\rangle = \langle \text{HF}|H|D\rangle$$

On arrive donc à l'équation suivante pour $c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2}$:

$$c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2} = \frac{\langle \psi_0|H|P\rangle}{\Delta E_P} + \frac{c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2}}{\Delta E_P} \sum_{D \text{ tq } \hat{T}_D|P\rangle \neq 0} t_D \langle \text{HF}|H|D\rangle$$

On remarque alors qu'on fait apparaître la somme sur les doubles excitations \hat{T}_D répétables à $|P\rangle$ de $t_D \langle \text{HF}|H|D\rangle$ qui n'est autre que l'énergie de corrélation associée à $|D\rangle$. On somme donc toutes les énergies de corrélation répétables sur $|P\rangle$, tout comme dans l'approche (SC)². On appelle alors Δ_P cette quantité :

$$\Delta_P = \sum_{D \text{ tq } \hat{T}_D|P\rangle \neq 0} t_D \langle \text{HF}|H|D\rangle = \sum_{D \text{ tq } \hat{T}_D|P\rangle \neq 0} e_D^{\text{corr}}$$

L'équation pour le coefficient $c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2}$ devient alors :

$$c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2} = \frac{\langle \psi_0|H|P\rangle}{\Delta E_P} + \frac{c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2}}{\Delta E_P} \Delta_P$$

qui devient

$$c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2} \left(1 - \frac{\Delta_P}{\Delta E_P} \right) = \frac{\langle \psi_0|H|P\rangle}{\Delta E_P}$$

soit encore

$$c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2} = \frac{\langle \psi_0 | H | P \rangle}{\Delta E_P \left(1 - \frac{\Delta_P}{\Delta E_P}\right)} = \frac{\langle \psi_0 | H | P \rangle}{\Delta E_P - \Delta_P}$$

En explicitant ΔE_P il vient alors finalement pour $c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2}$

$$c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2} = \frac{\langle \psi_0 | H | P \rangle}{E(\psi_0) - (\langle P | H | P \rangle + \Delta_P)}$$

La contribution perturbative à l'énergie n'est alors que :

$$e_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2} = \langle \psi_0 | H | P \rangle c_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2} = \frac{\langle \psi_0 | H | P \rangle^2}{E(\psi_0) - (\langle P | H | P \rangle + \Delta_P)}$$

On voit alors apparaître un terme additionnel au dénominateur qui tient compte des interactions de $|P\rangle$ avec toutes les répétitions de doubles excitations prises en compte dans $|\psi_0\rangle$, c'est donc un habillage de l'énergie de $|P\rangle$ tout comme dans le CISD(SC)². On se référera à cette version de la théorie de perturbation comme celle EN-(SC)².

Il est important de noter que dans le cas des deux fragments non interagissants précédemment cité, puisque toutes les doubles excitations sur le fragment A sont répétables sur $|P\rangle$, le coefficient de la double excitation sur le fragment B devient :

$$c_p^{\text{EN}-(\text{SC})^2} = \frac{\langle \text{HF} | H | P \rangle}{E_{\text{HF}(A+B)} + e_A^{\text{corr}} - (\langle P | H | P \rangle + e_A^{\text{corr}})}$$

Si on utilise des orbitales moléculaires localisées et que le fragment B est un singulet à couche fermée, on a alors

$$c_p^{\text{EN}-(\text{SC})^2} = \frac{\langle \text{HF} | H | P \rangle}{E_{\text{HF}(A+B)} - \langle P | H | P \rangle}$$

qui est bien la même chose que ce qu'on obtiendrait sur le fragment B isolé. Avec cette théorie des perturbations multi-références, on a donc bien la séparabilité des paires inactives, comme en CISD(SC)² ou en CCSD. On peut aussi remarquer que le terme Δ_P au dénominateur de $e_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2}$ est très similaire à celui de l'approche HMZ.

D'un point de vue pratique, il est important de noter que la quantité Δ_P est calculable au même moment qu'on calcule l'élément de matrice $\langle \psi_0 | H | P \rangle$ et pour un coût de calcul relativement négligeable. En effet, savoir si une double excitation est répétable sur respectivement une mono excitation ou une double excitation revient à calculer un degré d'excitation entre deux déterminants, ce qui se fait déjà lorsqu'on calcule la quantité $\langle \psi_0 | H | P \rangle$. Par la suite, comme les énergies de corrélation sont précalculées, le temps de calcul additionnel lié à la quantité Δ_P n'est pas significatif.

4.5.2 Raffinements : le terme de "feedback"

Précédemment on a montré comment on pouvait tenir compte de la répétabilité des doubles excitations sélectionnées dans le calcul des coefficients perturbatifs des déterminants mono et doublement excités non sélectionnés. Il serait aussi intéressant de tenir compte de la répétabilité des doubles excitations non sélectionnées sur les déterminants sélectionnés afin de mieux tenir compte de l'effet non linéaire des doubles excitations. Ceci peut être fait en remarquant que l'énergie obtenue en CISD(SC)² peut se calculer soit par projection soit comme la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien habillé sur la diagonale par les énergies de corrélation répétables sur chacun des déterminants.

L'hamiltonien du CISD(SC)² peut s'écrire comme l'hamiltonien CISD auquel on ajoute l'opérateur diagonal des habillages individuels dûs aux répétitions des doubles excitations :

$$H_{\text{CISD(SC)}^2} = H_{\text{CISD}} + \Delta H = H_{\text{CISD}} + \sum_{I \neq |\text{HF}\rangle} |I\rangle\langle I| \Delta_I$$

avec

$$\Delta_I = \sum_{D \text{ tq } \hat{T}_D |I\rangle \neq 0} t_D \langle \text{HF} | H | D \rangle = \sum_{D \text{ tq } \hat{T}_D |I\rangle \neq 0} e_D^{\text{corr}}$$

Une fois la fonction d'onde CISD(SC)² obtenue, on peut donc calculer l'énergie comme la valeur moyenne de cet hamiltonien habillé :

$$E(\psi_0) = \frac{\langle \psi_0 | H_{\text{CISD}} + \Delta H | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}$$

Lorsqu'on a généré une double excitation $|P\rangle$ qui n'est pas dans l'espace sélectionné et qu'on connaît l'énergie de corrélation e_P qu'on peut lui associer au moins au niveau perturbatif, on peut alors modifier l'opérateur ΔH en tenant compte de l'éventuelle répétabilité de la double excitation \hat{T}_P sur chacun des déterminants de l'espace sélectionné. La modification de ΔH par $|P\rangle$ peut être interprétée comme un potentiel perturbateur V_P :

$$V_P = \sum_{I \text{ tq } \hat{T}_P |I\rangle \neq 0} e_P |I\rangle\langle I|$$

Comme ce potentiel est diagonal, son effet sur l'énergie au premier ordre n'est autre que :

$$V_P^{(1)} = \langle \psi_0 | V_P | \psi_0 \rangle = \sum_{I \text{ tq } \hat{T}_P |I\rangle \neq 0} e_P c_I^2$$

La quantité $V_P^{(1)}$ représente donc bien l'effet au premier ordre de la répétition de la double excitation \hat{T}_P sur l'ensemble de la fonction d'onde.

D'un point de vue pratique, le calcul de cette quantité n'est pas beaucoup plus cher que celui de $e_P^{\text{EN-(SC)}^2}$. En effet, lorsqu'on calcule $e_P^{\text{EN-(SC)}^2}$ on doit connaître les doubles excitations qui sont répétables sur $|P\rangle$, et de fait on connaît donc les doubles excitations sur lesquelles la double excitation \hat{T}_P est répétable, ainsi que leurs coefficients qui sont nécessaires au calcul de $V_P^{(1)}$.

On peut donc estimer la contribution d'une double excitation $|P\rangle$ comme la somme de ses contributions perturbatives au premier ordre V_P ainsi qu'au deuxième ordre $e_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2}$:

$$e_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2-fb} = e_P^{\text{EN}-(\text{SC})^2} + V_P^{(1)}$$

Par la suite, je me référerai à cette théorie des perturbations sous l'acronyme Epstein-Nesbet- $(\text{SC})^2$ -feedback (EN- $(\text{SC})^2$ -fb). Le terme de feedback se comprend bien : lorsqu'on a calculé le coefficient d'une double excitation $|P\rangle$, on répète celle-ci sur tous les déterminants de la fonction $|\psi_0\rangle$ sur lesquels \hat{T}_P est possible.

4.5.3 Tests numériques : F_2 et Ne_8

Afin de tester numériquement les deux nouvelles théories des perturbations proposées ici, j'ai pris deux cas assez similaires à ceux précédemment étudiés : Ne_8 et F_2 . J'ai pris Ne_8 totalement dissocié plutôt que Ne_2 car c'est un système avec quatre fois plus de particules où devraient donc se manifester plus visiblement les effets de size consistence typiques de l'approche EN. Le cas de F_2 est quant à lui intéressant puisque la fonction d'onde $\text{CISD}(\text{SC})^2$ devient multiconfigurationnelle lorsqu'on éloigne les deux atomes de fluor, et que dans la version EN- $(\text{SC})^2$ -fb apparaît une valeur moyenne sur la fonction d'onde sélectionnée.

Ne_8

Dans le cas de Ne_8 complètement dissocié, on a localisé les orbitales (occupées et virtuelles) afin de réduire le nombre de déterminants à prendre en compte dans l'espace sélectionné. La procédure de localisation utilisée est la même que dans le cas de Ne_2 et se base sur les travaux d'Aquilante [110]. Tous les calculs ont été faits en base cc-pVDZ et aucune orbitale n'a été gelée durant les calculs. Comme dans l'approche sélectionnée CIPSI, on a ici étudié la convergence, en fonction du nombre de déterminants sélectionnés, de l'énergie $\text{CISD}(\text{SC})^2$ de la fonction d'onde ainsi que des énergies $\text{CISD}(\text{SC})^2$ lorsqu'on rajoute les différentes corrections perturbatives (EN, EN- $(\text{SC})^2$, EN- $(\text{SC})^2$ -fb). On représente sur la courbe 4.11 les résultats de ces calculs.

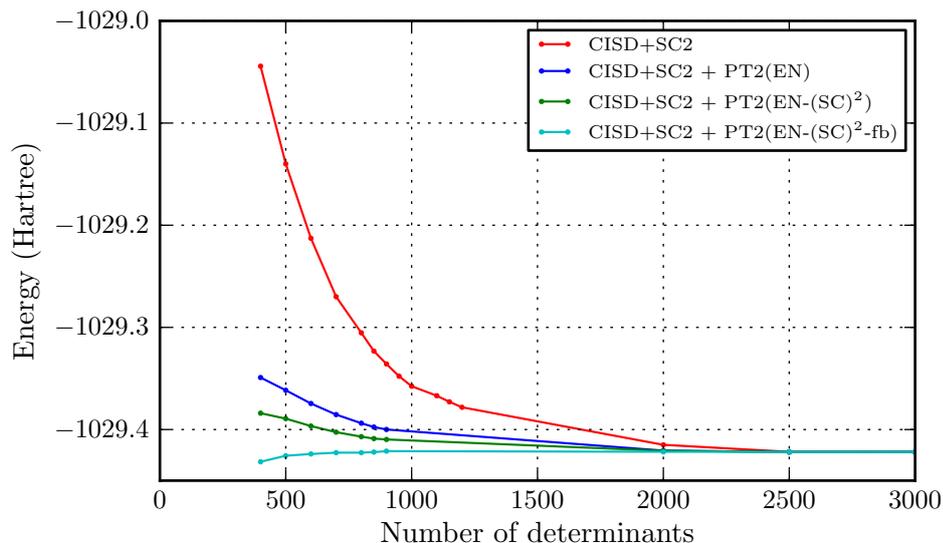


FIGURE 4.11 – Convergence en fonction du nombre de déterminants sélectionnés dans la fonction d’onde $\text{CISD}(\text{SC})^2$, de l’énergie $\text{CISD}(\text{SC})^2$ de la fonction d’onde ainsi que des énergies avec les différentes corrections perturbatives (EN, $\text{EN}-(\text{SC})^2$, $\text{EN}-(\text{SC})^2\text{-fb}$)

D’après cette figure, on note que l’énergie $\text{CISD}(\text{SC})^2$ converge très vite en fonction du nombre de déterminants pris en compte puisqu’on peut estimer que celle-ci est convergée à partir de 2500 déterminants alors que l’espace total CISD est de l’ordre de 40 000 déterminants. On remarque aussi que les différentes corrections perturbatives convergent différemment : la version EN converge plus lentement que la version $\text{EN}-(\text{SC})^2$ qui elle même converge plus lentement que la version $\text{EN}-(\text{SC})^2\text{-fb}$. On peut remarquer aussi que la version $\text{EN}-(\text{SC})^2\text{-fb}$ converge beaucoup plus vite que les autres versions des corrections perturbatives, indiquant que l’effet de feedback des doubles excitations de l’espace perturbatif sur l’espace sélectionné joue un rôle important dans l’estimation de la correction perturbative.

F₂

Le cas de F₂ est intéressant puisqu’il pose le problème de la cohérence des différences d’énergies le long de la courbe d’énergie potentielle. On représente sur la figure 4.12 les courbes de potentiel obtenues au niveau $\text{CISD}(\text{SC})^2$ pour des fonctions d’onde CISD sélectionnées contenant 600 déterminants ainsi que les énergies obtenues en ajoutant les différentes corrections perturbatives (EN, $\text{EN}-(\text{SC})^2$, $\text{EN}-(\text{SC})^2\text{-fb}$). J’ai choisi 600 déterminants parce que cela représente à peu près 10% de l’espace CISD complet (≈ 6500 déterminants).

D’après cette figure on remarque que l’allure de la courbe $\text{CISD}(\text{SC})^2$ à 600 déterminants n’est pas lisse et qu’elle présente une barrière d’activation non physique aux alentours de 2.5 Å. Il est alors assez plaisant de noter que lorsqu’on rajoute la correction perturbative (quelle qu’elle soit) tous ces effets grossiers indésirables disparaissent, illustrant à mes yeux la robustesse de l’approche perturbative. On remarque toutefois que la différence entre la correction perturbative EN et $\text{EN}-(\text{SC})^2$ est assez mineure comparée à celle observée sur Ne₈, ce qui paraît normal puisqu’il y a ici beaucoup moins de particules en interaction. On remarque cependant que

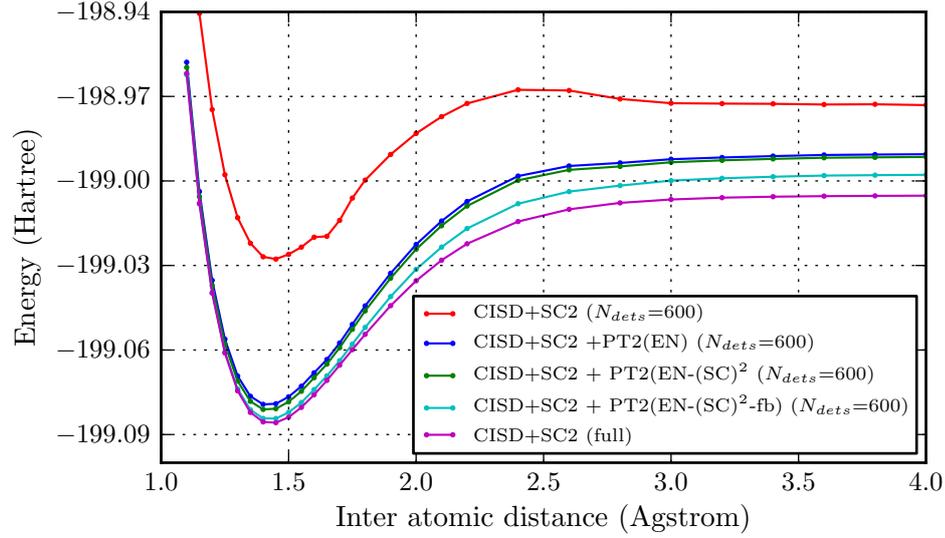


FIGURE 4.12 – Énergies obtenues pour des fonctions d'onde CISD sélectionnées à 600 déterminants ($\text{CISD}(\text{SC})^2 N_{\text{dets}}$) ainsi qu'avec les différentes corrections perturbatives. Comparaison avec le $\text{CISD}(\text{SC})^2$ complet.

lorsqu'on rajoute le terme de feedback pour obtenir la version $\text{EN}-(\text{SC})^2\text{-fb}$, la courbe obtenue est beaucoup plus proche de la courbe $\text{CISD}(\text{SC})^2$ complet, particulièrement au voisinage de la géométrie d'équilibre. On remarque aussi que l'écart entre la courbe $\text{EN}-(\text{SC})^2$ et la courbe $\text{EN}-(\text{SC})^2\text{-fb}$ (qui n'est autre que le terme de feedback $\sum_P V_P^{(1)}$) augmente à mesure qu'on étire la liaison. Ceci provient à mon avis du fait que le terme de feedback représente la répétition des doubles excitations "perturbatives" sur l'espace "variationnel" et qu'à mesure qu'on étire la liaison, le coefficient de la double excitation de valence $(\sigma)^2 \rightarrow (\sigma^*)^2$ tend à devenir égal au coefficient du déterminant Hartree-Fock. Le terme de feedback joue donc un rôle de plus en plus important à mesure que la fonction d'onde devient multiconfigurationnelle.

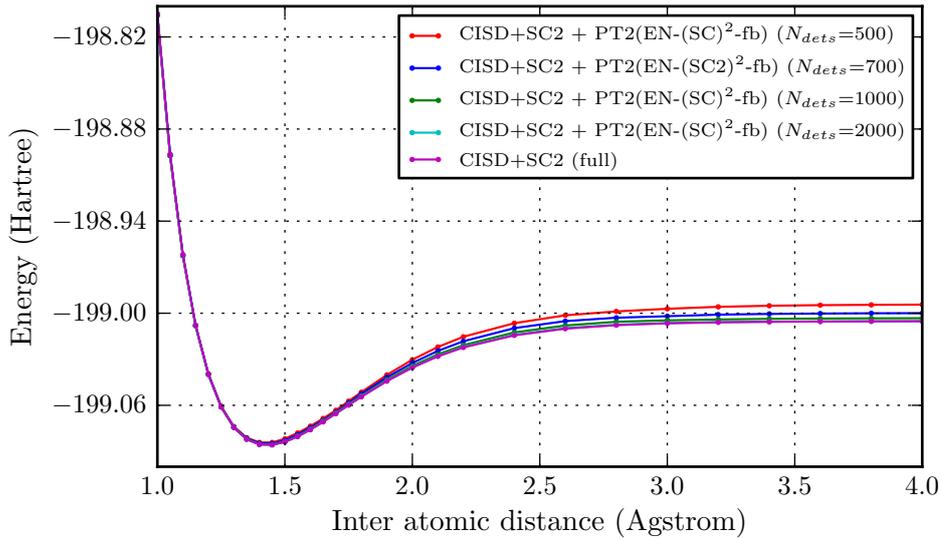


FIGURE 4.13 – Convergence de la courbe d'énergie potentielle en $\text{CISD}(\text{SC})^2$ avec la correction perturbative $\text{EN}-(\text{SC})^2\text{-fb}$ en fonction du nombre de déterminants

Sur la figure 4.13 on a représenté les courbes d'énergie potentielle obtenues en $\text{CISD}(\text{SC})^2$ avec la correction $\text{EN}-(\text{SC})^2\text{-fb}$ pour différentes tailles de fonctions sélectionnées ($N_{\text{dets}} = 500, 700, 1000, 2000$) et la comparaison avec le $\text{CISD}(\text{SC})^2$ complet. On remarque que pour une fonction d'onde contenant 1000 déterminants, l'erreur résiduelle par rapport au $\text{CISD}(\text{SC})^2$ complet est relativement faible, particulièrement au voisinage de l'équilibre. Sur la figure 4.14 on reporte les énergies $\text{CISD}(\text{SC})^2 + \text{PT2}(\text{EN}-(\text{SC})^2\text{-fb})$ obtenues au voisinage de l'équilibre pour diverses tailles de fonctions d'onde. On remarque alors que la convergence peut être considérée comme atteinte à partir de 1000 déterminants.

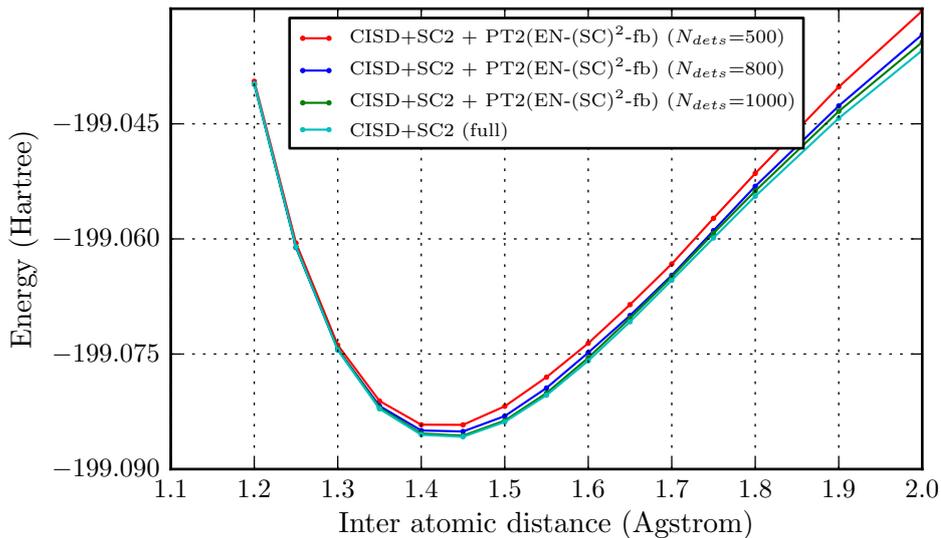


FIGURE 4.14 – Convergence de la courbe d'énergie potentielle au voisinage de l'équilibre en $\text{CISD}(\text{SC})^2$ avec la correction perturbative $\text{EN}-(\text{SC})^2\text{-fb}$ en fonction du nombre de déterminants

4.5.4 Conclusions

Les différentes approches présentées ici sont une ouverture vers les approches MR-PT2, et à travers celles-ci j'ai pu me familiariser avec certaines notions propres à la théorie des perturbations multi-références. L'échec de l'approche Rayleigh-Schrödinger dans le cas multi-références a été ici relativement discuté, et à travers une démonstration assez simple on a pu montrer d'où venaient les problèmes de non séparabilité. La notion de multiple parenté propre aux approches MR-PT2 a été abordée dans le travail sur la version MR-PT2 avec un hamiltonien EN d'une théorie des hamiltoniens effectifs proposé par Heully, Malrieu et Zaitsevskii, et la dérivation originale de ces résultats permet à mon sens d'obtenir un guide pour de futurs travaux. D'après celle-ci, l'idée de répétition des excitations apparaît fondamentale dans le contexte du MR-PT2 présenté ici. Les deux théories des perturbations pour le CISD(SC)² que j'ai proposées et implémentées font directement écho aux travaux sur le MR-PT2 puisqu'il s'agit encore une fois de tenir compte de la répétabilité des excitations sous de multiples formes.

La suite logique de ces travaux consiste en l'élaboration de ces théories de perturbations sous formes d'hamiltoniens effectifs de manière à pouvoir réoptimiser les fonctions d'onde d'ordre zéro (qu'elles soient de type CAS-SCF ou CISD(SC)² sélectionné) sous l'influence des effets perturbatifs. Dans le cas où la fonction d'onde est de type CAS-SCF, l'enjeu clé est la renormalisation des coefficients de la fonction d'onde via la rediagonalisation de l'hamiltonien habillé par les effets de corrélation dynamique pris en compte au niveau perturbatif. L'étude des croisements évités des molécules telles que LiF ou des modèles simplifiés de chromophores [114] représente des cas typiques où les effets de corrélation dynamique changent qualitativement la structure des fonctions d'onde CAS-SCF, il sera donc intéressant de tester le MR-PT2 dans sa dernière version internally decontracted sur ces systèmes-là. Dans le cadre du FN-DMC, il faudra tester ces différents modèles de fonctions d'essai afin de trouver un schéma le plus cohérent possible pour obtenir à la fois des surfaces nodales physiques et dont les erreurs se compensent bien.

Chapitre 5

Conclusion

En guise de conclusion à ce travail de thèse, je vais dans un premier temps résumer les résultats qui me paraissent les plus importants, puis présenter quelques idées et remarques personnelles sur les implications de ces résultats dans le contexte plus général du problème à N -corps tel qu'il se pose en chimie quantique, et enfin insister sur la direction de recherche principale qui me semble importante pour la suite de ce travail.

Résumé des résultats les plus importants Un premier résultat concret de mon travail de thèse est l'écriture *from scratch* d'un programme d'interaction de configuration très général (évaluation des intégrales primitives gaussiennes, calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien sur la base des déterminants et implémentation de différents algorithmes de diagonalisation de la matrice d'IC). Ce travail m'aura permis de comprendre intimement la plupart des aspects des méthodes de fonctions d'onde, de démystifier plusieurs approches dont je n'avais qu'une connaissance théorique, ainsi que d'apprendre beaucoup dans le domaine de la programmation HPC.

Ayant pour objectif d'obtenir des développements d'interaction de configuration de taille raisonnable pour être utilisables en QMC, nous avons redécouvert une idée ancienne, à savoir la possibilité de sélectionner les déterminants les plus importants du développement d'IC à l'aide d'un critère perturbatif. Cette approche est essentiellement identique à la méthode dite CIPSI (Configuration Interaction using a Perturbative Selection done Iteratively).

Grâce à une implémentation efficace de l'approche CIPSI utilisant des outils récents du HPC nous avons pu montrer qu'il est possible d'obtenir des résultats très proches de ceux obtenus avec le FCI. Dans le cas où le FCI devient trop cher pour être réalisé avec les techniques déterministes usuelles mais reste encore possible avec la méthode de diagonalisation stochastique récemment développée par Alavi *et al.* (méthode dite iFCI-QMC) nous retrouvons également les résultats de cette dernière approche. Pour les systèmes un peu plus gros pour lesquels aucun calcul FCI (ni déterministe, ni stochastique) n'est faisable il est encore possible d'obtenir des résultats CIPSI d'une qualité proche du FCI. Dans le chapitre 1, les possibilités de la méthode CIPSI sont illustrées en présentant le calcul des potentiels d'ionisation (IPs) des atomes de la première et deuxième ligne ainsi que le calcul de la courbe de potentiel de la molécule F_2 et des constantes spectro-

scopiques associées (voir, tableaux 1.2, 1.8,1.9). L'étude de la molécule CuCl_2 a illustré un autre point intéressant de la méthode CIPSI, à savoir la possibilité de calculer des propriétés autres que l'énergie. Dans ce travail il s'agissait d'étudier le degré de délocalisation du "trou" se propageant entre la couche $3d$ de l'atome de cuivre et la région de valence des chlores. Pour cela, nous avons implémenté le calcul de la densité de spin le long de l'axe nucléaire à partir des fonctions d'onde CIPSI. On a alors pu montrer que dans une base modeste (6-31G) on pouvait obtenir avec CIPSI des données convergées proches du FCI. Les résultats ont alors permis de donner un éclairage nouveau concernant un certain nombre de résultats contradictoires obtenus avec les approches DFT, fonctions d'onde et QMC. Au final, cela nous a permis de proposer un scénario très plausible où le niveau de délocalisation du trou est intermédiaire entre ce que propose la DFT (trou trop délocalisé) ou les méthodes de fonctions d'onde (trou trop localisé) (cf 1.17). De plus, grâce au calcul CIPSI de qualité quasi-FCI on a pu obtenir une valeur de l'énergie d'excitation entre l'état fondamental $^2\Pi$ et l'état $^2\Sigma$ proche de la valeur expérimentale, un résultat marquant vu la taille modeste de la base et la difficulté d'obtenir ce gap par les méthodes usuelles (cf 1.19).

Une autre partie importante de ce travail concerne l'utilisation des fonctions d'onde CIPSI comme fonction d'essai pour les simulations QMC dans l'approximation des nœuds fixés (méthode FN-DMC). Le résultat majeur obtenu ici est le fait que dans toutes nos applications nous avons observé que les nœuds de la fonction d'onde CIPSI s'améliorent de manière systématique quand le nombre de déterminants sélectionnés augmente (le critère utilisé ici est basé sur la propriété variationnelle de l'énergie FN-DMC : "meilleurs" nœuds = énergie à nœuds-fixés plus basse). En particulier, il semblerait que les meilleurs nœuds soient obtenus dans la limite de la fonction d'onde FCI exacte. Un tel résultat qui peut paraître raisonnable est loin d'être évident. En effet, la fonction d'onde FCI est la solution dans l'espace des déterminants qui minimise l'énergie totale mais il n'y a pas de raison *a priori* pour que les zéros de cette fonction soient ceux qui minimisent l'énergie obtenue avec les nœuds fixés. Ce résultat n'est évident que dans la limite d'une base infinie. Insistons également sur le fait qu'obtenir des valeurs de l'énergie FN-DMC décroissant uniformément avec le nombre de déterminants est aussi un résultat mathématique non trivial. Même s'il est difficile à justifier d'un point de vue théorique, il s'agit d'un résultat très intéressant d'un point de vue pratique. Il donne en effet accès à la possibilité de contrôler l'erreur des nœuds fixés en jouant sur le nombre de déterminants. Insistons également sur le fait que lors de l'étape de diagonalisation de la matrice d'IC les meilleurs coefficients du développement de la fonction d'onde CIPSI sont obtenus par un simple processus déterministe et qu'il est possible de s'affranchir de l'étape d'optimisation Monte Carlo de la partie déterminantale en présence d'un terme de Jastrow comme cela est fait traditionnellement en QMC. Notons que ces différents résultats devront bien sûr être vérifiés de manière plus systématique sur d'autres systèmes moléculaires mais insistons tout de même ici sur le fait qu'ils ont été déjà validés sur une variété de systèmes allant des atomes les plus légers à des atomes plus lourds (jusqu'au Zn), à la molécule F_2 . Enfin, terminons en insistant sur la qualité des résultats obtenus très récemment pour les atomes de la série $3d$ des métaux de transition qui illustrent une idée essentielle de ce travail de thèse, à savoir la possibilité d'obtenir

de manière quasi-automatique (c'est à dire sans intervention humaine, on lance l'étape CIPSI puis FN-DMC) des énergies totales de grande qualité (à notre connaissance les énergies totales obtenues pour ces atomes sont les plus basses publiées à ce jour.

Une autre partie importante de mon travail a été de fournir des indications précieuses concernant la nature des compensations d'erreur à l'œuvre quand on calcule des différences d'énergie, que ce soit au niveau FCI dans une base donnée ou au niveau FN-DMC avec des fonctions d'essai de type CIPSI. Il est clair qu'être capable d'obtenir des énergies totales FN-DMC plus basses associées à de meilleurs nœuds issus de fonctions d'onde CIPSI est une très bonne chose en soi, cependant cela pourrait malgré tout rester d'un intérêt mineur si les erreurs fixed-node résiduelles devaient mal se compenser lors du calcul des différences d'énergie FN-DMC. On sait en effet que les différences d'énergie intéressant la chimie sont en général extrêmement petites par rapport aux erreurs systématiques des méthodes employées pour calculer les énergies totales (malheureusement ici cela reste également vrai avec l'erreur des nœuds fixés qui, bien que petite par rapport aux erreurs des méthodes usuelles, reste cependant encore trop grande) et donc que la manière dont les erreurs se compensent ou pas représente une problématique majeure dans nos simulations FN-DMC. Un premier type d'application permettant d'étudier cet aspect a été le calcul des potentiels d'ionisation (IPs) des atomes de taille croissante. Les résultats principaux se dégageant de notre étude sont les suivants :

1. la qualité des IPs obtenus en CIPSI+FN-DMC dépend peu du nombre d'électrons contrairement aux résultats FCI obtenus dans une base donnée ;
2. les IPs obtenus en CIPSI+FN-DMC sont systématiquement meilleurs que ceux que donnent les FCIs avec les bases utilisées pour construire les fonctions d'essai CIPSI ;
3. lorsqu'on augmente la taille de la base pour les calculs CIPSI, les IPs obtenus au niveau HF+FN-DMC changent peu alors que ceux obtenus avec CIPSI+FN-DMC s'améliorent systématiquement ;
4. même si les énergies totales FN-DMC obtenues sont de qualité moindre à mesure qu'on avance dans le tableau périodique, les IPs restent malgré tout de bonne qualité.

Ces quatre points me paraissent assez bien illustrer la robustesse des fonctions d'essai CIPSI à la fois quand on augmente la taille du système ou la taille de la base utilisée pour les construire. Le point 4 me paraît particulièrement important puisqu'il illustre la bonne compensation d'erreurs se produisant avec les fonctions d'onde CIPSI.

Un autre application illustrant la problématique des compensations d'erreur est le calcul des courbes d'énergie potentielle (plus généralement, les surfaces d'énergie potentielle). On s'est donc intéressé à un problème moléculaire petit mais difficile comme celui de la molécule F_2 . Cette étude a été l'occasion d'explorer comment évoluent les énergies obtenues quand on varie la distance internucléaire et en particulier la problématique de l'obtention de nœuds d'une qualité cohérente le long de la courbe de potentiel. On a pu voir que les courbes d'énergie potentielle obtenues grâce à CIPSI étaient relativement lisses et de bonne qualité, et que

l'amélioration quasi systématique des nœuds se vérifiait encore dans ce cas moléculaire. Comme avec les IP les résultats au niveau CIPSI +FN-DMC apparaissent systématiquement meilleurs que ceux obtenus au niveau FCI dans la même base.

Enfin, j'ai présenté dans le chapitre 4 un certain nombre de résultats concernant les approches dites MR-PT2 qui sont des généralisations de la méthode CIPSI. Comme nous l'avons vu la méthode CIPSI permet d'engendrer des fonctions d'onde avec des surfaces nodales améliorées. C'est un résultat important mais il est à prévoir que pour les systèmes de taille croissante le nombre de déterminants à utiliser devienne malgré tout un obstacle pratique et que le problème du contrôle de l'erreur des nœuds fixés devienne plus difficile. Une idée naturelle est donc d'améliorer encore plus le contenu physique des fonctions d'onde de type CIPSI en espérant qu'alors un nombre encore plus réduit de déterminants soit suffisant pour bien décrire la fonction d'onde exacte inconnue. Un des aspects importants sur lequel je me suis concentré est la définition d'approches MR-PT2 incorporant les propriétés de size-consistance et de séparabilité des fonctions d'onde et des énergies, des propriétés importantes qui ne sont pas vérifiées dans l'approche CIPSI. J'ai exploré les méthodes mono- et multi-références qui permettent d'obtenir des approximations raisonnables du FCI dans des cas où l'approche CIPSI peinerait à fonctionner à cause de la trop grande dimension de l'espace FCI à considérer. Ces travaux auront été pour moi l'occasion de m'approprier certains aspects des méthodes de fonction d'onde et de la théorie des perturbation qu'elle soit mono- ou multi-références. J'espère pouvoir exploiter bientôt les propositions que j'ai faites et les tester dans des applications FN-DMC.

Quelques remarques personnelles concernant le problème de la corrélation électronique À travers ces différentes études j'ai pu me faire une vision, certes non-exhaustive mais personnelle, du problème de la corrélation électronique. Permettez-moi de présenter ici quelques réflexions sur ce sujet.

Avoir à sa disposition une méthode permettant d'obtenir des résultats d'une qualité quasi-FCI nous aura permis de mieux appréhender les forces et faiblesses de l'approche FCI. Il est en effet communément admis que l'approche FCI est la solution exacte à un problème donné et que la seule erreur restante liée à la finitude la base de fonctions à un corps est essentiellement une erreur "résiduelle". En fait, les études que nous avons effectuées, en particulier sur la manière dont les potentiels d'ionisation atomiques convergent au niveau CIPSI (quasi-FCI) en fonction de la taille de la base conduit à une vision plus nuancée. En effet, on a vu que cette convergence vers les résultats exacts était relativement lente, et ce pour des systèmes ne possédant même pas une vingtaine d'électrons. Suite aux résultats obtenus, il me paraît intéressant, non pas de remettre en question la qualité du modèle qu'est le FCI, mais plutôt de questionner la manière avec laquelle ce modèle est utilisé en chimie quantique. De manière générale, lorsqu'on désire calculer en chimie quantique une différence d'énergie entre deux états A et B (potentiel d'ionisation, affinité électronique, énergie d'atomisation, énergie d'excitation etc ...), on utilise la même méthode de calcul (HF, MP2, CCSD(T), CAS-SCF, FCI etc...) pour les deux états *dans la même base de fonctions à un corps*. Dans le cas particulier où cette différence d'énergie est calculée au niveau FCI, on dit qu'on va tendre vers le résultat exact lorsque la base va tendre vers

une base complète infinie. Les différents résultats obtenus au niveau CIPSI ou iFCI-QMC ont montré que ce régime de convergence peut rarement être atteint sans autres approximations (extrapolation de bases, rajout de termes explicitement corrélés dans la fonction d'onde, etc.) même pour des systèmes ayant moins de 20 électrons. Dans le cas des IPs obtenus au niveau CIPSI (ou FCI-QMC), on remarque qu'ils sont *toujours sous-estimés* par rapport aux valeurs exactes, ce qui implique que le cation est toujours mieux décrit que l'atome neutre dans une base donnée. Les résultats s'améliorent systématiquement lorsqu'on augmente la base, mais au prix de coûts de calcul devenant très vite prohibitifs même au niveau CIPSI ou FCI-QMC. L'étude des énergies d'atomisation des molécules diatomiques de la deuxième ligne par la méthode iFCI-QMC d'Alavi *et coll.*, ainsi que notre étude des constantes spectroscopiques de la molécule de F₂ au niveau CIPSI, vont dans le même sens que les conclusions issues de l'étude des IPs atomiques : la convergence des quantités spectroscopiques est lente par augmentation de la base et les énergies d'atomisation calculées sont *toujours sous-estimées*, impliquant que l'atome isolé est toujours mieux décrit que la molécule à la géométrie d'équilibre. L'erreur due à la base apparaît alors dans ces cas plus que "résiduelle" à mes yeux et ce problème difficilement contournable par simple augmentation indéfini de la taille de la base. A titre d'exemple, dans le cas des molécules diatomiques de la deuxième ligne, les calculs iFCI-QMC en base cc-pVQZ donnent des énergies d'atomisation *systématiquement* trop faibles avec une erreur de l'ordre de plusieurs kcal/mol par rapport aux valeurs estimées exactes.

Le problème soulevé par ces résultats est à mon avis intrinsèque aux méthodes de fonctions d'onde puisqu'on calcule dans la même base une différence d'énergie entre deux états *A* et *B* qui ne possèdent pas nécessairement le *même nombre de paires d'électrons en interaction forte*, ce qui favorise naturellement l'état en ayant le moins (ici le cation ou l'atome isolé). Même si l'on sait que l'énergie de corrélation doit croître linéairement avec le nombre de particules, l'énergie de corrélation dans une base donnée peut toujours s'écrire formellement à partir des doubles excitations impliquant donc les paires d'électrons en interaction ainsi que le nombre de fonctions virtuelles servant à construire ces doubles excitations. L'énergie de corrélation est donc aussi à mes yeux une quantité qui dépend du nombre de paires d'électrons en interaction et pas seulement du nombre d'électrons. Penser qu'une même base puisse décrire avec la même qualité deux états ne possédant pas le même nombre de paires en interaction doit naturellement être questionnée. Lorsque le nombre de fonctions virtuelles *par paire* d'électrons change beaucoup entre les deux états *A* et *B*, on peut s'attendre à un déséquilibre profond dans la description *différentielle* des deux états, ce qui se répercute sur la valeur calculée pour la différence d'énergie. Dans le cas des IPs atomiques, il est évident que le nombre de paires d'électrons n'est pas constant entre l'atome neutre et le cation, et de même pour les énergies d'atomisation, l'atome isolé possède bien moins de paires d'électrons en interaction forte que la molécule proche de sa géométrie d'équilibre (particulièrement dans la région de valence). L'exemple de l'énergie d'excitation de la molécule CuCl₂ va aussi selon moi dans le même sens puisqu'avec une base modeste mais un modèle raffiné (CIPSI proche de la solution FCI) on a pu extraire une valeur particulièrement bonne de cette différence d'énergie (700 cm⁻¹ pour une valeur exacte estimée à 900 cm⁻¹). Dans ce cas, les deux états sont à

la même géométrie et le nombre de particules en interaction *réelle* change peu puisqu'ils ont la même multiplicité de spin (interaction d'échange bien équilibrée entre les deux états) et ce sont deux états de valence (donc les orbitales occupées doivent être de qualité équivalente). Il me paraît donc logique que les erreurs faites sur chacun des états se compensent bien, contrairement aux cas des IPs ou des énergies d'atomisation.

Avant de faire maintenant quelques réflexions sur les résultats FN-DMC, j'aimerais insister sur les différences profondes qui existent entre les différentes méthodes stochastiques discutées ici. La méthode FCI-QMC (et sa variante iFCI-QMC) est une simple méthode alternative de résolution de l'équation aux valeurs propres des méthodes d'IC usuelles. On peut donc voir l'approche FCI-QMC comme un algorithme particulier de diagonalisation de la matrice d'IC (à côté de ceux proposés par exemple par Lanczòs ou Davidson) avec la particularité qu'il est particulièrement adapté au calcul de haute performance (idéalement parallélisable et nécessitant peu de mémoire). En pratique, il permet d'effectuer des calculs FCI pour des espaces FCI de tailles *inatteignables* par les méthodes standard de diagonalisations déterministes. L'algorithme VMC quant à lui peut être vu comme un simple algorithme de calcul de sommes, (dans notre cas les sommes à calculer sont des intégrales en grande dimension ($3N_{\text{elec}}$)) qui peuvent impliquer des fonctions de forme arbitraire. On s'en sert donc en général pour calculer les éléments de matrice de fonctions d'onde explicitement corrélées paramétrées de façon complexe, et on utilise ensuite des procédures d'optimisation afin de trouver les meilleurs paramètres pour ces fonctions d'onde. Insistons sur le fait que la méthode FN-DMC est, quant à elle, une approche bien différente des méthodes stochastiques juste citées puisqu'elle ne se limite pas à une simple intégration ou diagonalisation de l'hamiltonien projeté dans une base de gaussiennes, mais qu'il s'agit d'une vraie méthode de résolution de l'équation de Schrödinger dans l'espace continu réel avec des conditions aux limites additionnelles imposant à la fonction d'onde exacte les nœuds de la fonction d'essai. Mathématiquement, on peut résumer ces remarques en disant que l'hamiltonien résolu par l'approche FCI s'exprime à partir de l'ensemble *fini* de tous les déterminants de Slater qu'on peut générer à partir des fonctions à un corps utilisées, alors que l'hamiltonien FN-DMC s'exprime implicitement sur l'ensemble *infini* des déterminants de Slater avec simplement la contrainte que la fonction d'onde totale s'annule aux nœuds imposés. Avec le FN-DMC on s'affranchit donc d'une partie de la limitation de la base des méthodes de fonction d'onde. Le lien que j'ai fait durant ce travail avec le meilleur facteur de Jastrow possible permet aussi de considérer le FN-DMC comme une méthode explicitement corrélée extrêmement puissante puisque la forme du terme de corrélation utilisé est le plus général possible et qu'aucune intégrale multi-électronique supplémentaire n'est nécessaire (contrairement aux approches explicitement corrélées déterministes) et qu'on n'a besoin que de calculer les dérivées premières et secondes de la fonction d'essai.

Suite à mon expérience avec les calculs FN-DMC utilisant les fonctions d'onde CIPSI, deux résultats me paraissent importants à signaler. Le premier résultat que j'ai déjà mentionné plus haut est que dans une base donnée, les nœuds FCI ont l'air d'être les meilleurs qu'on puisse obtenir. Ce résultat peut paraître physiquement intuitif, mais mathématiquement non-trivial puisque la procédure d'optimisation

du FCI ne fait en rien référence aux nœuds de la fonction d'onde. Le second résultat qui me paraît capital d'un point de vue pratique est que les différences d'énergies calculées en FN-DMC avec des fonctions d'onde proches du FCI sont *systématiquement* meilleures que celles obtenues en FCI dans la base utilisée lors de la construction des fonctions d'essai. Ceci indique que l'approche FN-DMC fait un travail *différentiel* stable avec ces fonctions d'essai puisqu'on pourrait très bien imaginer que l'énergie gagnée sur chaque état soit déséquilibrée. Ceci indique que les bonnes compensations d'erreurs des méthodes de fonction d'onde peuvent s'appliquer au FN-DMC même si l'on a des énergies totales relativement loin des énergies exactes.

Idée principale pour le futur Les différentes études que j'ai présentées m'ont conforté dans l'idée que les approches FN-DMC peuvent donner accès à des résultats de grande précision avec des fonctions d'essai de type "interactions de configurations tronquées". Grâce à une implémentation efficace du calcul des déterminants et des matrices inverses dans le programme QMC=Chem, on a pu voir que les fonctions d'essai à grand nombre de déterminants qui se rapprochent du FCI possèdent des nœuds de bonne qualité et que les différences d'énergies qui s'en déduisent sont aussi de bonne qualité. Il me paraît donc important de continuer nos efforts dans le développement de fonctions d'essai encore plus compactes tout en restant proches des fonctions d'onde FCI. Lorsque le système traité a un caractère assez mono-référentiel, l'approche CISD(SC)² sélectionnée que j'ai présentée dans le chapitre 4 me paraît pertinente puisqu'elle permettrait d'obtenir des fonctions CIPSI relativement compactes et qui tiendraient compte des effets physiques importants. L'implémentation de la théorie des perturbation développée à cet effet sous la forme d'un hamiltonien habillé peut être la bonne solution en permettant d'optimiser les coefficients des déterminants sélectionnés sous l'effet de toutes les autres simples et doubles excitations ainsi que certaines triples et quadruples excitations. On pourrait alors espérer atteindre notre objectif de construire des fonctions d'onde à la fois de bonne qualité et relativement compactes pour une taille arbitraire du système. Pour les systèmes possédant un caractère intrinsèquement multi-référentielle la situation est plus délicate mais je ne doute pas que les nombreux efforts actuellement développés autour des méthodes multi-référentielles dans le cadre des approches CI ou CC ne puissent permettre avec la même philosophie employée ici de produire des fonctions d'onde d'essai sélectionnées de qualité pour le QMC.

Chapitre 6

Publications

- 6.1 Full-configuration-interaction study of the metal-insulator transition in model systems : Peierls dimerization in Hn rings and chains

Full-configuration-interaction study of the metal-insulator transition in model systems: Peierls dimerization in H_n rings and chains

Emmanuel Giner,¹ Gian Luigi Bendazzoli,^{2,a)} Stefano Evangelisti,¹ and Antonio Monari³

¹Laboratoire de Physique Quantique, UMR 5626, Université Paul Sabatier 118, Route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex, France

²P.A.M. Università di Bologna, Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Viale Risorgimento 4, I-40136 Bologna, Italy

³Théorie, Modélisation, Simulation - SRSMC, Université de Lorraine et CNRS, Bp 70236 Boulevard des Aiguillettes, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

(Received 26 November 2012; accepted 31 January 2013; published online 21 February 2013)

The Peierls dimerization with associated metal-insulator transition is studied in a model systems with *ab initio* methods. These are chains and rings H_N of hydrogen atoms treated by full CI using a minimal STO-3G atomic orbital basis for $N = 6$ to $N = 14$. We describe and discuss in some detail the potential energy surface governing Peierls' dimerization and study the localization tensor as the indicator of the metal-insulator transition. Results for linear chains and rings are compared. © 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4792197>]

I. INTRODUCTION

Metal Insulator Transition (MIT) is a very important phenomenon that allows to correctly characterize the behavior of important materials.¹ Moreover, it also deserves a crucial theoretical interest since it allows to shed light on some of the inherent properties of electron wavefunction of complex systems. The usual textbook presentation of electrical conductivity focuses attention on the closure of the gap between a valence and a conduction band, and fails to provide a completely general picture of all the possible cases leading to the aforementioned transition, as a remarkable example one can consider the so called zero-gap insulators.² Indeed, in his seminal work Kohn³ realized that the most intimate picture of MIT is more concerned with a properly defined delocalization of the electron-wavefunction than to the simple gap closure. If Kohn's picture remained a purely theoretical and somehow qualitative one, Resta and co-workers, with the definition of the so called localization tensor, provided an important tool to give quantitative formulation of the picture of the MIT based on the competition between localization and delocalization of electrons.⁴⁻⁶ The localization tensor ρ^2 , defined as the second moment cumulant of the electron positions divided by the number of electrons, is indeed a direct measure of the localization, and, as proved by Souza, Wilkens, and Martin,⁸ it is directly connected to the conductivity. The localization tensor has been shown to diverge for conductors and to assume finite values for insulators in the thermodynamic limit⁴ when proper boundary conditions are adopted.⁷

This property suggests monitoring its behavior, for instance, upon the variation of the system size, to evidence the appearance of a MIT and to study the different properties related to the metal or insulator behavior. The calculation and the study of the localization tensor can, for simple cases, be done analytically, an example being the non-interacting elec-

trons in a one-dimensional (1D) box.⁹ However usually the knowledge of the localization tensor necessitates to rely on quantum chemistry methods to obtain an approximation of the ground state wavefunction of the system under investigation.

As it has already been shown elsewhere,^{4,10} the localization tensor is closely related to the (static) polarizability, the relation becoming especially evident when the latter is expressed in terms of the sum-over-states formalism. This relation suggests that the polarizability, like the localization tensor, should also diverge for metallic systems. Indeed, in more physical terms, polarizability can be related to the easiness of the electronic cloud to deformate under the influence of an external perturbation induced by an electric field. Evidently, electrons whose wavefunction can easily be deformed will be characterized by high mobility and delocalization that can ultimately give rise to an electron flux, i.e., to a metal-insulator transition. However, we have already evidenced some particular cases,^{11,12} in particular where border effects or degenerate energy levels are present, where polarizability and localization tensor behave differently.

In previous studies we have tackled the problems of the MIT in simple low dimensional systems mainly linear aggregates¹⁰⁻¹⁴ or bidimensional graphene-like clusters.^{15,16} On that context one has to underline that even if, strictly speaking, a real MIT can be evidenced only for extended system, the signature of the emergence of a metal character is already clearly evident in finite aggregates. In particular at the MIT location the localization and the polarizability tensors show a strongly pronounced maximum, while the HOMO-LUMO gap experiences a minimum. We would also like to stress that finite subsystems also allow to evidence border effects that can unravel particularly stunning behaviors such as the non-equivalence between polarizability and localization tensor.^{11,12,15}

Furthermore low dimension, mainly 1D, systems are particularly important and attractive as model systems¹⁷⁻¹⁹ since they can be described only by a few geometrical parameters,

^{a)}E-mail: gianluigi.bendazzoli@unibo.it.

therefore limiting the nuclear degrees of freedom and allowing to concentrate on the more fundamental aspects of the problem. It is however important to note that such systems can no more be considered only as an intellectual curiosity or a particularly easy and appropriate model. Indeed their interest, and hence their precise modelization, becomes more and more important since atomic force microscopy techniques allow for a precise deposition of atoms on surfaces, therefore opening the way to the construction of linear atomic aggregates.²⁰ 1D systems adsorbed on surfaces are thought to be able to open the way to new branches of nanotechnology sciences, and the effects of the interaction with graphene like structures can be even stronger.²¹ A precise and deep understanding of their different electronic properties can therefore be of extreme importance in that field.

In a previous work²² we investigated the metal-insulator transition in linear chains of equally spaced H atoms. In that case one has a Mott type MIT²³ from a metallic state at small internuclear separation R to an insulating state at large R , constituted by isolated hydrogen atoms. In this paper we study the transition due to the Peierls dimerization^{24,25} in rings and chains of hydrogen atoms at Full Configuration Interactions (FCIs) *ab initio* level. Peierls instability in 1D systems has been the subject of many theoretical investigations (see, e.g., Refs. 26 and 27) and can be evidenced not only on atomic systems but also for more complex aggregates such as large linear polyenes that show a bond alternation between successive long and short C–C bonds.²⁸ Conjugated hydrocarbons have been treated in the early molecular orbital literature at the Hückel level,^{29,30} we have ourselves considered this topic in Ref. 31. Even if Hückel or tight-binding approximations may in some cases be able to provide a remarkably good representation of electronic properties of complex systems¹⁵ they remain nonetheless a very crude model, and many potentially interesting effects are neglected. The possibility to provide an *ab initio* treatment of the MIT cannot therefore be underestimated to catch most of the complex and intricate physics underlying the phenomenon. This is particularly true in case one uses high-level and high-correlated quantum chemistry methods that allow to obtain a very flexible and accurate representation of the electronic wavefunction, capable to continuously follow the complex evolution of the system, and particularly the reorganization of electron density and freedom able to justify the transition from insulator to metallic state or vice versa. The latter is particular true in the case of FCI methods that represent the exact solution of the Schrödinger equation in the subspace spanned by a given orbital basis. Of course the price to pay to achieve such a high level of the wavefunction is the growing computational cost limiting its applicability only to relative small systems. For that reason the possibility to treat reasonable model-systems, like the present one, at high level FCI level will provide useful information allowing for a better understanding of the complex MIT transition in the presence of Peierls instability and dimerizations, results that could also shed the light on the behavior of much more complex systems not presently treatable at the same level of accuracy. This contribution is organized as follows: in Sec. I we describe our model system of the Peierls dimerization; in Sec. II we report the details of our calculations; in Sec. III we

show and discuss the results concerning the potential energy surface, while in Sec. IV we show and discuss the results concerning the localization tensor; Sec. V is devoted to drawing conclusive remarks.

II. THE H_n SYSTEM

Peierls considered 1D metals of equally spaced atoms and, by using simple perturbation theory arguments (Ref. 24, Chap. V) showed that they are unstable under small displacements of the positions. This Peierls instability has been studied in several systems using semi-empirical hamiltonians as already pointed out in the Introduction.^{28,30} In order to use a more realistic *ab initio* FCI hamiltonian we abandon the periodic boundary conditions assumed in Peierls' original treatment and limit ourselves to study finite systems. These are rings and linear chains of n hydrogen atoms; in order to avoid unpaired electrons we choose n to be even. The geometries of our systems are determined by a couple of coordinates R , δ , defined as follows. Consider a linear chain of an even number n of atoms equally spaced by R and sequentially ordered from 1 to n . Now displace atom 1 by δ , atom 2 by $-\delta$, \dots , and so on. The distances 1–2, 3–4, \dots became $R - 2\delta$, while 2–3, 4–5, \dots became $R + 2\delta$. Thus at $\delta = 0$ we have the undimerized chain studied in our previous contribution.²² For large enough R , δ the system dissociates in $n/2$ molecules of H_2 if $\delta > 0$; otherwise, if $\delta < 0$ the system dissociates in $n/2 - 1$ molecules of H_2 and two H atoms. This shows that the chain is not symmetric under a change of sign of δ .

In the case of rings, we still use a couple of coordinates R , δ giving the distance between neighbors atoms in the same way as in the chain. This is obtained as follows. We start placing the H atoms at the vertices of a regular polygon with sides of length L , which is inscribed in a circle C of radius $r = nL/(2\pi)$. Then we move the H atoms along C , by an arc of length Δs , alternatively clockwise and counterclockwise. The distance between two neighbor atoms is $R \pm 2\delta$, where

$$R = L \cos\left(\frac{2\Delta s}{L} \sin \frac{\pi}{n}\right),$$

$$\delta = \frac{L}{2} \cot \frac{\pi}{n} \sin\left(\frac{2\Delta s}{L} \sin \frac{\pi}{n}\right). \quad (1)$$

From Eq. (1) one sees that for $\Delta s = \delta = 0$, R gives the “undimerized” distance L , but, for $\delta \neq 0$, R equals L only asymptotically for $n \rightarrow \infty$. At variance with the chain, the ring is symmetric under a change of sign of δ and always dissociates in $n/2$ molecules of H_2 . At $\delta \neq 0$ the system can be seen as $n/2$ units (or elementary cells) containing two hydrogen atoms rotated by $4k\pi/n$, $k = 0, 1, \dots, n/2 - 1$. Therefore, the fundamental symmetry operation of our rings is a rotation by $4\pi/n$ for $\delta \neq 0$, but for $\delta = 0$ this angle is halved. In this situation there are two degenerated and singly occupied MOs when n is a multiple of 4, leading to a triplet ground state. For this reason we limited the values of n to be $4\nu + 2$, $\nu = \text{integer}$ in case of rings.

III. DETAILS OF THE CALCULATION

The calculations were carried out at the full CI level using the program Neptunus;^{32,33} this method, including all possible configurations, ensures maximum flexibility to describe the wavefunction under different conditions and situations. However, in order to keep the computational cost within reasonable limits we limited the values of n to 14 and adopted a minimal STO-3G basis. The dimensions of the FCI spaces range from 200 for $n = 6$ to 5 889 312 for $n = 14$ and are equal for rings and chains. A small number of points were also computed for the linear chain at $n = 16$, where the FCI space has dimension 82 820 900, but inspection of the results did not show any substantial difference from those at $n = 14$. Therefore, we decided to adopt the $n = 14$ ring and chain as the paradigmatic case of our study.

The full CI program used HF molecular orbitals computed by the DALTON program;³⁴ the 4-index transformation was carried out by a code kindly provided by R. Cimraglia of the University of Ferrara.³⁵ The different codes have been interfaced using a proper designed interface based on the Q5Cost file model.^{36–38}

IV. THE ENERGY SURFACE

The FCI potential energy surfaces of the H_{14} ring and chain are reported in Fig. 1. The number of computed points amounts to some thousands. Both surfaces can be described as a valley at small R that bifurcates, at large R , in two valleys separated by a ridge. As it can be seen by direct inspection, the surface of the ring is symmetric with respect to the plane $\delta = 0$, and its two valleys correspond to dissociation into seven hydrogen molecules. The chain surface is slightly dissymmetric and its valleys have a different depth: that at $\delta > 0$ describes dissociation into seven H_2 molecules, while the other dissociates into six H_2 molecules and two H atoms. Both surfaces exhibit a saddle point. This is shown in Fig. 2, where we report the contour lines of both surfaces.

The onset of the Peierls instability is found in the ring surface by looking for the value R_P of R where $(\frac{\partial^2 E}{\partial \delta^2})_R$ evaluated

at $\delta = 0$ vanishes. Indeed if one analyzes the potential energy surface by mean of a Taylor expansion around $\delta = 0$, it is evident that for the ring case, the 1st derivative $(\frac{\partial E}{\partial \delta})_R$ is always vanishing at $\delta = 0$ due to the symmetry of the surface, therefore the energy increment is dominated by the 2nd derivative. Notice also that for $R = \text{constant}$ and $\langle R_P$ the energy surface has a minimum at $\delta = 0$, which becomes a maximum for $R > R_P$.

In the linear case, the 1st derivative $(\frac{\partial E}{\partial \delta})_R$ does not vanish at $\delta = 0$, but in a curve of the R, δ plane corresponding to an already distorted geometry. This is due to the difference in dissociation depending upon the sign of δ , and can be seen as a *border effect* vanishing in the limit $n \rightarrow \infty$. It is still possible to find a pair of R and δ values for which both the first and the second derivative of the energy with respect to δ , $(\frac{\partial E}{\partial \delta})_R$, and $(\frac{\partial^2 E}{\partial \delta^2})_R$, vanish. However, because of the absence of $+\delta \leftrightarrow -\delta$ symmetry, this point in the (R, δ) plane is *coordinate dependent*, and does not have any intrinsic meaning: a different choice of the system coordinates would give a different point. With this choice of coordinates, the values are $R = 1.5935$ and $\delta = 0.1161$ bohr. This is the point for which the secondary valley, in this system of coordinates, starts to separate from the main one. In order to find something that corresponds more closely to the Peierls transition of finite n in the cyclic case, it is possible to artificially restore the symmetry, by symmetrizing the energy surface around $\delta = 0$. This corresponds to compute the average energy value $[E(R, \delta) + E(R, -\delta)]/2$. Even if we are aware that even this is not a completely satisfactory choice, it is useful to get rid of artificial border effects and better analyze the potential energy surface, simulating the behavior of an extended system. Notice anyway that the present problem is not found in the case of the ring structures, that are inherently edge-effects free.

In Table I we report a number of results concerning the relevant Peierls and saddle points of the H_n energy surfaces. R_P is the R value where the Peierls transition takes place, and $E(R_P)$, E'_R , E''_R are the values of the energy and its 1st and 2nd derivatives, respectively, computed at R_P . As concerns

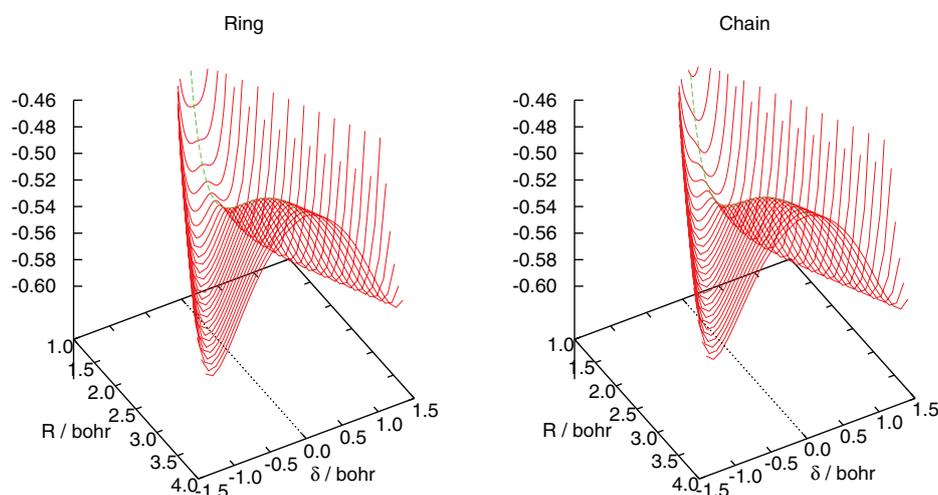


FIG. 1. FCI energy per atom (in hartree) for the H_{14} ring and chain as a function of R and δ .

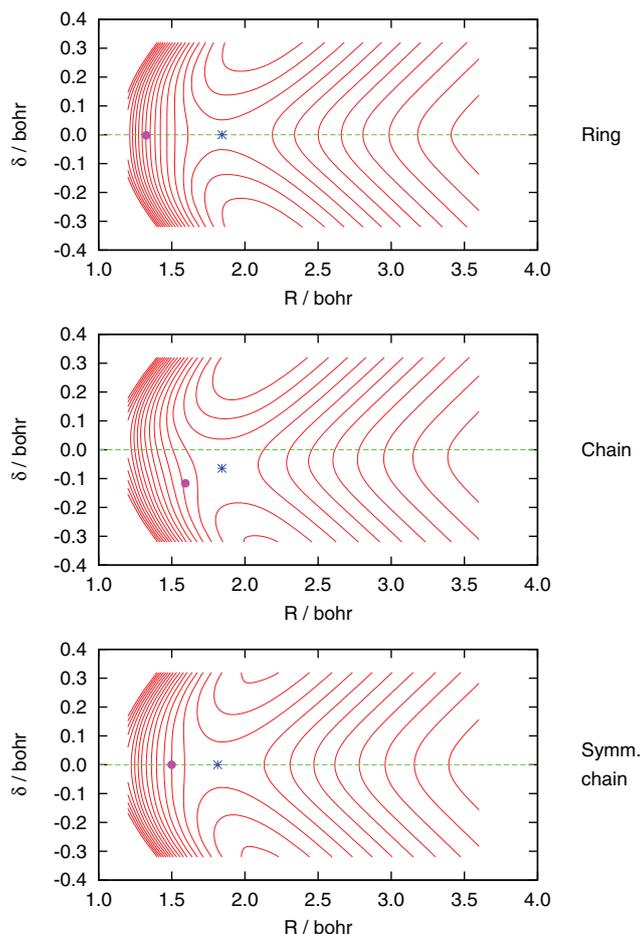


FIG. 2. Energy contour lines of the H_{14} ring, chain, and symmetrized chain as a function of R and δ ; the saddle point is marked by an asterisk * and the Peierls point by a bullet ●.

the saddle point, we report its coordinates R_s , δ_s , the energy value $E(R_s, \delta_s)$, and the principal values of the hessian matrix E''_{\perp} , E''_{\parallel} .

The Peierls transition takes place at R values smaller than those of the saddle point, in a single valley region. The value of R_p strongly decreases with increasing number of atoms, both for rings and symmetrized chains, and in all cases it is much shorter than the equal-bond equilibrium distance of the system. For $n = 10$ and $n = 14$, the value of R_p for the ring is even smaller than the equilibrium distance H–H in the hydrogen molecule, which is ≈ 1.3889 bohr in the STO-3G basis.

The saddle point location R_s decreases with n but for the symmetrized chain. In the latter case indeed, for the shortest $n = 6$ we find a couple of saddle points located symmetrically with respect to the symmetry axis $\delta = 0$, while on this axis there is a minimum. These are artifacts mainly due to the fact the chain is definitively too short to simulate extended systems and our symmetrization procedure is less justified for that chain-length.

V. THE SURFACES OF THE LOCALIZATION TENSOR

The localization tensor ρ^2 is defined as the second moment cumulant S of the electrons' positions \mathbf{r} divided by the

number of the electrons. Denoting cartesian components by β, γ

$$\mathbf{r}_{\beta} = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_{\beta i} \text{ position,} \quad (2)$$

$$S_{\beta\gamma} = \langle \Psi | \mathbf{r}_{\beta} \mathbf{r}_{\gamma} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \mathbf{r}_{\beta} | \Psi \rangle \langle \Psi | \mathbf{r}_{\gamma} | \Psi \rangle, \quad (3)$$

$$\rho^2 = \frac{S}{n}. \quad (4)$$

It was computed at FCI level using an original implementation described in a previous contribution.²² Note that our implementation, differently from most of the previous applications, does not use the approximate resolution of the identity to obtain the value of the cumulant. For the linear chain the principal axes of (4) are the chain itself and any two orthogonal axes. The corresponding principal values will be denoted as ρ_{\parallel}^2 and ρ_{\perp}^2 (doubly degenerate). In the case of ring we have ρ_{\perp}^2 referring to the perpendicular to the plane of the ring, and a doubly degenerated principal value ρ_{\odot}^2 associated to a couple of orthogonal axes lying in the plane.

The surfaces of ρ_{\perp}^2 for the ring and chain are reported in Fig. 3 as functions of R and δ . They have similar shapes, a central ridge at small R that splits in two lower ones at large R , the main difference being a slight asymmetry of the chain

TABLE I. Location of the Peierls and saddle points for the energy surfaces of H_n rings and chains. See text for details.

n	Ring								
	Peierls				Saddle				
	R_P	$E(R_P)$	E'_R	E''_R	R_s	δ_s	$E(R_s, \delta_s)$	E''_{\perp}	E''_{\parallel}
6	1.5209	-0.5235	-0.1110	0.5090	1.8674	0.0000	-0.5396	0.1920	-0.5426
10	1.4075	-0.5085	-0.1763	0.7212	1.8459	0.0000	-0.5389	0.1987	-1.0743
14	1.3249	-0.4906	-0.2456	0.9695	1.8439	0.0000	-0.5381	0.2067	-1.6334
n	Chain								
	R_P	$E(R_P)$	E'_R	E''_R	R_s	δ_s	$E(R_s)$	E''_{\perp}	E''_{\parallel}
	6	1.9336	-0.1998	-0.5263	0.0938	-0.2572
8	1.8748	-0.1345	-0.5306	0.0591	-0.7160	
10	1.8543	-0.0999	-0.5328	0.0551	-1.0017	
12	1.8464	-0.0791	-0.5340	0.0519	-1.2566	
14	1.8413	-0.0628	-0.5348	0.0516	-1.1455	
n	Symmetrized chain								
	R_P	$E(R_P)$	E'_R	E''_R	R_s	δ_s	$E(R_s)$	E''_{\perp}	E''_{\parallel}
	6	1.7786	-0.5409	0.0054	0.1736	1.7490	0.00000	-0.5410	0.1963
6	1.7711	± 0.07167	-0.5409	0.1944	-0.0201
8	1.6754	-0.5384	-0.0231	0.4453	1.7790	0.00000	-0.5395	0.1958	-0.1581
10	1.6022	-0.5344	-0.0500	0.3647	1.7956	0.00000	-0.5388	0.0713	-0.2257
12	1.5447	-0.5298	-0.0757	0.4522	1.8065	0.00000	-0.5384	0.0626	-0.3841
14	1.4991	-0.5249	-0.1000	0.5230	1.8135	0.00000	-0.5381	0.0559	-0.6169

surface. Furthermore, they are also very close to each other in magnitude.

The surfaces of ρ_{\perp}^2 for the ring and ρ_{\parallel}^2 for the chain are reported in Fig. 4. They have again similar shapes, a central ridge at small R that splits in two lower ones at large R , but they differ significantly in height, particularly in the region of small R , while less important deviations are shown at large R . The behavior in this second region can be explained as follows, taking into account the additivity property of cumulants.³⁹

Let us consider first the ring. As recalled in Sec. II, given two values R, δ , we have couples of hydrogen atoms closer to each other (let us call them H_2 molecules) alternated by couples more distant. If R is large enough, the ring is composed by (approximately) disjoint fragments and the second moment

cumulant of H_n will be the sum of the fragments. For $n = 14$ such fragments will be seven H_2 molecules with internuclear separation $d_{<} = R - 2|\delta|$. However, these seven molecules will not be aligned as in the chain, but tangent to a circumference and equally spaced. This means that each molecule will be rotated by $2\pi/7$ with respect to the preceding one. The 2nd moment cumulant of an H_2 molecule along a direction t making an angle θ with the bond is

$$\mathbf{S}_{tt} = \cos^2 \theta \mathbf{S}_{\parallel} + \sin^2 \theta \mathbf{S}_{\perp}. \quad (5)$$

Therefore, we average over all possible orientations and get the asymptotic limit:

$$\mathbf{S}_{\odot}(R, \delta)_{H_{14}} \approx \frac{7}{2} [\mathbf{S}_{\parallel}(d_{<})_{H_2} + \mathbf{S}_{\perp}(d_{<})_{H_2}]. \quad (6)$$

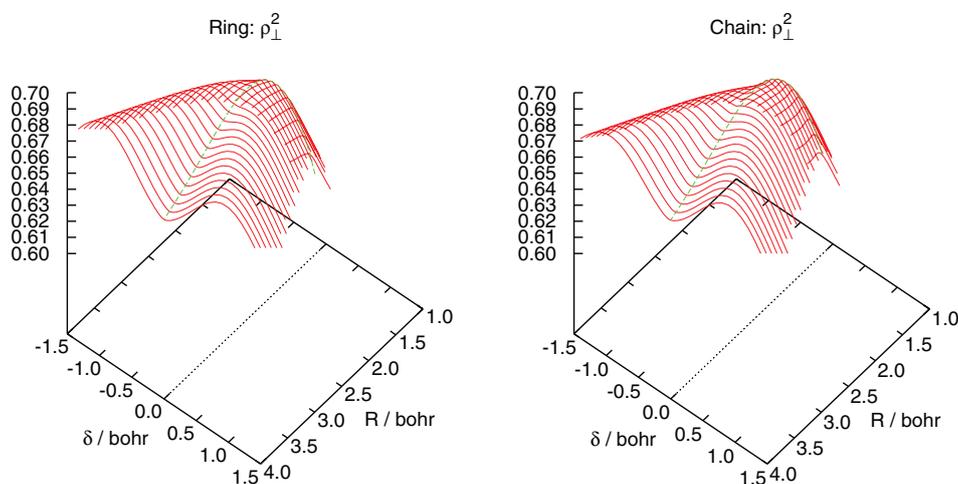


FIG. 3. 3D plot of the localization tensor ρ_{\perp}^2 of the H_{14} ring and chain as a function of R and δ ; the curve on the surface is the section with the plane $\delta = 0$.

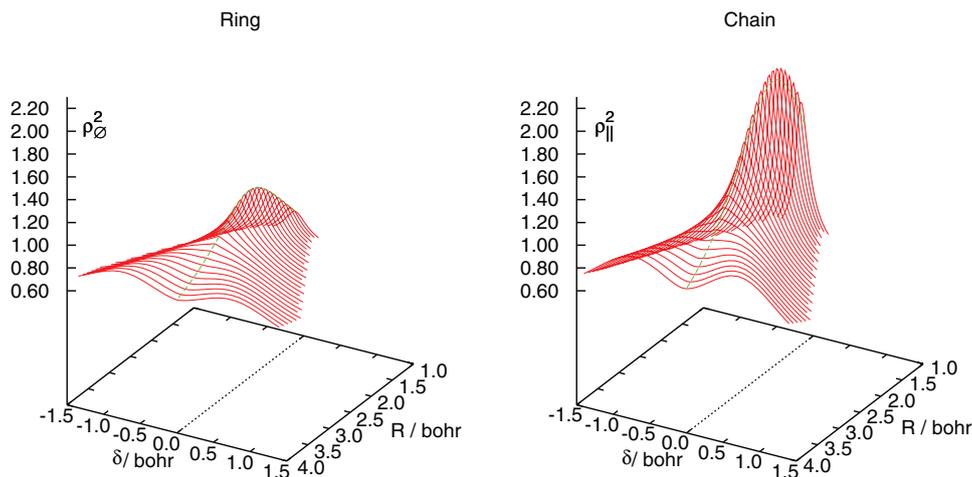


FIG. 4. 3D plot of the localization tensor ρ_{\perp}^2 and ρ_{\parallel}^2 of the H_{14} ring and chain, respectively, as a function of R and δ ; the curve on the surface is the section with the plane $\delta = 0$.

Equation (6) thus provides the limit for the localization tensor. In Fig. 5, upper part, we report in curve A ρ_{\perp}^2 computed as a function of δ for $R = 4.00$ bohr, and the asymptotic limits defined by Eq. (6) in curves B and C.

Similarly, if R is large enough, the chain is composed by approximately disjoint fragments. For $n = 14$ such fragments are seven H_2 molecules for $\delta > 0$ and six H_2 molecules plus two hydrogen atoms for $\delta < 0$. Note that for this value of the distance R and $\delta = 0$ the system is in a Mott regime, namely, for this situation we are in presence of two competing effects acting on the hydrogen chain, correlation, and Peierls distortion. Notice also that as shown previously by some of us¹⁰ even a single molecule experiences the pronounced maximum of polarizability and localization tensor, that can be considered as the signature of a Mott transition. The second moment cumulant of the H atom is a constant, precisely 0.64952529 bohr² with our basis set. Therefore, we have asymptotically for large R :

$$S_{\parallel}(R, \delta)_{H_{14}} \approx 7(S_{\parallel}(d_{<})_{H_2}, \delta > 0, \quad (7)$$

$$S_{\parallel}(R, \delta)_{H_{14}} \approx 6S_{\parallel}(d_{<})_{H_2} + 1.29905058, \quad \delta < 0. \quad (8)$$

In Fig. 5, lower half, we report in curve D the ρ_{\parallel}^2 computed as a function of δ for $R = 4.00$ bohr, the asymptotic limit defined by Eq. (7) in curve F, and the limit of Eq. (8) in curve E. One can notice that the ring appears to converge to the limit faster than the chain.

In the same figure we also report the value of the H atom, which is the limit for large R at $\delta = 0$; interestingly enough the convergence in this case appears to be slower than at nonzero values of δ .

A. The surfaces of the polarizability

Due to the low quality of the basis set, it should be stressed that the polarizability values computed here can be

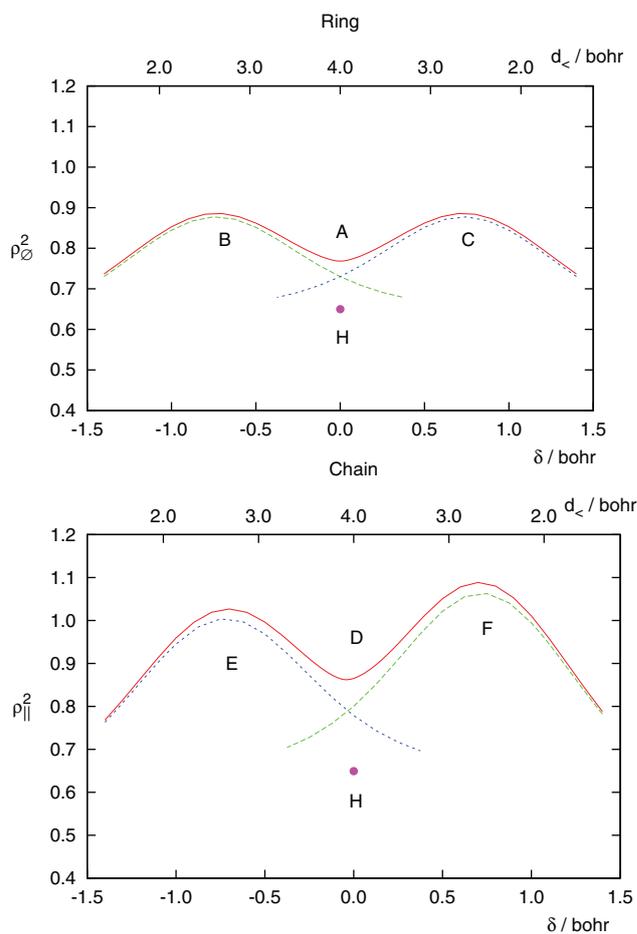


FIG. 5. Comparison of ρ_{\perp}^2 and ρ_{\parallel}^2 of the H_{14} ring and chain, respectively, as a function of δ at $R = 4.0$ with their asymptotic limits. Two consecutive contour energy lines differ for 0.1 hartree. In the case of the cyclis system, and the symmetrized linear one, the saddle-point hessian eigenvector in the R direction corresponds to the positive hessian eigenvalue, while the eigenvector parallel to the delta axis corresponds to the negative eigenvalue. The same thing is (but only approximately) true for the linear chain. See text for details.

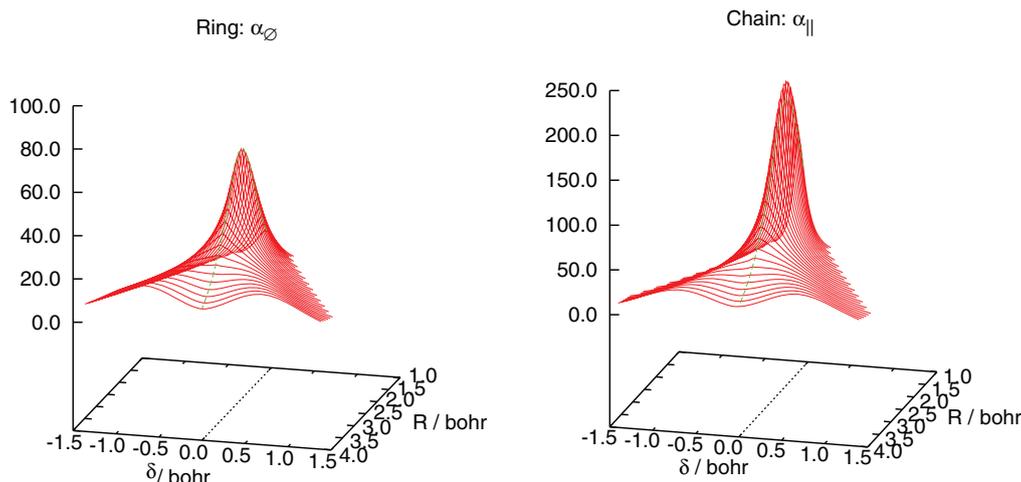


FIG. 6. 3D plot of the polarizabilities α_{\perp} and α_{\parallel} of the H_{14} ring and chain, respectively, as a function of R and δ ; the curve on the surface is the section with the plane $\delta = 0$. Notice the difference in scale between ring and chain.

severely approximated and has to be considered only as semi-qualitative. In particular, the perpendicular component is predicted to be vanishing due to the lack of p orbitals in the AO basis. This is due²² to an approximation inherent in most *ab initio* computations of molecular polarizability, namely, an unavoidable inner projection in the full CI space generated by an incomplete AO basis. Our method of computing the localizability tensor on the other hand partly avoids such an approximation. Indeed in our FCI framework, given a wavefunction Ψ , the polarizability computed by solving the 1st order perturbative equation can be formally rewritten as a sum-over-states:

$$\alpha_{\beta\gamma} = \left\langle \Psi \mathbf{r}_{\beta} \left(\sum_{k=1}^n \frac{|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|}{E_k - E_0} \right) \mathbf{r}_{\gamma} \Psi \right\rangle. \quad (9)$$

A similar expression is obtained for the second moment by formally inserting a completeness between the two components of the position operator \mathbf{r} :

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{\beta\gamma} &= \langle \Psi \mathbf{r}_{\beta} \mathbf{r}_{\gamma} \Psi \rangle - \langle \Psi \mathbf{r}_{\beta} \Psi \rangle \langle \Psi \mathbf{r}_{\gamma} \Psi \rangle \\ &= \left\langle \Psi \mathbf{r}_{\beta} \left(\sum_{k=1}^{\infty} |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \right) \mathbf{r}_{\gamma} \Psi \right\rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

In Eq. (9) the sum runs over all n FCI eigenvectors orthogonal to Ψ , while in Eq. (10) the sum runs over a *complete* basis $\{\Psi_k\}$ orthogonal to Ψ . Therefore, in case of Eq. (10) deficiencies in the AO and FCI bases will lead to a low quality wavefunction Ψ , but in case of Eq. (9) we have a further incompleteness due to the sum over the n eigenvectors. We limit ourselves to report in Fig. 6, 3D plots of the α_{\perp} and α_{\parallel} components of the ring and chain, respectively. The polarizability surfaces are similar in shape to those of the corresponding localizability tensor, but they differ sharply in magnitude, even if one has to consider that the two quantities have different units. Moreover, the polarizability values of the linear chain are much larger than those of the ring, the difference being much more pronounced than for the corresponding localizabilities. Since the second moment cumulant can be seen as a polarizability without energy denominators, see Eqs. (9) and

(10), the difference in the excitation energy spectrum of both systems, and in the associated transition probabilities as computed with the present AO basis could explain the different behavior of the two properties.

VI. CONCLUSIONS

We presented a full configuration interaction study of Peierls-dimerized cyclic and linear even hydrogen chains, going from H_6 to H_{14} . Indeed hydrogen 1D systems can be regarded as particularly suited model system to investigate the presence of MIT phenomena in low dimensional systems. This is due to their small dimension, in terms of number of electrons, allowing for the use of very high-level and very high-correlated *ab initio* methods, that can be able to catch continuously the complex rearrangements of the wavefunction with the geometrical parameters that are responsible for the emergence of the transition. Beside the total energy, we computed two additional global quantities, that are able to give information on the metallic/insulating nature of a system: the localization tensor and the electric polarizability. In particular the localization tensor can be considered as the most appropriate indicator to follow the passage from an insulating to a metallic behavior. The localization tensor has been computed at FCI level using an original algorithm implemented in our *ab initio* code. We have already shown that in absence of dimerization short hydrogen chains have a metallic nature, but as soon as dimerization takes place the dimerized systems show a localization tensor typical of insulating systems. This implies that a very small dimerization has a dramatic effect on the electron mobility, inducing a stronger localization of the latter on the forming dimers. The localization and polarizability surface show a similar topography; this fact can be quite well understood considering the strong relationship existing between polarizability and the second moment cumulant of the electron positions, as evidenced when using the sum-over-states formalism. Thus, we have shown that these two quantities give similar indication on the metallic/insulating nature of a system, as far as hydrogen rings and chains are concerned.

Polarizability, however, has a much pronounced numerical variation than localizability, because of the combined effect of large numerators and small energy denominators in the metallic regions. To formalize and better understand this different behavior one should take into account the rather complex interplay between excitation spectrum and transition moments. Indeed one can notice that transition moments formally appear in the numerator in the definition of both polarizability and localization tensor, while energy differences between ground and excited states can be found only in the denominators of the equation defining polarizability. This aspect that could be particularly severe, especially in case of a small basis will be the object of a forthcoming contribution. In addition, in the future, we will consider the possibility to perform studies using more approximated quantum chemistry methods, for instance truncated multi-reference CI, and larger basis set, as well as the possibility to study the Peierls transition in 1D systems composed of metals isolated and interacting with surfaces, for instance graphene sheets, or hollow structures such as carbon-nanotubes.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partly supported by the University of Toulouse and Lorraine and the French “Centre National de la Recherche Scientifique” (CNRS, also under the PICS action 4263), and the University of Bologna, Italy. A.M. thanks CNRS for the funding of the “chaire d’excellence.” Support from the ANR project “MitLow” is gratefully acknowledged. We would like to thank Professor Celestino Angeli and Professor Renzo Cimiraglia (University of Ferrara) for giving us the four-index transformation program (unpublished).

- ¹F. Gebhard, *The Mott Metal-insulator Transition: Models and Methods* (Springer, 1997).
- ²P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492–1505 (1958).
- ³W. Kohn, *Phys. Rev.* **133**, A171 (1964).
- ⁴R. Resta, S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 370 (1999).
- ⁵R. Resta, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 196805 (2005).
- ⁶R. Resta, *Eur. Phys. J. B* **79**, 121–137 (2011).
- ⁷R. Resta, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 137601 (2006).
- ⁸I. Souza, T. Wilkens, and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **62**, 1666 (2000).
- ⁹G. L. Bendazzoli, S. Evangelisti, and A. Monari, *Int. J. Quantum Chem.* **112**, 653 (2012).
- ¹⁰V. Vetere, A. Monari, G. L. Bendazzoli, S. Evangelisti, and B. Paulus, *J. Chem. Phys.* **128**, 024701 (2008).

- ¹¹A. Monari, G. L. Bendazzoli, and S. Evangelisti, *J. Chem. Phys.* **129**, 134104 (2008).
- ¹²A. Monari, V. Vetere, G. L. Bendazzoli, S. Evangelisti, and B. Paulus, *Chem. Phys. Lett.* **465**, 102–105 (2008).
- ¹³G. L. Bendazzoli, S. Evangelisti, A. Monari, and R. Resta, *J. Chem. Phys.* **133**, 064703 (2010).
- ¹⁴V. Vetere, A. Monari, A. Scemama, G. L. Bendazzoli, and S. Evangelisti, *J. Phys. Chem.* **130**, 024301 (2009).
- ¹⁵S. Evangelisti, G. L. Bendazzoli, and A. Monari, *Theor. Chem. Acc.* **126**, 265 (2010).
- ¹⁶A. Monari and S. Evangelisti, *Finite Size Effects in Graphene Nanostructures, Physics and Applications of Graphene: Theory*, edited by S. Mikhailov (INTECH, 2011), p. 303.
- ¹⁷J. Hacmann, W. Cardoen, and G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **125**, 144101 (2006).
- ¹⁸S. Wouters, P. A. Limacher, D. Van Neck, and P. W. Ayers, *J. Chem. Phys.* **136**, 134110 (2012).
- ¹⁹L. Stella, C. Attacalite, S. Sorella, and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **84**, 245117 (2011).
- ²⁰N. Crain and D. T. Pierce, *Science* **307**, 703 (2005).
- ²¹S. Evangelisti, A. Monari, T. Leininger, and G. L. Bendazzoli, *Chem. Phys. Lett.* **496**, 306 (2010).
- ²²G. L. Bendazzoli, S. Evangelisti, and A. Monari, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 3416 (2011).
- ²³N. Mott, *Metal-insulator Transitions*, 2nd ed. (Taylor & Francis, 1990).
- ²⁴R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, Oxford, 1955).
- ²⁵J.-L. Calais, Mott and Peierls Gaps, Technical Note No. 603, Quantum Chemistry Group, Uppsala University, 1979.
- ²⁶M. J. Rice and S. Strässler, *Solid State Commun.* **13**, 125 (1973).
- ²⁷T. Kennedy and E. H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1309 (1987).
- ²⁸H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **251**, 172 (1959).
- ²⁹J. E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **158**, 280 (1937); C. A. Coulson, *ibid.* **164**, 383 (1938).
- ³⁰L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems* (Benjamin, New York, 1966).
- ³¹G. L. Bendazzoli and S. Evangelisti, *Adv. Quant. Chem.* **47**, 347 (2004).
- ³²NEPTUNUS, a full CI program written by G. L. Bendazzoli and S. Evangelisti, with contributions by A. Monari and L. Gagliardi.
- ³³G. L. Bendazzoli and S. Evangelisti, *J. Chem. Phys.* **98**, 3141–3150 (1993).
- ³⁴DALTON, a molecular electronic structure program, Release 2.0, 2005, see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.
- ³⁵R. Cimiraglia, private communication (March 2007).
- ³⁶C. Angeli, G. L. Bendazzoli, S. Borini, R. Cimiraglia, A. Emerson, S. Evangelisti, D. Maynau, A. Monari, E. Rossi, J. Sanchez-Marin, P. G. Szalay, A. Tajti, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 2082–2091 (2007).
- ³⁷S. Borini, A. Monari, E. Rossi, A. Tajti, C. Angeli, G. L. Bendazzoli, R. Cimiraglia, A. Emerson, S. Evangelisti, D. Maynau, J. Sanchez-Marin, P. G. Szalay, *J. Chem. Inf. Model.* **47**, 1271–1277 (2007).
- ³⁸A. Scemama, A. Monari, C. Angeli, S. Borini, E. Evangelisti, E. Rossi, *Lect. Notes Comput. Sci.* **5072**, 1094–1107 (2008).
- ³⁹R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 1100–1120 (1962).

6.2 An efficient implementation of Slater-Condon rules

An efficient implementation of Slater-Condon rules

Anthony Scemama*, Emmanuel Giner

November 26, 2013

Abstract

Slater-Condon rules are at the heart of any quantum chemistry method as they allow to simplify $3N$ -dimensional integrals as sums of 3- or 6-dimensional integrals. In this paper, we propose an efficient implementation of those rules in order to identify very rapidly which integrals are involved in a matrix element expressed in the determinant basis set. This implementation takes advantage of the bit manipulation instructions on x86 architectures that were introduced in 2008 with the SSE4.2 instruction set. Finding which spin-orbitals are involved in the calculation of a matrix element doesn't depend on the number of electrons of the system.

In this work we consider wave functions Ψ expressed as linear combinations of Slater determinants D of orthonormal spin-orbitals $\phi(\mathbf{r})$:

$$\Psi = \sum_i c_i D_i \quad (1)$$

Using the Slater-Condon rules,[1, 2] the matrix elements of any one-body (\mathcal{O}_1) or two-body (\mathcal{O}_2) operator expressed in the determinant space have simple expressions involving one- and two-electron integrals in the spin-orbital space. The diagonal elements are given by:

$$\begin{aligned} \langle D | \mathcal{O}_1 | D \rangle &= \sum_{i \in D} \langle \phi_i | \mathcal{O}_1 | \phi_i \rangle \\ \langle D | \mathcal{O}_2 | D \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{(i,j) \in D} \langle \phi_i \phi_j | \mathcal{O}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \\ &\quad \langle \phi_i \phi_j | \mathcal{O}_2 | \phi_j \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

For two determinants which differ only by the substitution of spin-orbital i with spin-orbital j :

$$\begin{aligned} \langle D | \mathcal{O}_1 | D_i^j \rangle &= \langle \phi_i | \mathcal{O}_1 | \phi_j \rangle \\ \langle D | \mathcal{O}_2 | D_i^j \rangle &= \sum_{k \in D} \langle \phi_i \phi_k | \mathcal{O}_2 | \phi_j \phi_k \rangle - \langle \phi_i \phi_k | \mathcal{O}_2 | \phi_k \phi_j \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

For two determinants which differ by two spin-orbitals:

$$\begin{aligned} \langle D | \mathcal{O}_1 | D_{ik}^{jl} \rangle &= 0 \\ \langle D | \mathcal{O}_2 | D_{ik}^{jl} \rangle &= \langle \phi_i \phi_k | \mathcal{O}_2 | \phi_j \phi_l \rangle - \langle \phi_i \phi_k | \mathcal{O}_2 | \phi_l \phi_j \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

All other matrix elements involving determinants with more than two substitutions are zero.

An efficient implementation of those rules requires:

1. to find the number of spin-orbital substitutions between two determinants
2. to find which spin-orbitals are involved in the substitution
3. to compute the phase factor if a reordering of the spin-orbitals has occurred

This paper proposes an efficient implementation of those three points by using some specific bit manipulation instructions at the CPU level.

1 Algorithm

In this section, we use the convention that the least significant bit of binary integers is the rightmost bit. As the position number of a bit in an integer is the exponent for the corresponding bit weight in base 2, the bit positions are numbered from the right to the

*Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, CNRS-IRSAMC, Université de Toulouse, France.

Algorithm 1: Compute the degree of excitation between D_1 and D_2 .

Function `n_excitations`(I^1, I^2)
Input: I^1, I^2 : lists of integers representing determinants D_1 and D_2 .
Output: `d`: Degree of excitation.

```

1 two_d ← 0;
2 for  $\sigma \in \{\alpha, \beta\}$  do
3   for  $i \leftarrow 0$  to  $N_{\text{int}} - 1$  do
4     two_d ← two_d + popcnt ( $I_{i,\sigma}^1$  xor  $I_{i,\sigma}^2$ );
5 d ← two_d/2;
6 return d;
```

left starting at position 0. To be consistent with this convention, we also represent the arrays of 64-bit integers from right to left, starting at position zero. Following with the usual notations, the spin-orbitals start with index one.

1.1 Binary representation of the determinants

The molecular spin-orbitals in the determinants are ordered by spin: the α spin-orbitals are placed before the β spin-orbitals. Each determinant is represented as a pair of bit-strings: one bit-string corresponding to the α spin-orbital occupations, and one bit-string for the β spin-orbital occupations. When the i -th orbital is occupied by an electron with spin σ in the determinant, the bit at position $(i - 1)$ of the σ bit-string is set to one, otherwise it is set to zero.

The pair of bit-strings is encoded in a 2-dimensional array of 64-bit integers. The first dimension contains N_{int} elements and starts at position zero. N_{int} is the minimum number of 64-bit integers needed to encode the bit-strings:

$$N_{\text{int}} = \lceil N_{\text{MOs}}/64 \rceil + 1 \quad (5)$$

where N_{MOs} is the total number of molecular spin-orbitals with spin α or β (we assume this number to be the same for both spins). The second index of the array corresponds to the α or β spin. Hence, determinant D_k is represented by an array of N_{int} 64-bit integers $I_{i,\sigma}^k$, $i \in [0, N_{\text{int}} - 1]$, $\sigma \in \{1, 2\}$.

1.2 Finding the number of substitutions

We propose an algorithm to count the number of substitutions between two determinants D_1 and D_2 (algorithm 1). This number is equivalent to the degree of excitation d of the operator \hat{T}_d which transforms D_1 into D_2 ($D_2 = \hat{T}_d D_1$). The degree of excitation is equivalent to the number of holes created in D_1 or to the number of particles created in D_2 . In algorithm 1, the total number of substitutions is calculated as the sum of the number of holes created in each 64-bit integer of D_1 .

On line 4, $(I_{i,\sigma}^1 \text{ xor } I_{i,\sigma}^2)$ returns a 64-bit integer with bits set to one where the bits differ between $I_{i,\sigma}^1$ and $I_{i,\sigma}^2$. Those correspond to the positions of the holes and the particles. The `popcnt` function returns the number of non-zero bits in the resulting integer. At line 5, `two_d` contains the sum of the number of holes and particles, so the excitation degree `d` is half of `two_d`.

The Hamming weight is defined as the number of non-zero bits in a binary integer. The fast calculation of Hamming weights is crucial in various domains of computer science such as error-correcting codes[3] or cryptography[4]. Therefore, the computation of Hamming weights has appeared in the hardware of processors in 2008 via the `popcnt` instruction introduced with the SSE 4.2 instruction set. This instruction has a 3-cycle latency and a 1-cycle throughput independently of the number of bits set to one (here, independently of the number of electrons), as opposed to Wegner’s algorithm[5] that repeatedly finds and clears the last nonzero bit. The `popcnt` instruction may be generated by Fortran compilers via the intrinsic `popcnt` function.

1.3 Identifying the substituted spin-orbitals

Algorithm 2 creates the list of spin-orbital indices containing the holes of the excitation from D_1 to D_2 . At line 4, H is set to a 64-bit integer with ones at the positions of the holes. The loop starting at line 5 translates the positions of those bits to spin-orbital indices as follows: when $H \neq 0$, the index of the rightmost bit of H set to one is equal to the number of trailing zeros of the integer. This number can be obtained by the x86_64 `bsf` (bit scan forward) instruction with a latency of 3 cycles and a 1-cycle throughput, and may be generated by the Fortran `trailz` intrinsic function. At line 7, the spin-orbital

Algorithm 2: Obtain the list of orbital indices corresponding to holes in the excitation from D_1 to D_2

```

Function get_holes( $I^1, I^2$ );
Input:  $I^1, I^2$ : lists of integers representing
          determinants  $D_1$  and  $D_2$ .
Output: Holes: List of positions of the holes.
1 for  $\sigma \in \{\alpha, \beta\}$  do
2    $k \leftarrow 0$ ;
3   for  $i \leftarrow 0$  to  $N_{\text{int}} - 1$  do
4      $H \leftarrow (I_{i,\sigma}^1 \text{ xor } I_{i,\sigma}^2)$  and  $I_{i,\sigma}^1$ ;
5     while  $H \neq 0$  do
6        $\text{position} \leftarrow \text{trailing\_zeros}(H)$ ;
7        $\text{Holes}[k, \sigma] \leftarrow 1 + 64 \times i + \text{position}$ ;
8        $H \leftarrow \text{bit\_clear}(H, \text{position})$ ;
9        $k \leftarrow k + 1$ ;
10 return Holes;

```

index is calculated. At line 8, the rightmost bit set to one is cleared in H .

The list of particles is obtained in a similar way with algorithm 3.

1.4 Computing the phase

In our representation, the spin-orbitals are always ordered by increasing index. Therefore, a reordering may occur during the spin-orbital substitution, involving a possible change of the phase.

As no more than two substitutions between determinants D_1 and D_2 give a non-zero matrix element, we only consider in algorithm 4 single and double substitutions. The phase is calculated as $-1^{N_{\text{perm}}}$, where N_{perm} is the number permutations necessary to bring the spin-orbitals on which the holes are made to the positions of the particles. This number is equal to the number of occupied spin-orbitals between these two positions.

We create a bit mask to extract the occupied spin-orbitals placed between the hole and the particle, and we count them using the `popcnt` instruction. We have to consider that the hole and the particle may or may not belong to the same 64-bit integer.

On lines 6 and 7, we identify the highest and lowest spin-orbitals involved in the excitation to delimitate the range of the bit mask. Then, we find to which 64-bit integers they belong and what are their bit positions in the integers (lines 8–11). The loop in lines 12–13 sets to one all the bits of the mask con-

Algorithm 3: Obtain the list of orbital indices corresponding to particles in the excitation from D_1 to D_2

```

Function get_particles( $I^1, I^2$ )
Input:  $I^1, I^2$ : lists of integers representing
          determinants  $D_1$  and  $D_2$ .
Output: Particles: List of positions of the
          particles.
1 for  $\sigma \in \{\alpha, \beta\}$  do
2    $k \leftarrow 0$ ;
3   for  $i \leftarrow 0$  to  $N_{\text{int}} - 1$  do
4      $P \leftarrow (I_{i,\sigma}^1 \text{ xor } I_{i,\sigma}^2)$  and  $I_{i,\sigma}^2$ ;
5     while  $P \neq 0$  do
6        $\text{position} \leftarrow \text{trailing\_zeros}(P)$ ;
7        $\text{Particles}[k, \sigma] \leftarrow 1 + 64 \times i + \text{position}$ ;
8        $P \leftarrow \text{bit\_clear}(P, \text{position})$ ;
9        $k \leftarrow k + 1$ ;
10 return Particles;

```

tained in the integers between the integer containing the lowest orbital (included) and the integer containing highest orbital (excluded). Line 14 sets all the m rightmost bits of the integer to one and all the other bits to zero. At line 15, the $n + 1$ rightmost bits of the integer containing to the lowest orbital are set to zero. At this point, the bit mask is defined on integers $\text{mask}[j]$ to $\text{mask}[k]$ (if the substitution occurs on the same 64-bit integer, $j = k$). $\text{mask}[j]$ has zeros on the leftmost bits and $\text{mask}[k]$ has zeros on the rightmost bits. We can now extract the spin-orbitals placed between the hole and the particle by applying the mask and computing the Hamming weight of the result (line 17).

For a double excitation, if the realization of the first excitation introduces a new orbital between the hole and the particle of the second excitation (crossing of the two excitations), an additional permutation is needed, as done on lines 18–19. This *if* statement assumes that the Holes and Particles arrays are sorted.

2 Optimized Implementation

In this section, we present our implementation in the Fortran language. In Fortran, arrays start by default with index one as opposed to the convention chosen in the algorithms.

A Fortran implementation of algorithm 1 is given in Figure 1. This function was compiled with the Intel

Algorithm 4: Compute the phase factor of $\langle D_1 | \mathcal{O} | D_2 \rangle$

Function GetPhase(Holes, Particles)

Input: Holes and Particles obtained with algorithms 2 and 3.

Output: phase $\in \{-1, 1\}$.

```

1 Requires: n_excitations( $I^1, I^2$ )  $\in \{1, 2\}$ .
   Holes and Particles are sorted.
2 nperm  $\leftarrow 0$ ;
3 for  $\sigma \in \{\alpha, \beta\}$  do
4    $n_\sigma \leftarrow$  Number of excitations of spin  $\sigma$ ;
5   for  $i \leftarrow 0$  to  $n_\sigma - 1$  do
6     high  $\leftarrow$  max(Particles[ $i, \sigma$ ], Holes[ $i, \sigma$ ]);
7     low  $\leftarrow$  min(Particles[ $i, \sigma$ ], Holes[ $i, \sigma$ ]);
8     k  $\leftarrow$   $\lfloor$ high/64 $\rfloor$ ;
9     m  $\leftarrow$  high (mod 64);
10    j  $\leftarrow$   $\lfloor$ low/64 $\rfloor$ ;
11    n  $\leftarrow$  low (mod 64);
12    for l  $\leftarrow$  j to k - 1 do
13      mask[l]  $\leftarrow$  not(0);
14    mask[k]  $\leftarrow 2^m - 1$ ;
15    mask[j]  $\leftarrow$  mask[j] and (not( $2^{n+1}$ ) + 1)
16    for l  $\leftarrow$  j to k do
17      nperm  $\leftarrow$ 
18      nperm + popcnt( $I_1^{j,\sigma}$  and mask[l]);
19  if ( $n_\sigma = 2$ ) and (Holes[2,  $\sigma$ ] < Particles[1,  $\sigma$ ]
   or Holes[1,  $\sigma$ ] > Particles[2,  $\sigma$ ]) then
20    nperm  $\leftarrow$  nperm + 1;
21 return  $-1^{nperm}$ ;

```

Fortran compiler 14.0.0 with the options `-xAVX -O2`. A static analysis of the executable was performed using the MAQAO tool[6] : if all the data fit into the L1 cache, an iteration of the loop takes in average 3.5 CPU cycles on an Intel Sandy Bridge CPU core. A dynamic analysis revealed 10.5 cycles for calling the function, performing the first statement and exiting the function, and 4.1 CPU cycles per loop iteration. Therefore, to obtain the best performance this function will need to be inlined by the compiler, eventually using compiler directives or inter-procedural optimization flags.

For the identification of the substitutions, only four cases are possible (figure 2) depending of the degree of excitation : no substitution, one substitution, two substitutions or more than two substitutions. If the determinants are the same, the subroutine exits with a degree of excitation of zero. For degrees of exci-

```

1 integer function n_excitations(det1,det2,Nint)
2 implicit none
3 integer*8, intent(in) :: det1(Nint,2), det2(Nint,2)
4 integer , intent(in) :: Nint
5
6 integer :: l
7
8 n_excitations = &
9   popcnt(xor( det1(1,1), det2(1,1) )) + &
10  popcnt(xor( det1(1,2), det2(1,2) ))
11
12 do l=2,Nint
13   n_excitations = n_excitations + &
14     popcnt(xor( det1(l,1), det2(l,1) )) + &
15     popcnt(xor( det1(l,2), det2(l,2) ))
16 end do
17 n_excitations = ishft(n_excitations,-1)
18
19 end

```

Figure 1: Fortran implementation of algorithm 1.

tation higher than two, the subroutine returns a degrees of excitation equal to -1. For the two remaining cases, a particular subroutine is written for each case. The cases were ordered from the most probable to the least probable to optimize the branch prediction. In output, the indices of the spin-orbitals are given in the array `exc` as follows:

- The last index of `exc` is the spin (1 for α and 2 for β)
- The second index of `exc` is 1 for holes and 2 for particles
- The element at index 0 of the first dimension of `exc` gives the total number of holes or particles of spin α or β
- The first index of `exc` refers to the orbital index of the hole or particle

The subroutine for single excitations is given in figure 3. The particle and hole are searched simultaneously. The `ishift` variable (line 19) allows to replace the integer multiplication at line 7 of algorithm 2 by an integer addition, which is faster. Line 38 contains a bit shift instruction where all the bits are shifted 6 places to the right. This is equivalent to doing the integer division of `high` by 64. Line 39 computes `high` (mod 64) using a bit mask. The compiler may recognize that those last two optimizations are possible, but it can not be aware that `high` is always positive. Therefore, it will generate additional instructions to handle negative integers. As we know that `high` is always positive, we can do better than the compiler. The test at line 35 is true when both the hole and the particle have been found. This allows to compute the phase factor and exit the subroutine as soon as the

```

1 subroutine get_excitation(det1,det2,exc,degree,phase,Nint)
2 implicit none
3 integer, intent(in) :: Nint
4 integer*8, intent(in) :: det1(Nint,2), det2(Nint,2)
5 integer, intent(out) :: exc(0:2,2,2)
6 integer, intent(out) :: degree
7 double precision, intent(out) :: phase
8
9 integer :: n_excitations
10
11 degree = n_excitations(det1,det2,Nint)
12
13 select case (degree)
14
15 case (3:)
16   degree = -1
17   return
18
19 case (2)
20   call get_double_excitation(det1,det2,exc,phase,Nint)
21   return
22
23 case (1)
24   call get_single_excitation(det1,det2,exc,phase,Nint)
25   return
26
27 case (0)
28   return
29
30 end select
31 end

```

Figure 2: Fortran subroutine for finding the holes and particles involved in a matrix element.

single excitation is obtained. If the hole and particle belong to the same integer (line 42), the bit mask is created and applied on the fly to only one 64-bit integer. Otherwise, the bit mask is created and applied on the two extreme integers j and k . The integers between j and k , if there are any, don't need to have a bit mask applied since the mask would have all bits set to one. Finally, line 52 calculates $-1^{N_{\text{perm}}}$ using a memory access depending on the parity of N_{perm} : `phase_dble` is an array of two double precision values (line 10).

For double excitations, the subroutine is similar to the previous one. The `nexc` variable counts how many holes and particles have been found, in order to exit the loop (line 45) as soon as the double excitation is found. The calculation of the phase is the same as the case of single excitations (lines 48–67), but in the case of a double excitation of the same spin, orbital crossings can occur (lines 68–76).

3 Benchmarks

All the benchmarks were realized on a quad-core Intel Xeon CPU E3-1220 @ 3.10GHz (8 MiB cache). The benchmark program is single-threaded, and was run using a single CPU core at the maximum turbo frequency of 3.4 GHz. The numbers of CPU cycles

```

1 subroutine get_single_excitation(det1,det2,exc,phase,Nint)
2 implicit none
3 integer, intent(in) :: Nint
4 integer*8, intent(in) :: det1(Nint,2)
5 integer*8, intent(in) :: det2(Nint,2)
6 integer, intent(out) :: exc(0:2,2,2)
7 double precision, intent(out) :: phase
8 integer :: tz, l, ispin, ishift, nperm, i, j, k, m, n, high, low
9 integer*8 :: hole, particle, tmp
10 double precision, parameter :: phase_dble(0:1) = (/ 1.d0, -1.d0 /)
11
12 exc(0,1,1) = 0
13 exc(0,2,1) = 0
14 exc(0,1,2) = 0
15 exc(0,2,2) = 0
16 do ispin = 1,2
17   ishift = -63
18   do l=1,Nint
19     ishift = ishift + 64
20     if (det1(l,ispin) == det2(l,ispin)) cycle
21     tmp = xor( det1(l,ispin), det2(l,ispin) )
22     particle = iand(tmp, det2(l,ispin))
23     hole = iand(tmp, det1(l,ispin))
24     if (particle /= 0_8) then
25       tz = trailz(particle)
26       exc(0,2,ispin) = 1
27       exc(1,2,ispin) = tz+ishift
28     end if
29     if (hole /= 0_8) then
30       tz = trailz(hole)
31       exc(0,1,ispin) = 1
32       exc(1,1,ispin) = tz+ishift
33     end if
34
35     if ( iand(exc(0,1,ispin),exc(0,2,ispin)) == 1 ) then
36       low = min(exc(1,1,ispin),exc(1,2,ispin))
37       high = max(exc(1,1,ispin),exc(1,2,ispin))
38       j = ishft(low-1,-6)+1
39       n = iand(low,63)
40       k = ishft(high-1,-6)+1
41       m = iand(high,63)
42       if (j==k) then
43         nperm = popcnt(iand(det1(j,ispin), &
44           iand( ibset(0_8,m-1)-1_8, ibclr(-1_8,n)+1_8 ) ))
45       else
46         nperm = popcnt(iand(det1(k,ispin), ibset(0_8,m-1)-1_8) ) + &
47           popcnt(iand(det1(j,ispin), ibclr(-1_8,n) +1_8) )
48       do i=j+1,k-1
49         nperm = nperm + popcnt(det1(i,ispin))
50       end do
51     end if
52     phase = phase_dble(iand(nperm,1))
53     return
54   end if
55 end do
56 end do
57 end

```

Figure 3: Fortran subroutine for finding the holes and particles involved in a single excitation.

```

1 subroutine get_double_excitation(det1,det2,exc,phase,Nint)
2 implicit none
3 integer, intent(in) :: Nint
4 integer*8, intent(in) :: det1(Nint,2), det2(Nint,2)
5 integer, intent(out) :: exc(0:2,2,2)
6 double precision, intent(out) :: phase
7 integer :: l, ispin, idx_hole, idx_particle, ishift
8 integer :: i,j,k,m,n,high, low,a,b,c,d,nperm,tz,nexc
9 integer*8 :: hole, particle, tmp
10 double precision, parameter :: phase_dble(0:1) = (/ 1.d0, -1.d0 /)
11 exc(0,1,1) = 0
12 exc(0,2,1) = 0
13 exc(0,1,2) = 0
14 exc(0,2,2) = 0
15 nexc=0
16 nperm=0
17 do ispin = 1,2
18   idx_particle = 0
19   idx_hole = 0
20   ishift = -63
21   do l=1,Nint
22     ishift = ishift + 64
23     if (det1(l,ispin) == det2(l,ispin)) then
24       cycle
25     end if
26     tmp = xor( det1(l,ispin), det2(l,ispin) )
27     particle = iand(tmp, det2(l,ispin))
28     hole = iand(tmp, det1(l,ispin))
29     do while (particle /= 0_8)
30       tz = trailz(particle)
31       nexc = nexc+1
32       idx_particle = idx_particle + 1
33       exc(0,2,ispin) = exc(0,2,ispin) + 1
34       exc(idx_particle,2,ispin) = tz+ishift
35       particle = iand(particle,particle-1_8)
36     end do
37     do while (hole /= 0_8)
38       tz = trailz(hole)
39       nexc = nexc+1
40       idx_hole = idx_hole + 1
41       exc(0,1,ispin) = exc(0,1,ispin) + 1
42       exc(idx_hole,1,ispin) = tz+ishift
43       hole = iand(hole,hole-1_8)
44     end do
45     if (nexc == 4) exit
46   end do
47
48   do i=1,exc(0,1,ispin)
49     low = min(exc(i,1,ispin),exc(i,2,ispin))
50     high = max(exc(i,1,ispin),exc(i,2,ispin))
51     j = ishft(low-1,-6)+1
52     n = iand(low,63)
53     k = ishft(high-1,-6)+1
54     m = iand(high,63)
55     if (j=k) then
56       nperm = nperm + popcnt(iand(det1(j,ispin), &
57         iand( bset(0_8,m-1)-1_8, ibclr(-1_8,n)+1_8 ) ))
58     else
59       nperm = nperm + popcnt(iand(det1(k,ispin), &
60         ibset(0_8,m-1)-1_8) &
61         + popcnt(iand(det1(j,ispin), &
62         ibclr(-1_8,n) +1_8) ))
63       do l=j+1,k-1
64         nperm = nperm + popcnt(det1(l,ispin))
65       end do
66     end if
67   end do
68   if (exc(0,1,ispin) == 2) then
69     a = min(exc(1,1,ispin), exc(1,2,ispin))
70     b = max(exc(1,1,ispin), exc(1,2,ispin))
71     c = min(exc(2,1,ispin), exc(2,2,ispin))
72     d = max(exc(2,1,ispin), exc(2,2,ispin))
73     if (c>a .and. c<b .and. d>b) nperm = nperm + 1
74     exit
75   end if
76 end do
77 phase = phase_dble(iand(nperm,1))
78
79 end

```

Figure 4: Fortran subroutine for finding the holes and particles involved in a double excitation.

were obtained by polling the hardware time stamp counter `rdtscp` using the following C function:

```

double rdtscp_(void) {
  unsigned long long a, d;
  __asm__ volatile ("rdtscp" : "=a" (a),
                    "=d" (d));
  return (double)((d<<32) + a);
}

```

Two systems were benchmarked. Both systems are a set of 10 000 determinants obtained with the CIPSI algorithm presented in ref [7]. The first system is a water molecule in the cc-pVTZ basis set[8], in which the determinants are made of 5 α - and 5 β -electrons in 105 molecular orbitals ($N_{\text{int}} = 2$). The second system is a Copper atom in the cc-pVDZ[9] basis set, in which the determinants are made of 15 α - and 14 β -electrons in 49 molecular orbitals ($N_{\text{int}} = 1$). The benchmark consists in comparing each determinant with all the derminants (10^8 determinant comparisons). These determinant comparisons are central in determinant driven calculations, such as the calculation of the Hamiltonian matrix in the determinant basis set. As an example of a practical application, we benchmark the calculation of the one-electron density matrix on the molecular orbital basis using the subroutine given in figure 5.

The programs were compiled with the Intel Fortran Compiler version 14.0.0. The compiling options included inter-procedural optimization to let the compiler inline functions via the `-ipo` option, and the instruction sets were specified using the `-xAVX` or the `-xSSE2` options. Let us recall that the AVX instruction set includes all the instructions introduced with SSE4.2. Using AVX instructions, the `popcnt` function is executed through its hardware implementation, as opposed to SSE2 in which `popcnt` is executed through its software implementation.

In table 1 we report measures of the CPU time and of the average number of CPU cycles of all the subroutines presented in this paper for the water molecule and the Copper atom.

The measures of `n_excitations` and `get_excitation` are made using all the possible pairs of determinants. Most of the time the degree of excitation d is greater than 2, so the average number of cycles has a large weight on the $d > 2$ case, and this explains why the average number of cycles is much lower than in the $d = 1$ and $d = 2$ cases.

As the computation of the one-electron density matrix only requires to find the spin-orbitals for the

```

1 subroutine compute_density_matrix(det,Ndet,coef,mo_num, &
2   Nint,density_matrix)
3 implicit none
4 integer*8, intent(in)      :: det(Nint,2,Ndet)
5 integer, intent(in)       :: Ndet, Nint, mo_num
6 double precision, intent(in) :: coef(Ndet)
7 double precision, intent(out) :: density_matrix(mo_num,mo_num)
8
9 integer :: i,j,k,l,ispin,ishift
10 integer*8 :: buffer
11 integer :: deg
12 integer :: exc(0:2,2,2)
13 double precision :: phase, c
14 integer :: n_excitations
15
16 density_matrix = 0.d0
17 do k=1,Ndet
18   do ispin=1,2
19     ishift = 0
20     do i=1,Nint
21       buffer = det(i,ispin,k)
22       do while (buffer /= 0_8)
23         j = trailz(buffer) + ishift
24         density_matrix(j,j) = density_matrix(j,j) &
25           + coef(k)*coef(k)
26         buffer = iand(buffer,buffer-1_8)
27       end do
28       ishift = ishift+64
29     end do
30   end do
31   do l=1,k-1
32     if (n_excitations(det(1,1,k),det(1,1,l),Nint) /= 1) then
33       cycle
34     end if
35     call get_excitation(det(1,1,k),det(1,1,l),exc,deg,phase,Nint)
36     if (exc(0,1,1) == 1) then
37       i = exc(1,1,1)
38       j = exc(1,2,1)
39     else
40       i = exc(1,1,2)
41       j = exc(1,2,2)
42     end if
43     c = phase*coef(k)*coef(l)
44     c = c+c
45     density_matrix(j,i) = density_matrix(j,i) + c
46     density_matrix(i,j) = density_matrix(i,j) + c
47   end do
48 end do
49 end

```

Figure 5: Fortran subroutine for the calculation of the one-electron density matrix in the molecular orbital basis.

cases $d \in \{0,1\}$, which are a very small fraction of the total, the average number of cycles is very close to this of `n_excitations`. Note that the calculation of the density matrix only requires $N(N+1)/2$ determinant comparisons, and this explains why the CPU time is smaller than for the `n_excitations` benchmark.

All the source files needed to reproduce the benchmark presented in this section are available at https://github.com/scemama/slater_condon.

4 Summary

We have presented an efficient implementation of Slater-Condon rules by taking advantage of instructions recently introduced in x86.64 processors. The use of these instructions allow to gain a factor larger than 6 with respect to their software implementation.

	Time (s)		Cycles	
	AVX	SSE2	AVX	SSE2
H₂O				
<code>n_excitations</code>	0.33	2.33	10.2	72.6
<code>get_excitation</code>	0.60	2.63	18.4	81.4
<code>get_excitation, d = 0</code>			6.2	58.7
<code>get_excitation, d = 1</code>			53.0	126.3
<code>get_excitation, d = 2</code>			88.9	195.5
<code>get_excitation, d > 2</code>			6.7	63.6
Density matrix	0.19	1.23	11.7	75.7
Cu				
<code>n_excitations</code>	0.17	1.13	5.3	35.2
<code>get_excitation</code>	0.28	1.27	8.7	39.1
<code>get_excitation, d = 0</code>			4.9	30.4
<code>get_excitation, d = 1</code>			47.0	88.1
<code>get_excitation, d = 2</code>			78.8	145.5
<code>get_excitation, d > 2</code>			5.5	29.3
Density matrix	0.10	0.63	6.5	38.9

Table 1: CPU time (seconds) and average number of CPU cycles measured for the `n_excitations` function, the `get_excitation` subroutine and the calculation of the one-electron density matrix in the molecular orbital basis. `get_excitation` was also called using selected pairs of determinants such that the degree of excitation (d) was zero, one, two or higher.

As a result, the computation of the degree of excitation between two determinants can be performed in the order of 10 CPU cycles in a set of 128 molecular orbitals, independently of the number of electrons. Obtaining the list of holes and particles involved in a single or double excitation can be obtained in the order of 50–90 cycles, also independently of the number of electrons. For comparison, the latency of a double precision floating point division is typically 20–25 cycles, and a random read in memory is 250–300 CPU cycles. Therefore, the presented implementation of Slater-Condon rules will significantly accelerate determinant-driven calculations where the two-electron integrals have to be fetched using random memory accesses. As a practical example, the one-electron density matrix built from 10 000 determinants of a water molecule in the cc-pVTZ basis set was computed in 0.2 seconds on a single CPU core.

References

- [1] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34:1293–1322, Nov 1929.

- [2] E. U. Condon. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 36:1121–1133, Oct 1930.
- [3] R. W. Hamming. Error detecting and error correcting codes. *Bell System Technical Journal*, 29(2):147–160, 1950.
- [4] Y. Hilewitz, Z.J. Shi, and R.B. Lee. Comparing fast implementations of bit permutation instructions. In *Signals, Systems and Computers, 2004. Conference Record of the Thirty-Eighth Asilomar Conference on*, volume 2, pages 1856–1863 Vol.2, 2004.
- [5] Peter Wegner. A technique for counting ones in a binary computer. *Commun. ACM*, 3(5):322–, May 1960.
- [6] L. Djoudi, D. Barthou, P. Carribault, C. Lemuet, J.-T. Acquaviva, and W. Jalby. MAQAO: Modular assembler quality Analyzer and Optimizer for Itanium 2. In *Workshop on EPIC Architectures and Compiler Technology, San Jose, California, United-States*, March 2005.
- [7] Emmanuel Giner, Anthony Scemama, and Michel Caffarel. Using perturbatively selected configuration interaction in quantum monte carlo calculations. *Canadian Journal of Chemistry*, 91(9):879–885, September 2013.
- [8] Thom H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2):1007–1023, 1989.
- [9] Nikolai B. Balabanov and Kirk A. Peterson. Systematically convergent basis sets for transition metals. i. all-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements sczn. *The Journal of Chemical Physics*, 123(6):064107, 2005.

6.3 Spin density distribution in open-shell transition metal systems : A comparative post-Hartree-Fock, Density Functional Theory and quantum Monte Carlo study of the CuCl₂ molecule

Spin density distribution in open-shell transition metal systems: A comparative post-Hartree-Fock, Density Functional Theory and quantum Monte Carlo study of the CuCl_2 molecule

Michel Caffarel,* Emmanuel Giner, Anthony Scemama, and Alejandro Ramírez-Solís⁰

CNRS-Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, IRSAMC. Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

E-mail: michel.caffarel[at]irsamc.ups-tlse.fr

Abstract

We present a comparative study of the spatial distribution of the spin density of the ground state of CuCl_2 using Density Functional Theory (DFT), quantum Monte Carlo (QMC), and post-Hartree-Fock wavefunction theory (WFT). A number of studies have shown that an accurate description of the electronic structure of the lowest-lying states of this molecule is particularly challenging due to the interplay between the strong dynamical correlation effects in the $3d$ shell and the delocalization of the $3d$ hole over the chlorine atoms. More generally, this problem is representative of the difficulties encountered when studying open-shell metal-containing molecular systems. Here, it is shown that *qualitatively* different results for the spin density distribution

*To whom correspondence should be addressed

⁰On sabbatical leave from Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México

are obtained from the various quantum-mechanical approaches. At the DFT level, the spin density distribution is found to be very dependent on the functional employed. At the QMC level, Fixed-node Diffusion Monte Carlo (FN-DMC) results are strongly dependent on the nodal structure of the trial wavefunction. Regarding wavefunction methods, most approaches not including a very high amount of dynamic correlation effects lead to a much too high localization of the spin density on the copper atom, in sharp contrast with DFT. To shed some light on these conflicting results Full CI-type (FCI) calculations using the 6-31G basis set and based on a selection process of the most important determinants, the so-called CIPSI approach (Configuration Interaction with Perturbative Selection done Iteratively) are performed. Quite remarkably, it is found that for this 63-electron molecule and a full CI space including about 10^{18} determinants, the FCI limit can almost be reached. Putting all results together, a natural and coherent picture for the spin distribution is proposed.

1 Introduction

In spite of much effort in the last 50 years, to devise a general electronic structure approach that is both computationally practical and accurate enough for all types of molecular systems is still a challenging task. Indeed, to provide a truly accurate account of the electronic structure of a molecule one must take into account in a *balanced* way several effects of different physical/chemical nature, a) electron-electron correlation effects (resulting from the $1/r_{12}$ interaction), b) exchange effects (Pauli principle), c) delocalization (kinetic effects) and, in some cases, d) quasi-degeneracy effects (quantum entanglement of almost degenerate low-energy wavefunction components). All the present-day methods deal with these aspects in different ways, sometimes with not so-clear distinctions between them (*e.g.* the mixture of exchange and non-dynamical correlation effects within Kohn-Sham formulation of Density Functional theory). Here, we shall consider the two most widely used electronic structure methods, namely Density Functional Theory (DFT) and molecular orbital-based or

wavefunction theories (WFT) (post-Hartree-Fock approaches). We shall also consider quantum Monte Carlo (QMC) methods that are potentially very accurate but are still methods of limited use in quantum chemistry due to a number of practical/theoretical limitations. Each type of method treats the various effects cited above in different ways with particular strengths and weaknesses.

Density functional theory (DFT) is nowadays the most popular and widely used theory for the description of electronic structure of atoms, molecules and condensed phases (solids and liquids). Its success stems mainly from the fact that it provides reasonable energetic and structural properties at a moderate computational cost. However, as well-known, many questions remain open in the DFT realm, mostly due to the necessity of approximating in a coherent way the unknown universal exact exchange-correlation functional.

In the case of WFT the quantum chemical description passes through the construction of an explicit wavefunction with the need of accurately introducing static and dynamic electronic correlation effects. Ideally this can be achieved through the construction of the Full Configuration Interaction (FCI) wavefunction. However, since for most molecules the FCI solution is readily out of reach even with moderate basis sets, approximate solutions are needed and are achieved in practice by building increasingly complex wavefunctions following one of several approximations using either perturbation, truncated CI (CIS, CISD, CISDQ, CISDTQ,...) or coupled cluster (CCSD, CCSD(T), ..) techniques. Note that, within the WFT framework, the question of whether or not the electronic state in question can be correctly described using single-reference methods also appears. In the negative case the application of the Complete Active Space SCF (CASSCF) method has become customary and the ensuing CASSCF wavefunction is used as zeroth-order reference for further treatment of the dynamic correlation effects, for instance, through the CASPT2 method.

The third type of methods considered here are the so-called quantum Monte Carlo (QMC) approaches. QMC are statistical methods for solving the Schrödinger equation. They are very attractive since they are potentially exact methods (up to the statistical errors inherent

to any Monte Carlo approach). Unfortunately, in practice we have to cope with the pathological fluctuations of the wavefunction sign and a so-called fixed-node approximation has been introduced to fix this problem. This approximation can be viewed as solving the electronic Schrödinger equation but with a new additional constraint, namely, imposing the solution to vanish wherever a known trial wavefunction given as input vanishes. In other words, the nodal hypersurface of the fixed-node wavefunction (nodes= $3N$ -dimensional hypersurface where the wavefunction vanishes) are imposed to be identical to those of the approximate trial wavefunction. Numerical experience has shown that the fixed-node error is small according to the quantum chemistry standards (typically, a small percentage of the correlation energy for total energies) but, unfortunately, still large enough to lead to potential difficulties when computing the small energy differences involved in quantitative chemistry. Stated differently, suitable cancellation of fixed-node errors are needed. In practice, it has been observed that the nodal quality is directly related to the physical/chemical content of the trial wavefunction. In short, the better the trial wavefunction is, the smaller the fixed-node error is. Let us emphasize that the need of having a trial wavefunction with good nodes to start a QMC calculation brings back some heuristics into the approach, a crucial point one has to be aware of. This aspect will be exemplified here for the CuCl_2 molecule. Note that in the case of the transition-metal oxides a number of works investigating nodal properties of such systems have been published by Mitas and coll.¹⁻⁴

As seen, for different reasons none of these state-of-the-art approaches are fully satisfactory to deal with all types of molecular problems. Here, we propose to shed some light on their theoretical and practical relationships on a small molecule which is representative of a difficult molecular problem, namely, the ground state properties of the CuCl_2 molecule. As shown in previous studies, even the determination of the nature of the ground state and the proper energetic ordering of the low-lying states of this molecule turns out to be particularly difficult. This is mainly due to a subtle interplay between the delocalization of the $\text{Cu}(3d)$ hole on the molecular axis and the dynamic correlation effects. Here, in order to investigate

such relationships we focus on the spatial distribution of the spin-density of the ground-state along the molecular axis, which is the main physical quantity associated to the relative stability of the lowest electronic states in CuCl_2 . More precisely, we consider the difference of α and β spin densities integrated within the plane perpendicular to the molecular axis (actually, a parallelepiped of small thickness). Our working definition is

$$\Delta\rho(z) = \int_{z-\epsilon/2}^{z+\epsilon/2} dz \int \int dx dy [\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r})], \quad (1)$$

where z is the coordinate along the molecular axis of the linear centro-symmetric molecule, the copper atom being at the origin, and ϵ is a small positive parameter (here, chosen equal to 0.1 a.u.) corresponding to the thickness of the parallelepiped. For simplicity this partially integrated difference of α and β densities will be shortly referred to in the present work as the spin density distribution. Although the DFT approaches lead to a slightly different optimized geometry (*ca.* 3.92-3.97 a.u.), in what follows we shall use the equilibrium centro-symmetric geometry fixed at a Cu-Cl distance of 3.9 a.u., closer to the experimental value of 3.85 a.u. for the ground state.

The contents of the paper are as follows. In Sec. 2 we summarize what is known about the nature of the low-lying electronic states of CuCl_2 . Sections 3,4,5, and 6 present the results obtained for the spatial distribution of the spin density using DFT, WFT, QMC and near-Full CI, respectively. Finally, in Sec. 7 a detailed summary and discussion of the results obtained is presented.

2 What is known about CuCl_2

The quantitative description of the electronic structure of metal-containing systems is known to be a rather delicate problem. The spectroscopy of CuCl_2 is a particularly difficult case for *ab initio* and DFT methods, since important correlation effects in the 3d shell of copper are strongly coupled to charge transfer effects via the 3p orbitals of the Cl ligands. Fortu-

nately, the low-lying transitions are experimentally quite well known⁵⁻⁹ and two benchmark variational multireference Averaged Coupled Pair Functional studies on the spectroscopy of CuCl_2 exist; there the attention was focused on the nature of the three lowest electronic states^{10,11} that give rise to the four observed transitions.

The first three ligand field (LF) states are thought to arise from d-d transitions on the copper ion and they can be described by a different orientation (σ , π or δ) of the singly occupied HOMO, in principle, the localized $\text{Cu}(3d)$ hole. So, at this point one might ask why is this such a complicated problem? In order to understand the complexity in the spectroscopic description involving the five lowest ligand-field (LF) and charge-transfer (CT) states note that, at the doubly ionic limit, CuCl_2 is described by the $\text{Cl}^- \text{Cu}^{2+}(3d^9) \text{Cl}^-$ structure, while in the covalent ClCuCl description, the copper atom which is promoted to the $3d^9 4s^2$ excited state undergoes 4s-4p hybridization and can establish covalent bonds with both Cl atoms. An intermediate situation arises when one considers the resonant $\text{Cl}^- \text{Cu}^+(3d^9 4s^1) \text{Cl}$ and $\text{ClCu}^+(3d^9 4s^1) \text{Cl}^-$ ionic structures. Near the equilibrium geometry, the exact electronic structure for all states is a mixture of these three valence situations. The first three LF states (${}^2\Sigma_g^+$, ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Delta_g$) correspond to d-d transitions on the copper ion and it is generally thought that they can be described by the σ , π or δ orientations of the singly occupied $\text{Cu}(3d)$ orbital. It is known that a correct description of electronic structures, and even more with such close lying states, must include a correct description of correlation effects especially important for the d shell, but also must allow for large repolarization differential effects between localized d-d states and charge transfer states. We stress that single-reference methods like Coupled Pair Functional(CPF) and CCSD(T) can be used here, since the HF wavefunctions are excellent zeroth-order approximations for the lowest electronic states of CuCl_2 .¹² From the DFT perspective, this feature is also very convenient, since standard Kohn-Sham based methods are, well adapted to describe transitions where only a change in the orientation of the 3d-hole in the central metal atom is involved. We stress that the ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ transition in CuCl_2 represents a most difficult problem from the quantum

theoretical point of view, since it has been predicted to range from -2495 to 6930 cm^{-1} .¹³

Table 1 presents some selected DFT (LDA,GGA, hybrid and meta) and the *ab initio* ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ transition energies along with the corresponding spin densities on the central Cu atom. Basis sets used for such calculations are those reported in the previous work 13, namely extended valence basis sets of (9s11p8d6f4g)/[8s9p6d2f1g] quality for Cu and of (6s6p5d4f)/[5s5p2d1f]type for Cl coupled to the Stuttgart-Köln RECP. Previous results from non-relativistic calculations are also reported using large ANO-type basis sets for both atoms.

Table 1: DFT, *ab initio* and experimental transition energies in wavenumbers, Mulliken spin densities (SD) on the Cu atom where available.

^a Non-relativistic all-electron calculations from ref 12.

^b Theoretical spin-orbit deconvoluted value from ref 10.

^c Experimental fine-structure transition energies; see corresponding references in ref 13.

Method	${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$	${}^2\Pi_g$ SD	${}^2\Sigma_g^+$ SD
LDA(S+VWN5)	6539	0.316	
BLYP	4802	0.429	1.04
PBE96	4699	0.43	1.03
HCTH407	4345	0.420	
OPTX-LYP	3963		
TPSS	4065	0.406	
M06-2X	3251	0.648	
B3LYP	1703	0.57	1.07
B97-2	1465	0.54	1.03
PBE0	756	0.64	1.08
NR-SCF ^a	-2495	0.962	
CASSCF(21,14)	6930	0.94	1.00
CASSCF+ACPF	232		
CASPT2	3861		
NR-SDCI ^a	-2116		
NR-SDCI+Q ^a	-1856		
CCSD(T)	859		
NR-Coupled Pair Functional ^a	659		
Theor. ^b	900		
Exp. ^c	253, 303, 475		

Note that, within the *ab initio* framework, the dynamic correlation effects that control

the nature of the Cu 3d-hole in the ground state are extremely difficult to obtain correctly since the SCF, the SDCI, and even the usually very accurate SDCI+Q (with Davidson’s approximate size-consistent correction) schemes, all wrongly lead to a ${}^2\Sigma_g^+$ ground state. Only more sophisticated size-consistent *ab initio* methods like CPF, CCSD(T) or CASSCF+ACPF are able to correctly predict a ${}^2\Pi_g$ ground state, lying 659, 859 and 232 cm^{-1} (respectively) below the ${}^2\Sigma_g^+$ one without spin-orbit (SO) effects. Note that, at the purely electronic level, transition energies must be compared with the theoretical SO-deperturbed value, estimated to be 900 cm^{-1} .¹⁰ We also stress that Bauschlicher and Roos¹² showed that the Darwin and mass-velocity relativistic effects cancel out nicely for the spectroscopy of this molecule and were thus able to use all-electron non-relativistic (NR) calculations. From the DFT perspective, most functionals (GGA, hybrid and even meta-ones) like HCTH407, BLYP, PBE96, OptX-LYP, TPSS and M06-2X largely overestimate this transition, all yielding values above 3200 cm^{-1} . Note that up to date, it is impossible to decide *a priori* which functional is to be used and which one can be trusted to yield reliable transition energies for an arbitrary metallic molecule. The delicate issue of the parametrization of most exchange-correlation functionals without the inclusion of transition metal containing systems has been discussed¹³ in this context. It is somewhat ironic that much less expensive and sophisticated descriptions such as those given by the PBE0 (750 cm^{-1}) and the B97-2 (1400 cm^{-1}) functionals yield better approximations to this transition energy than the very computational demanding benchmark CASSCF+ACPF one at 232 cm^{-1} . So the natural question arises: Are these hybrid PBE0 and B97-2 densities correctly describing each electronic state, therefore providing truly accurate total energies, or is this energy difference hiding some cancellation of errors associated with physically relevant quantities, such as the spatial distribution of charge and spin densities?

Although the various results presented in table 1 may appear rather diverse, one might observe a correlation of the amount of HFX with the energy difference between the lowest states, although this is not strictly satisfied in all cases due to the coupling of the exchange

and correlation functionals in each case. In the extreme case of SCF-HF, we find the largest (negative) transition energy with ${}^2\Sigma_g^+$ state as the ground-state. In the opposite case where no HF exchange is included (BLYP, for instance), the ${}^2\Pi_g^+$ state becomes the ground state with a large (positive) transition energy. In between, one can see that for functionals having a fraction of HF exchange, this transition energy is still positive but smaller. To illustrate quantitatively this idea we present in Figure 1, for the B3LYP functional with variable HF exchange, the evolution of the transition energy *vs.* the HF exchange percentage.

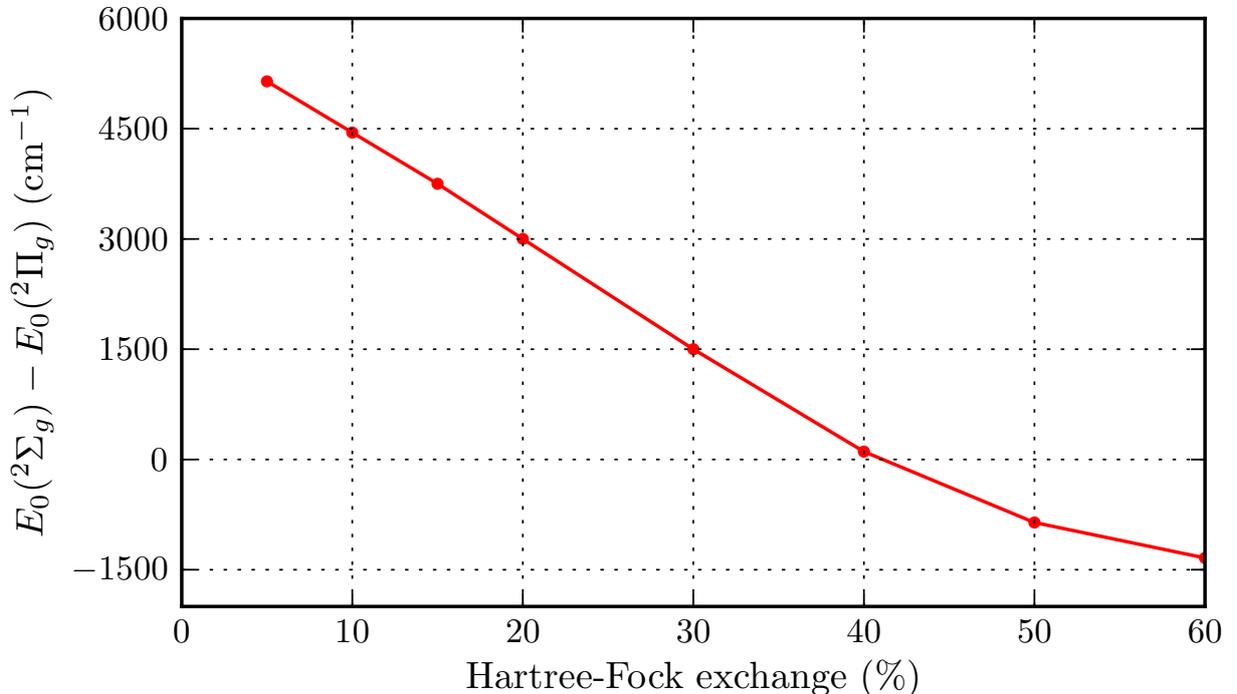


Figure 1: ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ transition energy (wavenumbers) with B3LYP as a function of the HF exchange percentage employed; positive values correspond to a ${}^2\Pi_g$ ground state, in agreement with experiment.

This figure illustrates in a particularly striking way the high level of arbitrariness present when using hybrid functionals, such as B3LYP, for this system. Clearly, there is no rational way to decide which is the “right” amount of HF non-local exchange to be used.

Another quantity related to this aspect (via the localization of the 3d hole) is the spin-density on the central copper atom. In table 1, we present the values of several LDA, GGA

and hybrid DFT-derived Mulliken spin-densities (SD) on the central Cu atom and the *ab initio* CASSCF values for both states, each at its equilibrium geometry. Note that both CASSCF wavefunctions were optimized considering 21 active electrons (11 from Cu and 5 from each Cl atom) in 14 active orbitals (3p of Cl's and 3d,4s,4p of Cu, and one active orbital removed, see ref 14) leading to large expansions with about 23000 CSF. Clearly, a rather different picture of the spin-density distribution is obtained with the DFT-derived methods *vs.* the corresponding *ab initio* ones, especially for the $^2\Pi_g$ ground-state. It is quite remarkable that the quality of the excitation spectrum obtained with these functionals can be related to the magnitude of the spin-density on the central metal atom, since although all the functionals yield SD(Cu) values close to 1.0 for the $^2\Sigma_g^+$ state, the corresponding value for the $^2\Pi_g$ ground state shows large variations between the good and bad-performing functionals. The PBE0 SD(Cu) value is 0.64, while the BLYP and PBE96 spin-densities on copper are only 0.43. An intermediate situation arises for the next two best performing functionals, B3LYP and B97-2, with larger values of 0.57 and 0.54. The CASSCF(21,14) spin-densities are both very close to 1 for both electronic states, and this is precisely why it is generally thought that these ligand states actually present a much more localized hole on the central copper atom than any of the DFT descriptions provide. We shall address this important point in more detail in what follows.

3 Ground-state spin density with DFT

Having in mind the previous results, we start our analysis of the ground state spin density along the molecular axis with the DFT approaches. Note that the singly-occupied molecular orbital (SOMO) plays a central role for many of the chemical/physical properties of the molecule. It is so since in the spin-restricted Kohn-Sham formalism the contribution to the spin density resulting from all lower-lying orbitals cancels out and the local spin density is directly written as the square of the singly occupied orbital (other orbitals also contribute but

in an indirect way through the Kohn-Sham optimization). The σ or π symmetry of the SOMO defines the overall symmetry of the ground state. In Figure 2 the SOMO orbitals obtained with B3LYP for the ${}^2\Pi_g$ ground state as a function of the internuclear axis z for different values of HF exchange percentage are shown, along with the ROHF orbital. The atomic basis sets used here and in the two following sections are extended all electron basis sets of (21s,15p,10d,6f,4g)/[8s,7p,5d,3f,2g] quality for Cu¹⁵ and of (17s,12p,5d,4f)/[6s,5p,3d,2f] quality for Cl from ref.¹⁶ Since these orbitals are centro-antisymmetric with respect to the Cu atom, only the $z > 0$ -region is shown. In this figure, the y coordinate is fixed to zero and x to 0.15, a value close to the maximum of the highest peak of the orbital. Figure 3 gives the B3LYP spin-densities obtained as a function of the HF exchange percentage together with the HF spin density.

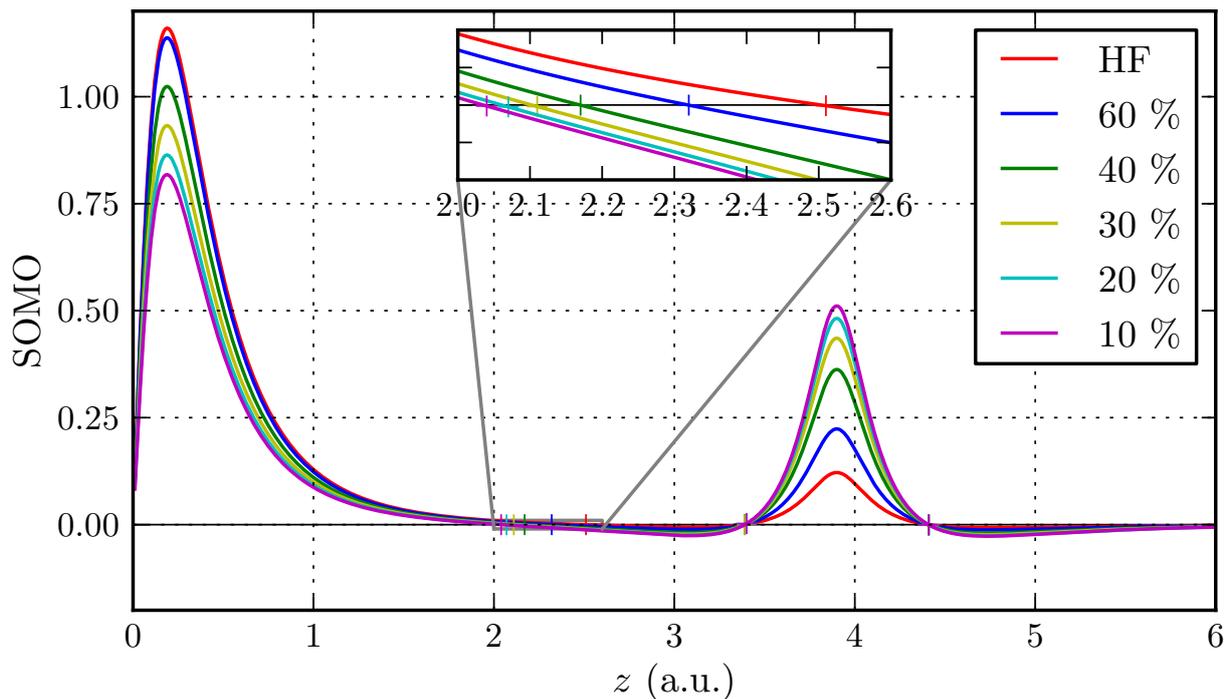


Figure 2: Plot of the singly occupied molecular orbital along the nuclear axis $z > 0$ (copper at origin and chlorine at $z=3.9$ a.u.) for the ${}^2\Pi_g$ ground-state using B3LYP as a function of the HF exchange percentage used in the hybrid functional. The values of x and y are fixed to 0. and 0.15, respectively. The inset is a blow-up of the region in the middle of the bond where the SOMO vanishes. See discussion in Sec.5.

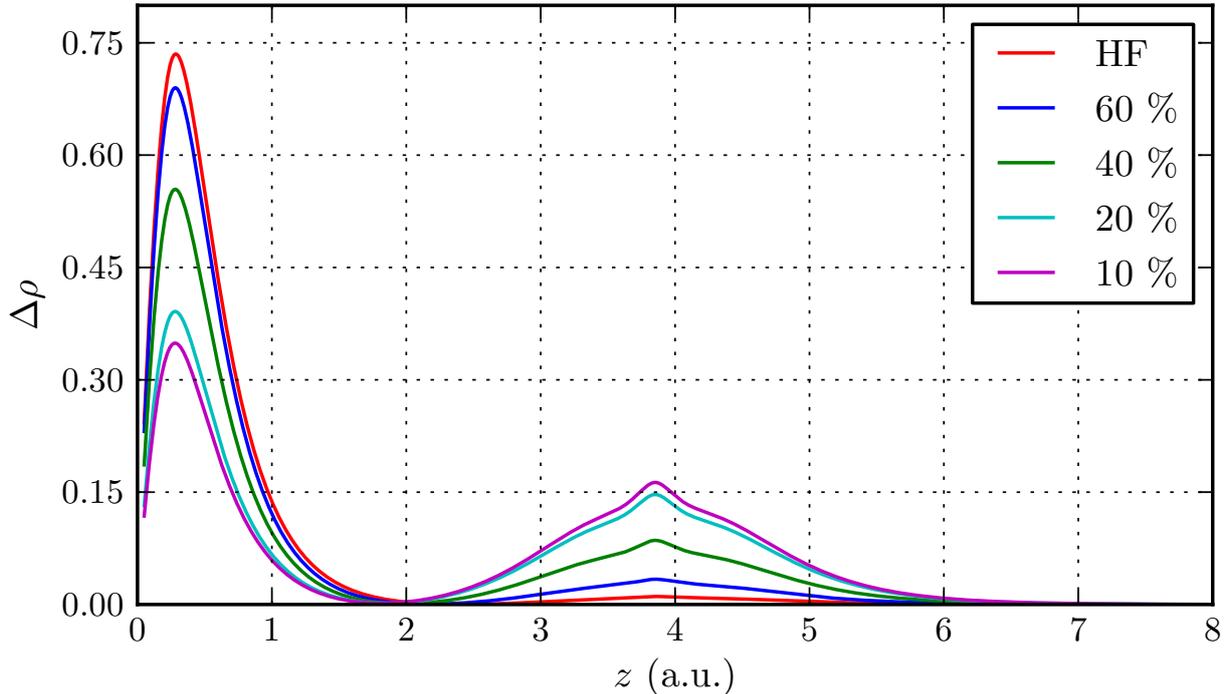


Figure 3: Ground-state spin density with B3LYP as a function of the HF exchange percentage. Cu at the origin and Cl atoms located at $z=\pm 3.9$ a.u.; only the positive z axis is shown

The two-peak structure of the SOMO (Figure 2) and $\Delta\rho(z)$ in Figure (3) is clearly seen, one peak localized very close to the central Cu atom and the other on the chlorine atom. The relative height between the two maxima is strongly dependent on the percentage of HF exchange considered. In the case of HF the main peak is the highest one while the secondary peak on Cl is 20 times smaller. This indicates a highly localized character for the 3d hole at the HF level. When decreasing the percentage of HF exchange in B3LYP, the level of localization is found to decrease uniformly. Note also that the location of the zero (node) of the SOMO in the middle of the bond (blow-up in Figure 2) is very dependent on the amount of HF exchange. This result will be discussed in the context of the FN-DMC results (see Sec.5). As in the case of the ${}^2\Sigma_g-{}^2\Pi_g$ transition energy presented above, there is no physically meaningful reason to decide which amount of non-local HF exchange should be used in B3LYP for this metallic system.

4 Ground-state spin density with WFT: HF and beyond

Let us now turn our attention to the spin densities obtained from wavefunction approaches (WFT) at different levels of theory. Figure 4 shows $\Delta\rho(z)$ obtained for the $^2\Pi_g$ ground-state using both ROHF and CASSCF calculations. In the later case the active space chosen includes 14 orbitals (3p shell of both Cl, 4s, 4p and 3d shells for Cu, one active orbital removed¹⁴) and 21 valence electrons (5 from each Cl and 11 from Cu) are distributed among them. In the resulting CASSCF(21,14) expansion the HF coefficient is found to be rather large (0.95), thus indicating a strong single-reference character of the ground-state wavefunction. Therefore, dynamic correlation effects largely dominate this problem. Note that the CASSCF spin-density distribution presented has been obtained by considering only the first one hundred determinants corresponding to the largest coefficients in the expansion. As seen in Figure 4 and expected from the single-reference nature of the wavefunction, HF and CASSCF spin-densities are almost identical. In both cases the 3d hole is found to be strongly localized on the copper atom and almost no spin density is present on the chlorine atoms.

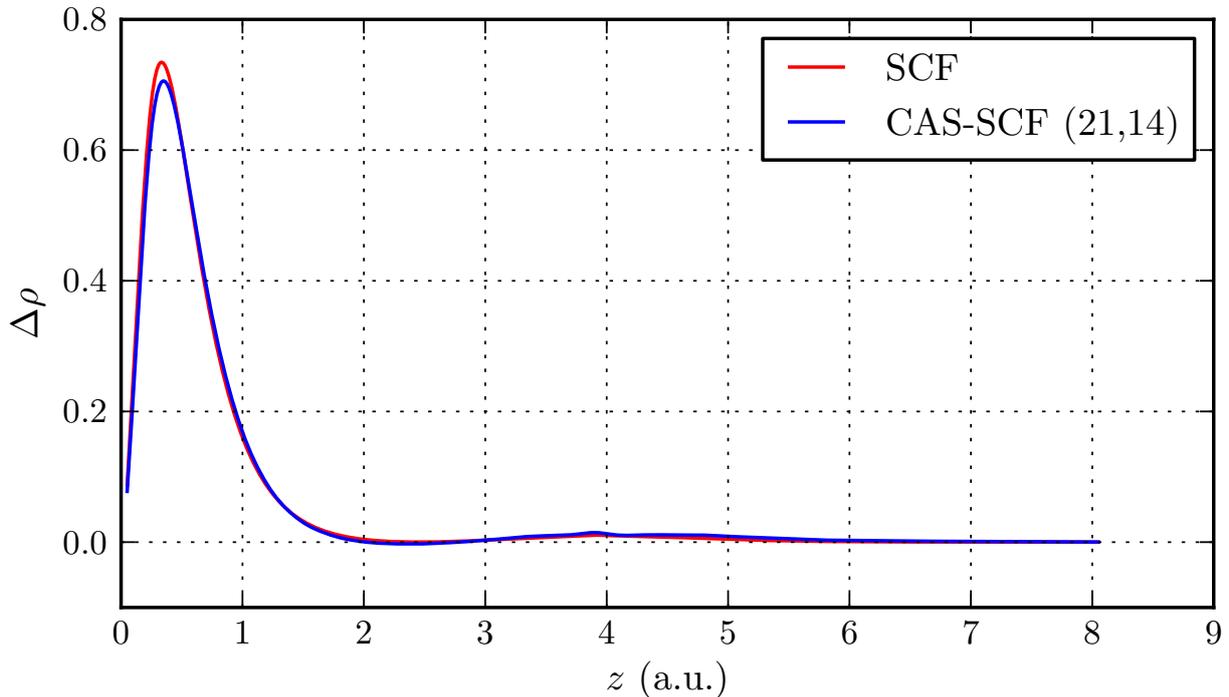


Figure 4: ${}^2\Pi_g$ state spin density along the molecular axis (in a.u.) at the HF-SCF and CASSCF levels.

As shown in table 1, only the use of highly correlated methods (CCSD(T), CPF or ACPF) can recover the correct energetic ordering of the two lowest electronic states. Unfortunately, given the huge number of CSF (ca. 7×10^9) considered in these approaches, the spin density distributions at these levels of theory are not available.

5 Ground-state spin density with quantum Monte Carlo

In this section we report all-electron quantum Monte Carlo (QMC) calculations of spin-densities. Several versions of QMC have been introduced in the literature; however, they all rely on the same ideas and differ only by technicalities. Here we employ a variant of the Fixed-Node Diffusion Monte Carlo (FN-DMC) method defined with a constant number of walkers. For details the interested reader is referred to the original work.¹⁷ In FN-DMC we are faced with two main sources of error: the statistical error inherent to any Monte Carlo approach and the fixed-node error. Other sources of errors are also present but they

can be easily controlled and made negligible (see, ref 18). By increasing the number N of Monte Carlo steps the $1/\sqrt{N}$ -statistical error can be decreased as much as desired, at least in principle. In each application presented below, this error has been reduced to a level sufficient for our purposes. In contrast, the fixed-node approximation is much more challenging and its control is a crucial issue of present-day QMC approaches. It is known that the magnitude of the fixed-node error is directly related to the quality of the nodal structure of the approximate trial wavefunction used in the simulation [the nodes are the $(3N - 1)$ -dimensional zeroes of the $3N$ -dimensional wavefunction, N being the number of electrons]. Exact total energies can be obtained only when using trial wavefunctions having the nodes of the exact (unknown) wavefunction. It should be emphasized that, in contrast with the statistical error which can be reduced as desired by increasing Monte Carlo statistics, the fixed-node error is a *systematic error* (i.e., a bias) that survives even for infinite statistics. Numerical experience has shown that, although fixed-node energies are very accurate, non-negligible errors on energy differences may still occur due to improper cancellation of fixed-node errors. Unfortunately, in some cases this error can be large enough to lead to *qualitative* wrong conclusions. When considering closed-shell systems with a strong single-reference nature, nodal hypersurfaces resulting from single-determinant representations (*e.g.*, Hartree-Fock or Kohn-Sham type) are expected to be of sufficient quality. As we shall see, in the CuCl_2 case considered here, the situation is different. Although the exact wavefunction has a strong single-reference character, the presence of an open-shell makes the nodal structure of the wavefunction more difficult to describe. In this case the nodes of the $3N$ -dimensional wavefunction turn out to be very sensitive to the 3-dimensional nodal pattern chosen for the singly-occupied molecular orbital (SOMO). Note that it is an interesting case where the highly-complicated $3N$ -dimensional nodes usually so difficult to visualize can be reduced, in a good first approximation, to a much simpler 3D-pattern.

A last point to specify is the way spin-densities are computed here. In the case of total energies it is known that the only systematic error is the fixed-node one, despite the fact

that the stationary diffusion Monte Carlo distribution is not exact. DMC actually samples the so-called mixed distribution given by the product of the trial wavefunction and the exact wavefunction, see ref 18. In the case of properties other than energies, this is no longer true and some additional error related to the trial wavefunction contribution in the mixed distribution is present. This error can be removed in different (costly) ways, see *e.g.* refs. 19 and 20. However, such a possibility was not considered here since, as we shall see later, the dominant source of error is the fixed-node approximation. Spin-densities are thus calculated in a standard way using a hybrid second-order estimate. Precisely, the average value of a general observable O is evaluated as²¹

$$\langle O \rangle \sim 2\langle O \rangle_{\text{DMC}} - \langle O \rangle_{\text{VMC}} \quad (2)$$

where averages are taken either over the mixed distribution sampled in DMC or over the squared trial wavefunction density sampled in a variational Monte Carlo (VMC) simulation. Here, the properties to be computed are the α and β spin densities and the quantities to average are merely the number of α or β electrons falling within histogram bins.

The all-electron Fixed-Node DMC spin-density for the ${}^2\Pi_g$ ground-state using a Hartree-Fock wavefunction as trial wavefunction (complemented with a standard Jastrow factor to reduce statistical fluctuations for the energy) is presented in Figure 5. The basis set used is that presented in previous section 3. For comparison, the Hartree-Fock spin density is also given. Although some differences between the two curves exist, they should essentially be considered as the same when compared to the typical differences present in the DFT-spin density curves, see Figure 2. The small differences include a slight increase of the main DMC peak and a small “spin-density wave” around Cl atoms. In this calculation the total energies obtained at the SCF and FN-DMC levels are -2558.1050 a.u. and -2560.719(2) a.u., respectively. To get an assessment of the accuracy reached here with QMC a rough estimate of the exact total energy of the molecule can be done. For that we add to the sum of atomic

energies the atomization energy calculated at the SCF level. Taking for Cl the value from Davidson *et al.*,²² for Cu the HF energy of Bunge,²³ plus the correlation energy estimate of Clementi *et al.*,²⁴ the exact energy of separate atoms is found to be about -2560.868 a.u.. Adding the SCF atomization energy we get a total ground-state energy for CuCl₂ of about -2561.045 a.u.. The percentage of correlation energy recovered by FN-DMC with HF nodes is thus quite large, roughly $\sim 89\%$. Thus, with this highly-correlated description of the wavefunction but imposing HF nodes, it is found that the shape of the spin density distribution is not quantitatively changed with respect to that obtained at the SCF level.

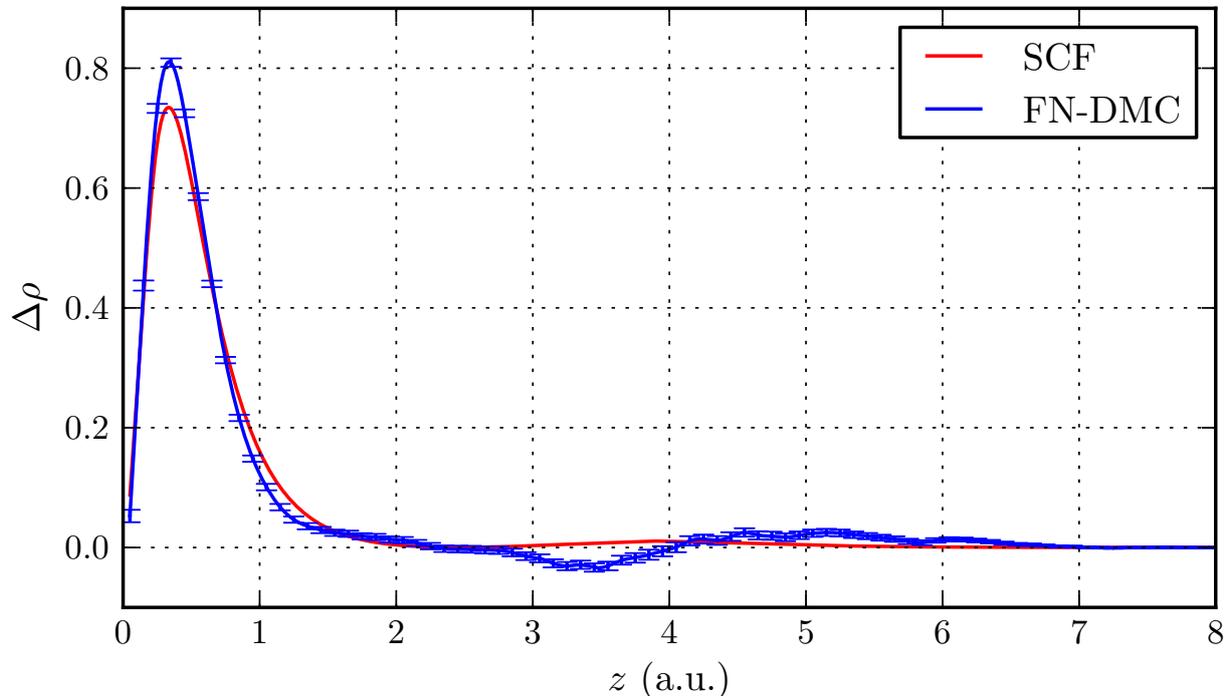


Figure 5: ${}^2\Pi_g$ state spin density along the molecular axis (in a.u.) at the FN-DMC level with a HF trial wavefunction

Let us now consider the FN-DMC spin-densities obtained when using KS determinants instead of the Hartree-Fock one as trial wavefunctions. The KS determinants were obtained with standard B3LYP and with B3LYP with a variable amount of HF exchange. In Figure 6 the corresponding FN-DMC spin-densities are presented.

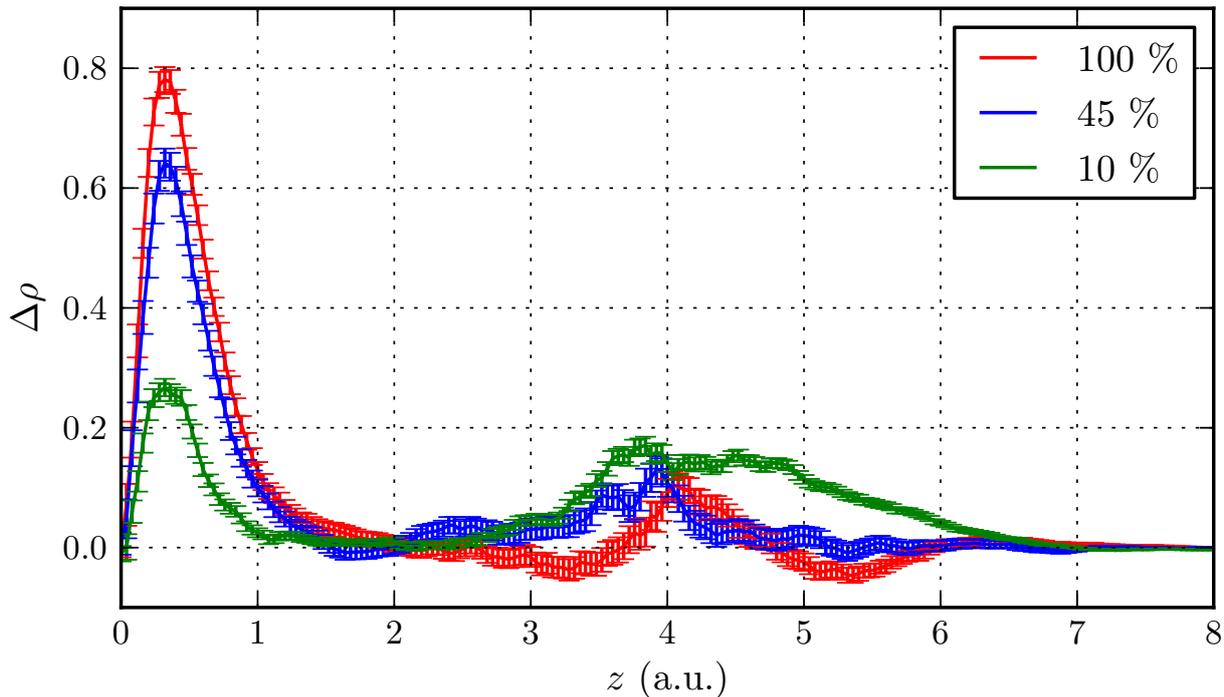


Figure 6: ${}^2\Pi_g$ state FN-DMC spin densities along the molecular axis (in a.u.) using as trial wavefunction B3LYP-KS determinants obtained with different amounts of HF exchange

As clearly seen, the overall shapes of FN-DMC spin-densities are tightly correlated with those obtained at the corresponding DFT level, see Figure 3. The results are thus similar to what has just been obtained for the SCF case: No qualitative change of the spin densities is obtained when passing from the variational to the FN-DMC level. These results strongly suggest that the key factor determining the spin density profile is the nodal structure of the trial wavefunction used. The situation can thus be summarized as follows: i.) the amount of Hartree-Fock exchange in B3LYP determines the relative weight of $3p_{\text{Cl}}$ and $3d_{\text{Cu}}$ atomic contributions to the SOMO ii.) the nodes of the SOMO are directly related to this relative weight, and iii.) the nodal pattern of the whole trial wavefunction is dominated by the SOMO nodes. In the inset of Figure 2 a blow-up of the SOMO in the region around its node located at the middle of the Cu-Cl bond is presented; the two other nodes close to the secondary peak are weakly dependent on the level of exchange and will not be discussed here. The position of the central node is seen to be very sensitive to the percentage of HF exchange.

Its location ranges from $R_{\text{node}} = 2.5$ for the Hartree-Fock wavefunction to about 2.05 for the KS determinant corresponding to the lowest HF percentage of 10%. In short, the nodes of the trial wavefunction are very sensitive and directly related to the amount of HF exchange chosen. At this point, the situation is clearly not satisfactory since the overall shape of spin distributions is determined by the specific choice of nodes of the SOMO. Said differently, FN-DMC is not able to change qualitatively the global features of the spin-density associated with the approximate trial wavefunction given in input for the diffusion Monte Carlo process. We thus need to resort to alternative approaches capable of changing the nodes when electronic correlation effects are included. This will be the subject of the following section. Before that, let us nevertheless note that there exists in FN-DMC an internal criterion for estimating the nodal quality. It is based on the variational principle stating that the “better” the nodes are, the lower the fixed-node energies are expected to be.²¹ Fig.7 presents the variation of the total FN-DMC ground-state energy as a function of the amount of exchange considered. Note that the use of such a criterium has already been employed by Kolorenč and coll.⁴ The basis set employed in these calculations is that of Weigend and Ahlrichs,²⁵ which leads to significantly lower fixed-node energies than those obtained with the basis set used in refs. 10 and 11. Quite remarkably, a minimum is observed for a HF exchange percentage around 45%. This result is interesting and may be understood as a first indication of the typical amount of HF exchange that should be employed. However, let us stress that this result must be considered with a lot of caution since the sensitivity of the FN-DMC results on nodal choice is high and optimizing only the one-dimensional nodes of the SOMO could be insufficient. Furthermore, optimizing nodes via minimization of the total energy is not a guarantee of improvement for other properties like spin density distributions.

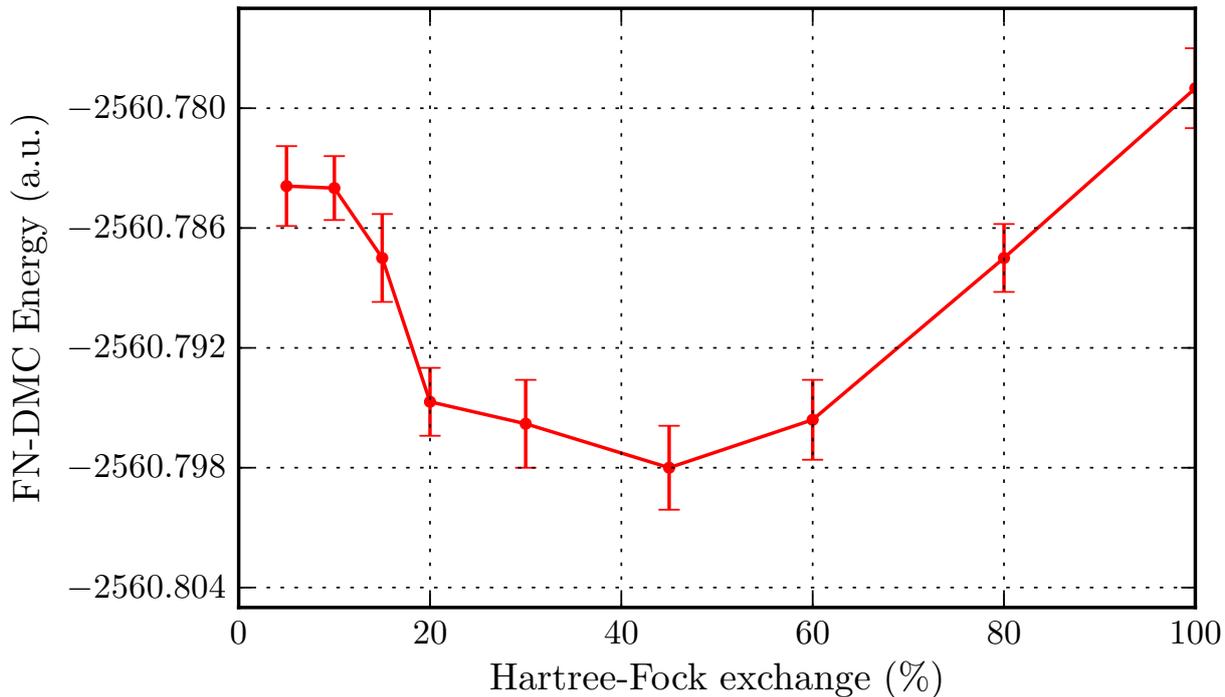


Figure 7: Total FN-DMC ${}^2\Pi_g$ ground state energy obtained with a B3LYP determinant as a function of the HF exchange percentage for CuCl_2 .

6 Ground-state spin density with near-FCI

In this section we report near-Full Configuration Interaction (FCI) calculations for total energies and spin-densities. To achieve converged results on this system including 63 electrons, a small 6-31G basis set is employed for both atoms, leading to a molecular basis of 55 orbitals. Clearly, the quantitative accuracy reached with such a modest basis set can be questioned. However, it will allow us to calculate the spin densities, the energy gap, and their evolution upon the number of determinants considered, in a case where the wavefunction includes most electronic correlation effects (although semi-quantitatively), either static or dynamical. As we shall see, despite their semi-quantitative nature, FCI/6-31G results will indeed provide us with important information about the origin of the conflicting results obtained with the previous approaches.

To realize FCI-type calculations for this system we use the CIPSI approach (Configu-

ration Interaction with Perturbative Selection done Iteratively), a method proposed more than four decades ago (see, refs 26, 27, and references in 28) and very recently introduced in the context of QMC approaches.²⁸ For a detailed presentation of this approach the reader is referred to the original works. In short, CIPSI is a variational and multireference perturbational configuration interaction approach in which determinants that are to be included in the variational space are selected iteratively according to an energy criterion. Determinants perturbationally generated are added to the variational wavefunction when their perturbative contribution to the total energy is greater than a given threshold. In contrast with standard CI approaches where a whole set of particle-hole excitations are considered (single-excitations, single- and double-excitations, etc.), only excitations having a significant impact on the wavefunction expansion are selected as variational contributions. The relevance of a particular excitation is decided by comparing its energy contribution with the pre-fixed threshold. This procedure is applied iteratively until a given target number of determinants is reached. In practice, this leads to rather compact variational expansions consisting of a limited number of determinants in each type of excitations. Furthermore, higher-degree excitations not usually present in standard CI expansions may also be naturally introduced in the variational space with the CIPSI approach. Finally, let us note that several applications for a variety of metal-containing molecules have been realized during the 90's, see *e.g.* refs. 29–32, 33,34, 35. The major difference between these applications and the present study is the size of the variational space that is taken much larger here (up to a million of determinants). The second-order perturbational correction is thus much reduced and an accuracy close to the FCI limit can be reached in the present application.

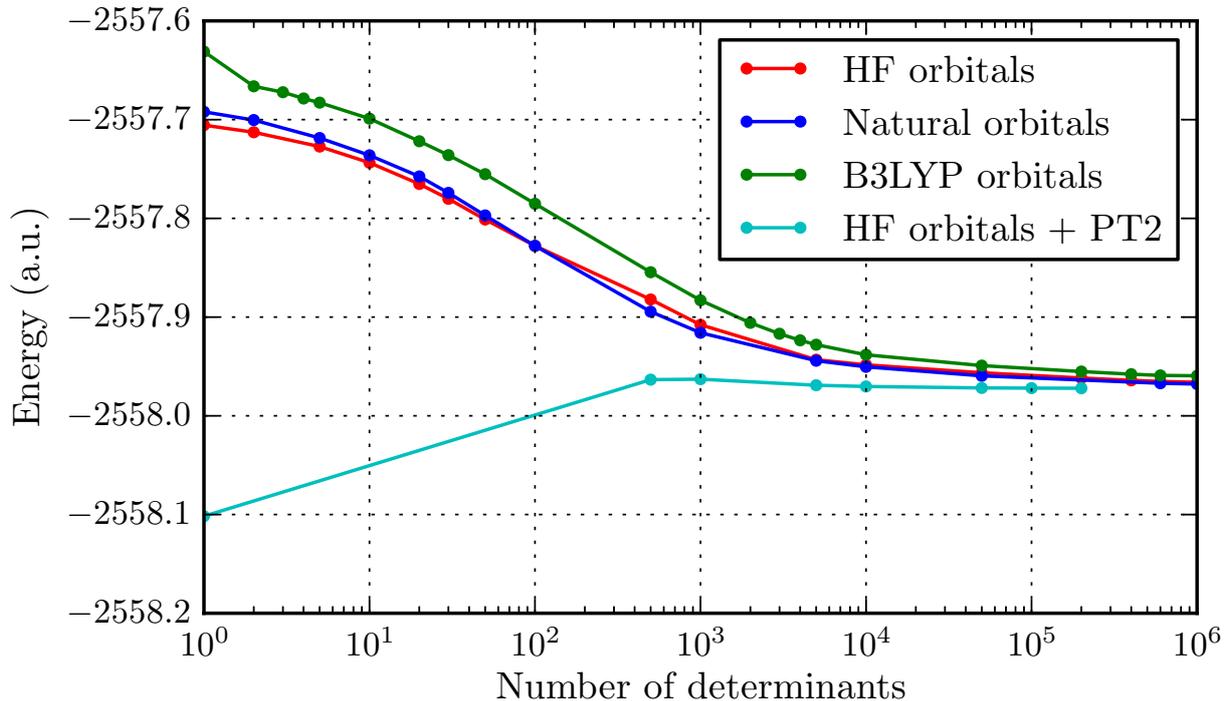


Figure 8: Total variational (three upper curves) and variational + perturbational (lower curve) ground-state energy as a function of the number of determinants kept in the CIPSI selection process. SCF, B3LYP and natural orbitals are used.

In Figure 8 the convergence of the ground-state energy as a function of the number of determinants kept in the variational space is presented. To reduce the size of the CI calculation, molecular orbitals of the neon and argon cores for the chlorine and copper atoms, respectively, have been kept frozen (a total of 19 orbitals and 38 core electrons). Calculations have been performed using as active molecular orbitals the 36 remaining orbitals (all valence and virtual molecular orbitals) and the remaining 25 valence electrons. We stress that the size of the full CI space is about 10^{18} determinants. With the present basis set the maximum number of determinants in the variational space considered here is 10^6 . The three upper curves of Figure 8 are the variational energy curves corresponding to the multi-determinantal expansion, $|\Psi_0\rangle$ built using either SCF, DFT-B3LYP, or natural molecular orbitals. The latter were constructed from the variational CIPSI wavefunction obtained with 10^6 determinants. As seen on the figure, all curves are found to converge almost to the same value, as it should be when approaching the full CI limit. The lower curve shows the so-called CIPSI energy

obtained by adding to the variational energy E_0 the second-order perturbative contribution defined as

$$E_{PT2} = - \sum_{i \in P} \frac{\langle \Psi_0 | H | D_i \rangle^2}{\langle D_i | H | D_i \rangle - E_0}. \quad (3)$$

where P denotes the set of all determinants not present in the multi-determinantal expansion $|\Psi_0\rangle$ but connected to it by the Hamiltonian H (single- and double-excitations). For clarity only the CIPSI curve obtained with HF orbitals is shown, the other CIPSI curves having a similar behavior. E_{PT2} can be considered as a measure of the energy difference between the variational energy and FCI limit. As seen on the figure, the convergence of CIPSI energy is particularly rapid, we consider the limit has been attained with about 50000 determinants in the variational space. For a large enough number of determinants, the perturbative correction E_{PT2} becomes quite small, this being a reliable indicator of the convergence to the FCI limit.

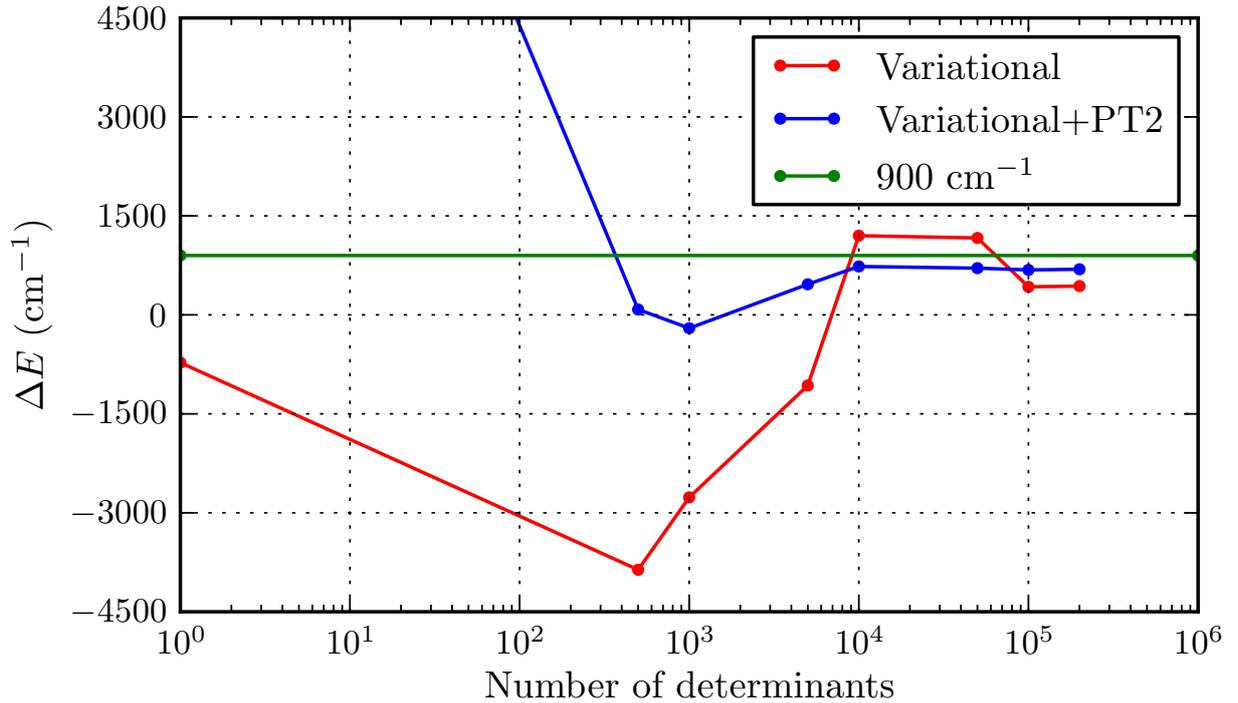


Figure 9: ${}^2\Sigma_g - {}^2\Pi_g$ energy gap as function of the number of determinants in the variational space. The horizontal line at 900 cm^{-1} is the correct spin-orbit deperturbed gap value as estimated in ref 10

In Figure 9 the energy difference between the ${}^2\Sigma_g$ and ${}^2\Pi_g$ states as a function of the

number of determinants is presented (note the logarithmic scale for the number of determinants). The evolution of the energy difference is shown both for the variational energies and the CIPSI energies (variational + E_{PT2}). At the purely variational level the ${}^2\Sigma_g^- - {}^2\Pi_g$ gap starts with a negative value (as it should be for one-determinant SCF wavefunctions, see table 1) and then changes sign when about 6 000 determinants are included. At small number of determinants the change in variational energy difference is important (transient regime) but at larger numbers (say, beyond 10^4 determinants) an onset of convergence is observed. For 10^5 and $2 \cdot 10^5$ determinants the variational value for the energy difference is close to 430 cm^{-1} . At the CIPSI level, the curve is much better behaved and the convergence is clearly reached beyond 10^4 determinants; a value of about 690 cm^{-1} is obtained. The fact that both variational and CIPSI limits are close to each other (the difference of 260 cm^{-1} is small with respect to the large variations observed in energy differences calculated from various theoretical approaches), is a good indication that the variational curve has also entered into a quasi-convergence regime. Note that for a small number of determinants the second-order energy correction is large and unphysical. CIPSI results are only meaningful in the large number of determinants regime, where the second-order contribution is indeed a correction.

Results obtained for the energy are very satisfactory; they demonstrate that nearly-FCI calculations are able to describe the transition between the two lowest electronic states despite the smallness of the basis set, since the converged value obtained for the energy difference is close to the estimated SO-deperturbed value of about 900 cm^{-1} .

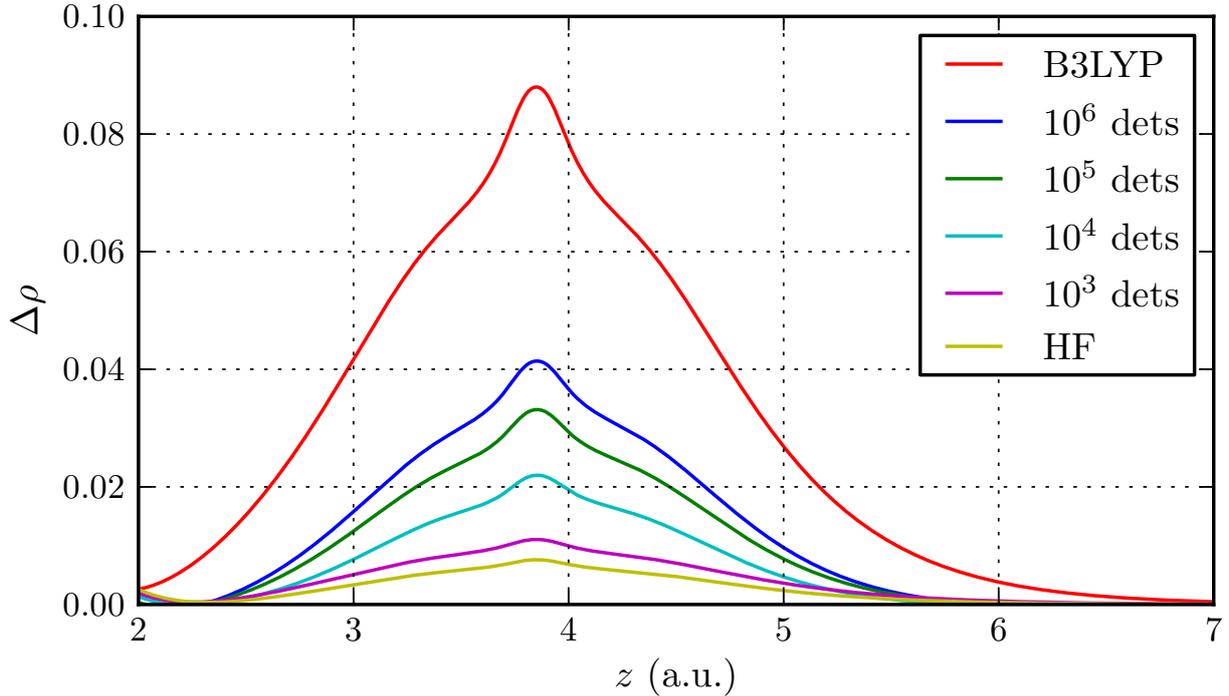


Figure 10: ${}^2\Pi_g$ state. Spin density around the chlorine atom with HF, B3LYP and CIPSI with varying number of determinants. The basis set employed is 6-31G.

For a deeper analysis we have also calculated the spin-density obtained from the CIPSI variational wavefunction. Its evolution as a function of the number of selected determinants is plotted in Figure 10. As usual, a two-peak structure is observed. In the figure only data for the secondary peak on the chlorine atoms are shown. For comparison, the spin density distribution obtained at the SCF (nearly vanishing small peak) and B3LYP levels (the highest peak) are also plotted. Remark that the maximum of the B3LYP peak is about 0.087, to be compared with the value of 0.15 for the very same quantity presented in Figure 3 (ordinary B3LYP with 20% of HF exchange). This difference is due to the smallness of the 6-31G basis set. Using much larger basis sets, as the one used for Fig.3. we have verified that the maximum value indeed converges to 0.15. The CIPSI spin densities lie between both extreme curves and the height of the spin density peak is found to increase continuously with the number of determinants in the variational space. For the largest number of determinants in the variational space (10^6) the height of the peak is not yet fully converged but is large

and represents about 40% of the B3LYP peak.

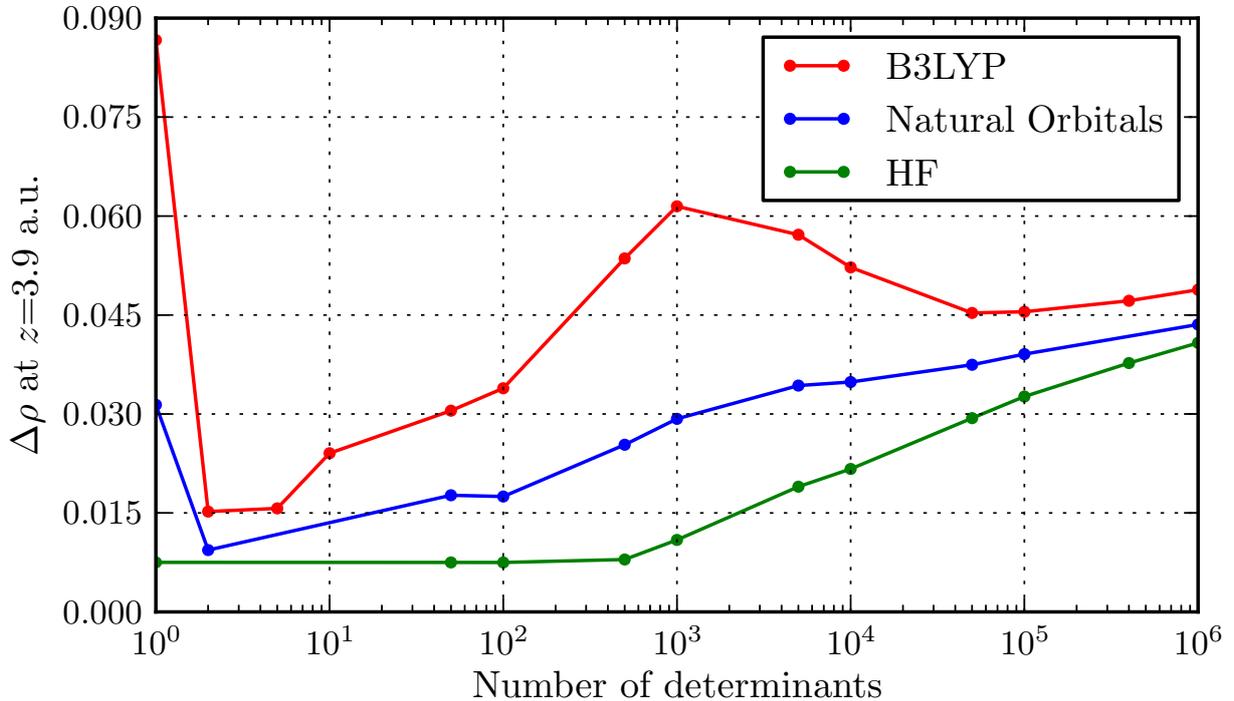


Figure 11: ${}^2\Pi_g$ state. Convergence of the maximum of the secondary peak of the spin distribution as a function of the number of determinants in the variational space. Different types of molecular orbitals were used.

In Figure 11 we present a more complete view of the convergence of the secondary peak as a function of the number of determinants selected, and with various types of molecular orbitals used in CIPSI. When using HF molecular orbitals, the spin density at $z = 3.9$ a.u., $\Delta\rho(3.9)$, is found to remain close to zero up to a thousand of determinants and then it begins to increase uniformly until it attains its maximum value. With B3LYP molecular orbitals the situation is qualitatively different. Starting from one determinant from a high value of the peak (as shown above with the B3LYP KS determinant), it decreases rapidly to a value close to zero. This phenomenon can easily be explained by noting that in a CI calculation the role of the first determinants consists essentially in lowering the energy via single-excitations whose effect is to optimize in an effective way the (natural) one-body orbitals (here, going from pure KS to SCF-type orbitals). Because of that, $\Delta\rho(z = 3.9)$ is first found to almost vanish like in a SCF calculation. Next, when more determinants are

added to the variational wavefunction, dynamical correlation contributions begin to appear (typically, through two-particle excitations) and then $\Delta\rho(z = 3.9)$ starts to increase. Directly using natural orbitals, a similar phenomenon occurs but in a less pronounced way since the initial value is smaller than in the DFT case.

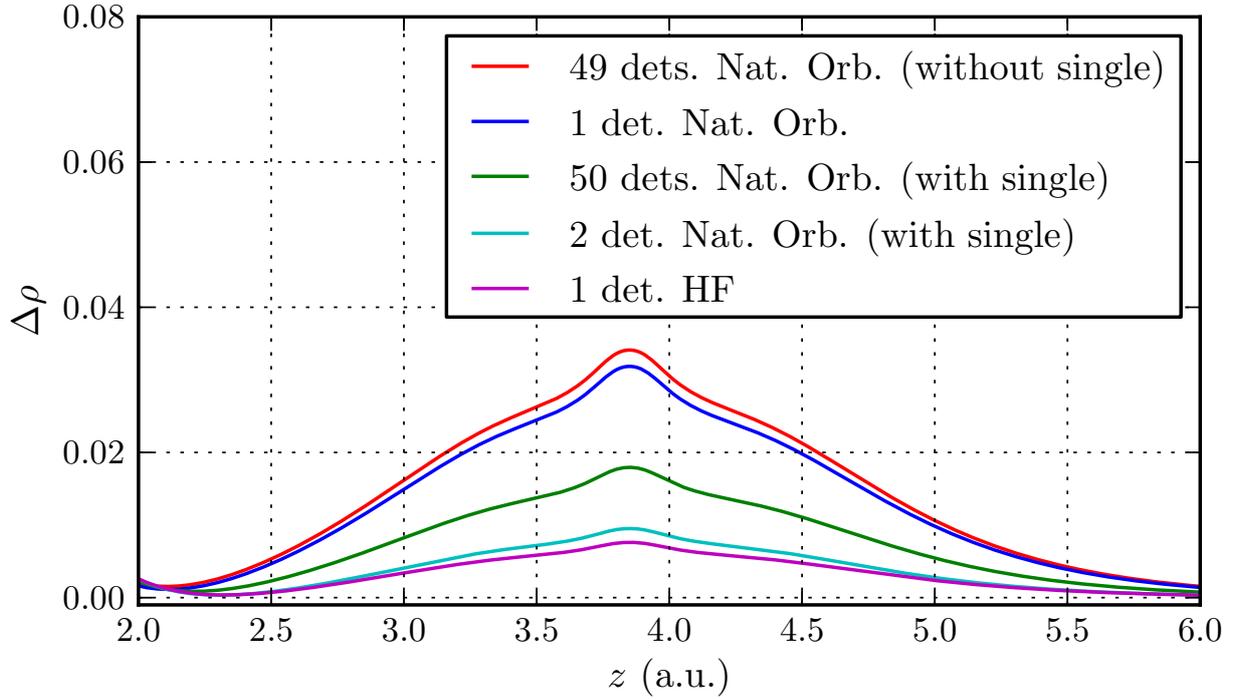


Figure 12: Comparison of the secondary peak of the spin density $\Delta\rho(z = 3.9)$ obtained with a small number of determinants, including or excluding the SOMO-LUMO single-excitation.

To support the previous scenario regarding the role of single-excitations, we present in Figure 12 the shape of the secondary peak for a small number of determinants (about 50 determinants) using natural orbitals and including or excluding the SOMO-LUMO single-excitation that enters first in the variational space. Using only one determinant built with natural orbitals the maximum found for the peak is about 0.035, the largest value of the figure. Now, a small CIPSI calculation including only 50 determinants in the variational space is performed. Two situations are considered depending on the fact that the determinant representing the SOMO-LUMO single-excitation is removed or not from the variational expansion. In the first case the peak is essentially unchanged. In sharp contrast, in the

second case the peak of the spin distribution is significantly reduced and many additional determinants are needed to recover its original shape. These results nicely illustrate the role of single-excitations recovering the Hartree-Fock nature of the orbitals when a small number of determinants is considered in the reference space.

7 Summary

In this work calculations of the total energy and spin-density for the $^2\Pi_g$ ground state of the CuCl_2 molecule have been presented using various quantum-mechanical methods. Depending on the approach employed different qualitative and quantitative descriptions of the spatial distribution of the spin density along the molecular axis have been found. At the root of such discrepancies lie the different ways the electronic structure is described and approximated.

At the DFT level the description of the low-lying states of the molecule is very dependent on the type of exchange-correlation functional chosen. Recalling that hybrid functionals had been shown to provide the best agreement with experimental data, the transition energy between the two lowest states, $^2\Pi_g$ and $^2\Sigma_g$, is found to be very sensitive on the fraction of HF exchange used in the functional. For B3LYP the gap is roughly linearly dependent on this fraction, starting from a $^2\Sigma_g$ ground-state with 100% HF exchange to a $^2\Pi_g$ ground state with a sufficiently low percentage (about 40% and less). Regarding the spatial distribution of the spin density a strong dependence on the fraction of HF exchange used in the hybrid functional is found. In the case of the CuCl_2 molecule having a single unpaired electron, the DFT spin density is entirely determined by the square of the SOMO orbital. By varying the HF exchange percentage, the shape of this orbital may be continuously varied and so is the spin density. With the full HF exchange, the DFT spin-density is almost entirely localized on copper, while lower levels of HF exchange lead to increasingly delocalized spin densities on both Cl ligands. Such results are clearly disturbing, since there exists no internal criterion within hybrid DFT schemes to decide which amount of HF exchange should be used and,

thus, a meaningful chemical picture of the electronic distribution is difficult to obtain. We recall that in the DFT framework the self-interaction error (SIE) is known to be directly related to the exchange part of the functional; in the case of the metal-containing molecules with a high electronic density in the d shell this error may be particularly important and not easy to control, thus leading to a potentially incorrect description of the delocalization of electronic distributions.

A common way of shedding light on a situation where DFT leads to unpredictable results is to resort to highly-correlated post-Hartree-Fock methods where the construction of accurate $3N$ -dimensional wavefunctions allows, in principle, a better control of the details of the electronic structure. At the HF level, and in agreement with hybrid DFT results with full HF exchange, the spin density is found to be completely localized on the central copper atom. At the CASSCF level including all Cl(3p) and Cu(3d,4s,4p) orbitals as active orbitals, the wavefunction is not significantly changed and is largely dominated by the HF determinant. In other words, the dynamical correlation effects dominate here and the spin density calculated with CASSCF is practically identical to that of the HF description. Unfortunately, as illustrated by a number of works, it is very difficult to reproduce with sufficient accuracy the dynamical correlation effects and thus to give a quantitative description of the low-lying states; in particular, to obtain the correct energy difference between the two lower states requires very high level calculations [*e.g.* CCSD(T) or ACPF] with large optimized basis sets. Unfortunately, these methods do not provide the final electronic density that would allow us to conclude on the true chemical picture concerning the spin density.

To escape from such limitations, we have utilized QMC calculations that are known to be particularly accurate. Using different types of trial wavefunctions fixed-node DMC calculations of both ground-state total energies and spatial distributions of the spin density have been thus obtained. Unfortunately, although we get state-of-the-art total energies (with around 90% of the total correlation energy) spin densities calculated within the fixed-node approximation are found to be too dependent on the nodal structure of the trial

wavefunction employed. In the present case with a singly occupied molecular orbital, the complex $3N$ -dimensional nodal hypersurface of the full trial wavefunction is dominated by the 3-dimensional nodes of the SOMO and that the shape of the FN-DMC spin densities calculated is directly related to the shape of this orbital. Thus, qualitatively different spin density distributions can be obtained even at the supposedly very accurate FN-DMC level, depending on the choice of the singly-occupied orbital used in the trial wavefunction. Using a HF-type wavefunction, the FN-DMC spin density closely resembles to that obtained at the variational HF level. Similarly, when using various SOMO KS orbitals obtained with a variable exchange hybrid (B3LYP) DFT method, FN-DMC spin densities resembling their KS counterparts are obtained. As a consequence, it becomes impossible to decide on such grounds what is the correct chemical picture for the spin distribution. Nevertheless, we have noted that, within the framework of FN-DMC approaches there exists an internal criterion allowing to estimate the nodal quality: The lower the fixed-node energy is, the “better” the nodes are expected to be (variational property of the fixed-node energy, see ref 21). We recall that this criterion should be taken with lot of caution for a property other than the energy; however, it is worth noting that the nodes of the SOMO minimizing the fixed-node energy are those corresponding to a contribution of HF exchange of about 40-45%, considerably larger than ordinary B3LYP but much smaller than pure HF

In order to elucidate these various contradictory results, we have performed near-Full Configuration Interaction calculations. Only such calculations can indeed yield a reliable balance between electron correlation and exchange effects. In the present case where the molecule contains 63 electrons, ordinary FCI calculations using standard basis sets are just unfeasible. To circumvent this difficulty we have proposed i.) to employ the small 6-31G basis set and ii.) to make use of a perturbatively selected CI (CIPSI) approach to avoid the huge intractable FCI expansions, even for this small basis set (about 10^{18} determinants in the FCI space). Clearly, by using a small basis set only semi-quantitative results can be obtained. However, since all types of electronic excitations are considered,³⁶ it can be expected that

such calculations can give some useful information on the origin of the conflicting results among various approaches. Quite remarkably, it turns out that the FCI/6-31G results are in this respect particularly illuminating (see in Sec.6, the dependence of the energy gap and of the spin density as a function of the number of determinants and on the nature of the orbitals). It is unlikely that such important aspects will be qualitatively changed when using larger basis sets in the FCI calculation.

From the set of data obtained for total energies, energy gap, spin densities, and the dependence of the various results on the number of determinants and types of molecular orbitals used, a rather coherent chemical picture emerges. At the uncorrelated (SCF) level, the lowest state is of ${}^2\Sigma_g^+$ symmetry and the Cu(3d) hole is completely localized on the copper atom. When dynamical correlation effects are added the ordering between the ${}^2\Sigma_g$ and ${}^2\Pi_g$ states is reversed and the hole is found to partly delocalize over the Cl ligands. At the ordinary DFT-B3LYP level the Cu(3d) hole is too much delocalized over the chlorine atoms due to an improper balance between the self-interaction and exchange effects. To get a chemically meaningful description of electronic distributions using B3LYP-DFT the percentage of HF exchange used must be increased up to about 40%. At the fixed-node DMC level, spin densities are found to be intimately related to the shape of the singly occupied molecular orbital, an orbital whose nodes are in turn directly related to the level of HF exchange used to derive it. Using as criterion the minimization of the FN-DMC ground-state energy, the optimal nodes for the SOMO are obtained for a HF exchange weight of about 40%, a result coherent with what has been obtained with near-FCI. Finally, let us note that the fact that DFT overestimates delocalization effects of magnetic holes in molecular systems has already been noticed in the literature by other authors (see, *e.g.* ref 37).

Acknowledgement

We would like to acknowledge a fruitful discussion with Jeremy Harvey about the role of the exchange in metal-containing molecular systems. The Agence Nationale pour la Recherche (ANR) is thanked for support through Grant No ANR 2011 BS08 004 01. ARS thanks support from CONACYT (Mexico) sabbatical program and from the Professeur Invité program from the Université de Toulouse. This work has been made possible through generous computational support from CALMIP (Toulouse) under the allocation 2013-0510, and GENCI under the allocation x2014081738.

References

- (1) Wagner, L. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 412.
- (2) Wagner, L.; Mitas, L. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 034105.
- (3) Wagner, L. *J. Phys: Condens. Matter* **2007**, *19*, 343201.
- (4) Kolořenč, J.; Hu, S.; Mitas, L. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 115108.
- (5) Ross, A.; Crozet, P.; Bacis, R.; Churassy, S.; Erba, B.; Ashworth, S.; Lakin, N.; Wickham, M.; Beattie, I.; Brown, J. *J. Mol. Spectrosc.* **1996**, *177*, 134.
- (6) Bouvier, A.; Bosch, E.; Bouvier, A. *Chem. Phys.* **1996**, *202*, 139.
- (7) Bosch, E.; Crozet, P.; Roos, A.; Brown, J. *J. Mol. Spectrosc.* **2000**, *202*, 253, and references therein.
- (8) Lorenz, M.; Caspary, N.; Foeller, W.; Agreiter, J.; Smith, A.; Bondibey, V. *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 483.
- (9) Lorenz, M.; Smith, A.; Bondibey, V. *J. Chem. Phys.* **2002**, *115*, 8251.
- (10) Ramírez-Solís, A.; Daudey, J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 3221.

- (11) Ramírez-Solís, A.; Daudey, J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 14135.
- (12) Bauschlicher, C.; Roos, B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4785.
- (13) Ramírez-Solís, A.; Poteau, R.; Vela, A.; Daudey, J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 164306.
- (14) Using 21 active electrons (11 from Cu and 5 from each Cl atom) in the 3p orbitals of both Cl and 3d,4s,4p of Cu, a CASSCF(21,15) is defined. However, at the time of the original works^{10,11,13} one active orbital was removed because of computational restrictions (ACPF not feasible) and a CASSCF(21,14) wavefunction was thus considered as reference for the benchmark ACPF calculations. In practice, the difference between the CASSCF(21,14) and CASSCF(21,15) wavefunctions is negligible. However, for the sake of coherence (comparison between old and present results) an active space built using 14 orbitals has been kept here.
- (15) Pou-Amerigo, R.; Merchan, M.; Nebot-Gil, I.; Widmark, P.; Roos, B. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *92*, 149.
- (16) Widmark, P.; Persson, B. J.; Roos, B. *Theor. Chim. Acta* **1991**, *79*, 419.
- (17) Assaraf, R.; Caffarel, M.; Khelif, A. *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 4566.
- (18) Caffarel, M. In *Quantum Monte Carlo Methods in Chemistry*; Ed. Bjorn Engquist, S., Ed.; Encyclopedia of Applied and Computational Mathematics; 2012; Vol. 1.
- (19) Caffarel, M.; Claverie, P. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1088.
- (20) Baroni, S.; Moroni, S. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 4745.
- (21) Hammond, B.; Jr., W. L.; Reynolds, P. In *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*; Scientific, W., Ed.; World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry; 1994; Vol. 1.

- (22) Davidson, E.; Hagstrom, S.; Chakravorty, S.; Umar, V. M.; Fischer, C. F. *Phys. Rev. A* **1993**, *47*, 3649.
- (23) Bunge, C.; Barrientos, J.; Bunge, A.; Cogordan, J. *Phys. Rev. A* **1992**, *46*, 3691.
- (24) Clementi, E.; Hofmann, D. *J. Mol. Struct.:THEOCHEM* **1995**, *330*, 17.
- (25) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- (26) Huron, B.; Rancurel, P.; Malrieu, J. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5745.
- (27) Evangelisti, S.; Daudey, J.; Malrieu, J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *75*, 91.
- (28) Giner, E.; Scemama, A.; Caffarel, M. *Can. J. Chem.* **2013**, *91*, 879.
- (29) Ramírez-Solís, A.; Daudey, J. *Chem. Phys.* **1989**, *134*, 111.
- (30) Ramírez-Solís, A.; Daudey, J. *J. Phys. B* **1990**, *23*, 2277.
- (31) Ramírez-Solís, A.; Daudey, J. *Phys. Rev. A* **1990**, *42*, 5168.
- (32) Ramírez-Solís, A.; Daudey, J.; Teichteil, C. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7277.
- (33) Ramírez-Solís, A.; Schamps, J. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4482.
- (34) Ramírez-Solís, A.; Daudey, J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8580.
- (35) Ramírez-Solís, A.; Ruiz, M.; Novaro, O.; Daudey, J. *Z. Phys. D: At. Mol. Clus.* **1990**, *15*, 71.
- (36) In practice, excitations up to quintuples are treated variationally, those up to septuples perturbatively, the others having a negligible contributions.
- (37) Cabrero, J.; Calzado, C.; Maynau, D.; Caballol, R.; Malrieu, J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8146.

6.4 Using perturbatively selected configuration interaction in quantum monte carlo

Using perturbatively selected configuration interaction in quantum Monte Carlo calculations

Emmanuel Giner, Anthony Scemama, and Michel Caffarel

Abstract: Defining accurate and compact trial wavefunctions leading to small statistical and fixed-node errors in quantum Monte Carlo (QMC) calculations is still a challenging problem. Here we propose to make use of selected configuration interaction (CI) expansions obtained by selecting the most important determinants through a perturbative criterion. A major advantage with respect to truncated CASSCF wavefunctions or CI expansions limited to a maximum number of excitations (e.g. CISD) is that much smaller expansions can be considered (many unessential determinants are avoided), an important practical point for efficient QMC calculations. The most important determinants entering first during the selection process (hierarchical construction) the main features of the nodal structure of the wavefunction can be expected to be obtained with a moderate number of determinants. Thanks to this property, the delicate problem of optimizing in a Monte Carlo framework the numerous linear and (or) nonlinear parameters of the determinantal part of the trial wavefunction could be avoided. As a first numerical example, the calculation of the ground-state energy of the oxygen atom is presented. The best DMC value reported so far is obtained.

Key words: perturbatively selected configuration interaction, quantum Monte Carlo, fixed-node diffusion Monte Carlo.

Résumé : La définition de fonctions d'onde d'essai à la fois précises et compactes conduisant à de petites erreurs statistiques et de petites erreurs des noeuds fixés dans les calculs Monte Carlo quantique (QMC) demeure un problème difficile. Ici, on propose d'utiliser des développements tronqués de type interaction de configuration (IC) obtenus en sélectionnant les déterminants les plus importants au moyen d'un critère perturbatif. Un avantage important par rapport aux fonctions d'onde CASSCF tronquées ou aux développements de type IC limités à un nombre maximal d'excitations (p.ex. CISD) est que l'on peut se restreindre à des développements beaucoup plus petits (de nombreux déterminants inessentiels sont évités), un point pratique important pour des calculs QMC efficaces. Vu que les déterminants les plus importants entrent les premiers durant le processus de sélection (construction hiérarchique), on peut s'attendre à obtenir les caractéristiques principales de la structure nodale de la fonction d'onde à partir d'un nombre modéré de déterminants. Grâce à cette propriété, on peut éviter le problème délicat de l'optimisation des nombreux paramètres linéaires/non linéaires de la partie déterminantale de la fonction d'onde dans un cadre Monte Carlo. À titre de première application numérique, on présente le calcul de l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'oxygène. On obtient la meilleure valeur DMC signalée jusqu'à présent. [Traduit par la Rédaction]

Mots-clés : interaction de configuration sélectionnée perturbativement, Monte Carlo quantique, Monte Carlo diffusif à noeuds fixés.

Introduction

Quantum Monte Carlo (QMC) methods are known to be powerful stochastic approaches for obtaining accurate ground-state properties of quantum systems. For bosonic systems, the results obtained are essentially exact, up to some statistical error as in any Monte Carlo approach (see, for example the reference simulations for the He₄ quantum liquid¹). In contrast, for Fermi systems where the antisymmetry of the wavefunction is to be imposed, the situation is different. As is known, it has not been possible so far to devise a QMC algorithm for fermions that would be both *stable* (controlled fluctuations of the wavefunction sign) and *exact* (no systematic error in the limit of infinite simulation time). In practice, this difficulty, known as the “fermionic sign problem”, is circumvented by using the so-called “fixed-node” (FN) approach, where the sign instability is removed at the expense of a small systematic (fixed-node) error. In short, the FN approach consists in defining a juxtaposition of bosonic-type simulations defined independently within each nodal pocket (domains of constant sign) of an approximate Fermi (antisymmetric) trial wavefunction, Ψ_T . When the nodes (or zeroes) of Ψ_T coincide with the

exact nodes, the algorithm is exact. If not, which is the general case except for some elementary systems, a fixed-node error is introduced.² Using standard trial wavefunctions, this error is in general small,³ typically a few percent of the correlation energy for total energies. However, this remarkable accuracy on total energies can still be insufficient when calculating the *energy differences* at the heart of quantitative chemistry:⁴ binding energies, energy variations along a reaction path, forces (viewed as infinitesimal differences), electronic affinities, electronic transition energies, etc. Indeed, on the total energy scale these differences are extremely small, at least of the same order of magnitude, and most often smaller, than the already very small FN error. The precision on energy differences is thus directly related to the quality of the nodal hypersurfaces of the trial wavefunction and on the way the FN error compensates or not when computing differences of large total energies.^{5,6} For this reason, defining trial wavefunctions with accurate nodes is still one of the important issues of quantum Monte Carlo (QMC) approaches for chemistry.

Besides this important aspect, the trial wavefunction is also directly related to the efficiency of QMC simulations (defined here

Received 9 January 2013. Accepted 28 February 2013.

E. Giner, A. Scemama, and M. Caffarel. Lab. Chimie et Physique Quantiques, CNRS-Université de Toulouse, France.

Corresponding author: Michel Caffarel (e-mail: caffarel@irsamc.ups-tlse.fr).

This article is part of a Special Issue dedicated to Professor Dennis Salahub in recognition of his contributions to theoretical and computational chemistry.

as a good convergence of the estimators as a function of the simulation time and a low level of statistical fluctuations). Because QMC methods are highly CPU-intensive (“number crunching” approaches), this aspect is of particular importance. In the important case of the energy, the crucial role of the trial wavefunction is directly seen from the fact that the closest to the exact wavefunction the trial wavefunction is, the smallest the statistical error on the total energy is (zero-variance property, see e.g., Ref. 3).

In view of the importance of the trial wavefunction, much effort has been made to propose and optimize functional forms that lead to accurate nodes and low level of fluctuations. In addition, the trial wavefunction must be compact enough to be rapidly evaluated at each of the millions and more Monte Carlo steps. The standard expression employed in QMC is the Jastrow–Slater form, expressed as a short expansion over a set of Slater determinants multiplied by a global Jastrow factor describing explicitly the electron–electron and electron–electron–nucleus interactions and, in particular, imposing the electron–electron CUSP conditions associated with the zero–interelectronic distance limit of the true wavefunction. A variety of alternative forms aimed at better describing the exact wavefunction have been introduced. Without entering into the details, let us cite the geminal wavefunction of Sorella and co-workers,⁷ the Pfaffian wavefunction of Mitáš and collaborators,⁸ the backflow trial wavefunction of Rios et al.,⁹ the generalized valence bond (GVB) of Anderson and Goddard,¹⁰ the linear scaling GVB version of Fracchia et al.,¹¹ the Jastrow–valence–bond wavefunction of Braida et al.,¹² or the multi–Jastrow trial wavefunction of Bouabça et al.¹³ Once a trial wavefunction has been chosen, its various parameters (Jastrow parameters, determinant coefficients, molecular orbital coefficients, basis set exponents, and so on) are in general optimized. The criterion employed can be either the minimization of the variational energy associated with the trial wavefunction, $\langle \Psi_T | H | \Psi_T \rangle$, its variance $\langle \Psi_T | H^2 | \Psi_T \rangle - \langle \Psi_T | H | \Psi_T \rangle^2$, or a combination of both. Note that optimizing hundreds and (or) thousands of linear and non-linear parameters within a framework where the energy and variance are subject to a statistical noise is not an easy task. A number of solutions have been proposed, let us just mention here the recent approach of Umrigar and collaborators¹⁴ and references therein.

In this work we propose to exploit the multi-determinant expansions of the post-HF approaches of quantum chemistry. So far, multi-determinant expansions in QMC have been mainly limited to the use of CASSCF-like or CI-like wavefunctions truncated at a moderate number of determinants or configurations (say, a maximum of a few thousand) selected by using some threshold in the expansion coefficients (see, e.g., Refs. 15,16,17,18,19,20,11,21). To the best of our knowledge, the only DMC calculation using a complete full CI wavefunction (expansion over all possible determinants in a given set of molecular orbitals) has been made in Ref. 22 for the Li₂ molecule. However, this calculation involving about 16 000 determinants has been possible only because the number of active electrons for such a molecule is very small. As is well-known, due to the exponential increase of the dimension of the FCI space, to consider much larger systems is not realistic. Here, we propose to use trial wavefunctions based on truncated expansions containing the most “important” determinants while remaining compact enough to be evaluated at each Monte Carlo step (say, expansions involving at most a few hundreds of thousands of determinants). In quantum chemistry there is a long history of developing approximate schemes based on various approximations: configuration interaction expansion truncated to a certain level of excitation (single: CIS, double: CISD, etc.); exponential ansatz: CCSD, CCSD(T), etc.; perturbative approaches: Møller–Plesset MP2, etc.; CASSCF approaches, and so on. However, such schemes still generate too many determinants to be tractable in QMC, and furthermore, the choice of the criterion employed for truncation may be questionable. Here, we shall follow

a different route introduced in the last decades by a number of authors (see, e.g., Refs. 23–31). In a few words, the approach consists in building the multi-determinantal expansion *iteratively* by selecting at each step one determinant (or a group of determinants) according to a perturbative criterion. In short, a determinant D_i (or a group of determinants) is added to the current wavefunction if its (their) energetic contribution(s) is (are) sufficiently large. In this work the formalism employed is close to the one adopted in the CIPSI algorithm.^{24,30} Finally, let us note that some time ago Koch and Dalgaard³² proposed a method having some similar aspects (add one determinant at a time and try to keep the multi-determinant expansion as compact as possible) but resting on a completely different approach for building the expansion.

The contents of this paper is as follows. In the section, Perturbatively selected configuration interaction, the algorithm used for building the selected configuration interaction expansion (CIPSI-like algorithm) is presented. In the section, The fixed-node diffusion Monte Carlo, a few words about the fixed-node diffusion Monte Carlo method employed here are given. In the section, Numerical results, the first application to the calculation of the ³P ground-state energy of the oxygen atom is presented. The various aspects related to the implementation of the CIPSI algorithm and the FN calculations are described. Finally, the main ideas and results of this work are summarized in the Summary section.

Perturbatively selected configuration interaction

In multi-determinantal expansions the ground-state wavefunction $|\Psi_0\rangle$ is written as a linear combination of Slater determinants $\{|D_i\rangle\}$, each determinant corresponding to a given occupation by the N_α and N_β electrons of $N = N_\alpha + N_\beta$ orbitals among a set of M spin-orbitals $\{\phi_1, \dots, \phi_M\}$ (restricted case). When no symmetries are considered, the maximum number of such determinants is $\binom{M}{N_\alpha} \binom{M}{N_\beta}$, a number that grows factorially with M and N . The best representation of the exact wavefunction in the determinantal basis is the full configuration interaction (FCI) wave function written as,

$$(1) \quad |\Psi_0\rangle = \sum_i c_i |D_i\rangle$$

where c_i are the ground-state coefficients obtained by diagonalizing the matrix, $H_{ij} = \langle D_i | H | D_j \rangle$, within the full orthonormalized set, $\langle D_i | D_j \rangle = \delta_{ij}$, of determinants $|D_i\rangle$.

In its simplest form, our multi-determinant wavefunction is iteratively built as follows:

- Step 0: Start from a given determinant (e.g., the Hartree–Fock determinant) or set of determinants, thus defining an initial reference subspace: $S_0 = \{|D_0\rangle, \dots\}$. Diagonalize H within S_0 and get the ground-state energy $E_0^{(0)}$ and eigenvector:

$$(2) \quad |\Psi_0^{(0)}\rangle = \sum_{i \in S_0} c_i^{(0)} |D_i\rangle$$

Here and in what follows, a superscript on various quantities is used to indicate the iteration number.

Then, do iteratively ($n=0, \dots$):

- Step 1: Collect all *different* determinants $|D_i\rangle$ connected by H to $|\Psi_0^{(n)}\rangle$, namely,

$$(3) \quad \langle \Psi_0^{(n)} | H | D_i \rangle \neq 0$$

- Step 2: Compute the second-order perturbative energetic change of the total energy resulting from each connected determinant:

$$(4) \quad \delta e(|D_{i_c}\rangle) = -\frac{\langle \Psi_0^{(n)} | H | D_{i_c} \rangle^2}{\langle D_{i_c} | H | D_{i_c} \rangle - E_0^{(n)}}$$

- Step 3: Add the determinant $|D_{i_c}\rangle$ associated with the largest $|\delta e|$ to the reference subspace:

$$S_n \rightarrow S_{n+1} = S_n \cup \{|D_{i_c}\rangle\}$$

- Step 4: Diagonalize H within S_{n+1} to get:

$$(5) \quad |\Psi_0^{(n+1)}\rangle = \sum_{i \in S_{n+1}} c_i^{(n+1)} |D_i\rangle \quad \text{with } E_0^{(n+1)}$$

- Go to step 1 or stop if the target size for the reference subspace has been reached.

Denoting N_{dets} the final number of determinants in $|\Psi_0(N_{\text{dets}})\rangle$ and $E_0(N_{\text{dets}})$ the final energy, a perturbative second-order estimate of the exact energy, the so-called CIPSI energy, can be obtained as,

$$(6) \quad E_0(\text{CIPSI}) = E_0(N_{\text{dets}}) - \sum_{i \in M} \frac{\langle \Psi_0(N_{\text{dets}}) | H | D_i \rangle^2}{\langle D_i | H | D_i \rangle - E_0(N_{\text{dets}})}$$

$$(7) \quad \delta e(|D_{i_c}\rangle) = \frac{\left[\langle D_{i_c} | H | D_{i_c} \rangle - E_0(N_{\text{dets}}) \right] \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4\langle \Psi_0^{(n)} | H | D_{i_c} \rangle^2}{\left[\langle D_{i_c} | H | D_{i_c} \rangle - E_0(N_{\text{dets}}) \right]^2}} \right]}{2}$$

In the limit of small transition matrix elements, $\langle \Psi_0^{(n)} | H | D_{i_c} \rangle$, both eqs. (4) and (7) coincide. In what follows, the nonperturbative formula will be used.

- (iv) In step 3, a unique determinant is added at each iteration. Adding a few of them simultaneously is also possible, a feature particularly desirable when quasi-degenerate low-lying determinants are showing up. In the applications to follow, this possibility has been systematically used by keeping at each iteration all determinants associated with an energetic change whose absolute value is greater than a given threshold.
- (v) The implementation of this algorithm can be performed using limited amount of central memory. On the other hand, the CPU time required is essentially proportional to $N_{\text{dets}} N_{\text{occ}}^2 N_{\text{virt}}^2$, where N_{occ} is the number of occupied molecular orbitals and N_{virt} the number of virtual orbitals.

The fixed-node diffusion Monte Carlo

In this work the fixed-node diffusion Monte Carlo (FN-DMC) method, the standard quantum Monte Carlo electronic-structure approach for molecules, is employed. For a detailed presentation of its theoretical and practical aspects, the reader is referred to Refs. 36–38. Here, we just recall that the central quantity of such approaches is the trial wavefunction Ψ_T , determining both the quality of the statistical convergence (good trial wavefunctions = small statistical fluctuations) and the magnitude of the fixed-node bias resulting from the approximate nodes of the trial wavefunc-

tion. The computational cost of FN-DMC is almost entirely determined by the evaluation at each Monte Carlo step of the value of Ψ_T and its first (drift vector) and second derivatives (Laplacian needed for the local energy). In view of the very large number of MC steps usually required (typically, at least millions and often much more) to be able to compute such quantities very rapidly is essential. In contrast with most implementations of FN-DMC, where compact forms for Ψ_T are used (typically, at most a few hundred determinants), quite lengthy multi-determinantal expansions are considered here (up to 200 000 determinants in the numerical application presented below). As a consequence, some care is required when computing such expansions. At first glance, the CPU cost is expected to be proportional to the number of determinants N_{dets} involved in the expansion of the trial wavefunction. Actually it is not true, since in the spin-free formalism used in QMC (Ref. 39 and also Refs. 36–38) each Slater determinant expressed in terms of spin-orbitals decomposes into a product of two determinants, each corresponding to a given occupation of a set of *purely spatial* molecular orbitals. The number of different determinants to be computed is thus of the order of $\sqrt{N_{\text{dets}}}$ and not N_{dets} . Another point having a significant impact on the computational cost is the order in which determinants are calculated. Indeed, avoiding to re-compute successive determinants differing from preceding ones only by a single or double molecular orbital substitution can be efficient. In practice, this is done by re-actualizing the determinants using a Sherman–Morrisson-type formula.⁴⁰ Now, to determine which ordering is the most effective is a difficult problem of combinatorial complexity. Here, we employ

where M denotes the set of all determinants not belonging to the reference space and connected to the reference vector $|\Psi_0(N_{\text{dets}})\rangle$ by H (single and double excitations). In what follows, the wave function $|\Psi_0(N_{\text{dets}})\rangle$ that will be used for QMC calculations will be referred to as the reference wave function.

At this point a number of remarks are in order:

- (i) Although the selection scheme is presented here for computing the ground-state eigenvector only, no special difficulties arise when generalizing the scheme to a finite number of states (see, e.g., Ref. 30).
- (ii) The decomposition of the Hamiltonian H underlying the perturbative second-order expression introduced in step 2 is given by,

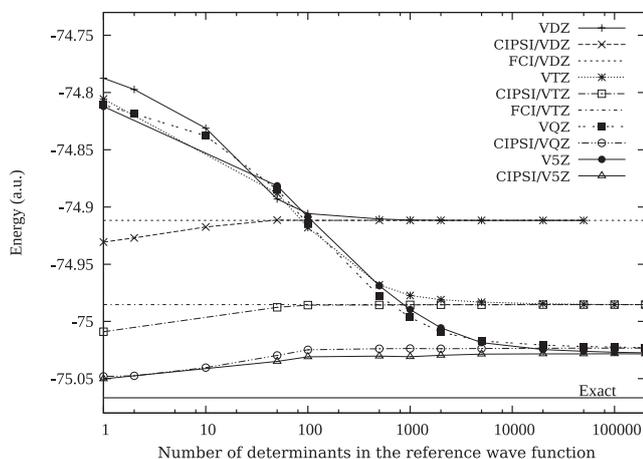
$$H = H_0 + \langle D_{i_c} | H | D_{i_c} \rangle |D_{i_c}\rangle \langle D_{i_c}|$$

where H_0 is the restriction of H to the reference subspace. This decomposition, known as the Epstein–Nesbet partition,^{33,34} is not unique, other possible choices are the Møller–Plesset partition³⁵ or the barycentric one,²⁴ (see discussion in Ref. 30).

- (iii) Instead of calculating the energetic change perturbatively, eq. (4), it can be preferable to employ the nonperturbative expression resulting from the diagonalization of H into the two-dimensional basis consisting of the vectors $|\Psi_0^{(n)}\rangle$ and $|D_{i_c}\rangle$. Simple algebra shows that the energetic change is given by

tion. The computational cost of FN-DMC is almost entirely determined by the evaluation at each Monte Carlo step of the value of Ψ_T and its first (drift vector) and second derivatives (Laplacian needed for the local energy). In view of the very large number of MC steps usually required (typically, at least millions and often much more) to be able to compute such quantities very rapidly is essential. In contrast with most implementations of FN-DMC, where compact forms for Ψ_T are used (typically, at most a few hundred determinants), quite lengthy multi-determinantal expansions are considered here (up to 200 000 determinants in the numerical application presented below). As a consequence, some care is required when computing such expansions. At first glance, the CPU cost is expected to be proportional to the number of determinants N_{dets} involved in the expansion of the trial wavefunction. Actually it is not true, since in the spin-free formalism used in QMC (Ref. 39 and also Refs. 36–38) each Slater determinant expressed in terms of spin-orbitals decomposes into a product of two determinants, each corresponding to a given occupation of a set of *purely spatial* molecular orbitals. The number of different determinants to be computed is thus of the order of $\sqrt{N_{\text{dets}}}$ and not N_{dets} . Another point having a significant impact on the computational cost is the order in which determinants are calculated. Indeed, avoiding to re-compute successive determinants differing from preceding ones only by a single or double molecular orbital substitution can be efficient. In practice, this is done by re-actualizing the determinants using a Sherman–Morrisson-type formula.⁴⁰ Now, to determine which ordering is the most effective is a difficult problem of combinatorial complexity. Here, we employ

Fig. 1. Convergence of the variational $E_0(N_{\text{dets}})$ (denoted VXZ) and CIPSI energies (variational + PT2 correction, denoted CIPSI/VXZ) for the VDZ, VTZ, VQZ, and V5Z basis sets as a function of the number of determinants kept in the selection process. FCI values for the VDZ and VTZ basis sets are indicated together with the estimated exact nonrelativistic ground-state energy.⁴³



a simple strategy based on a preliminary preconditioning step. More involved strategies for treating bigger systems and larger expansions will be presented elsewhere.

Numerical results

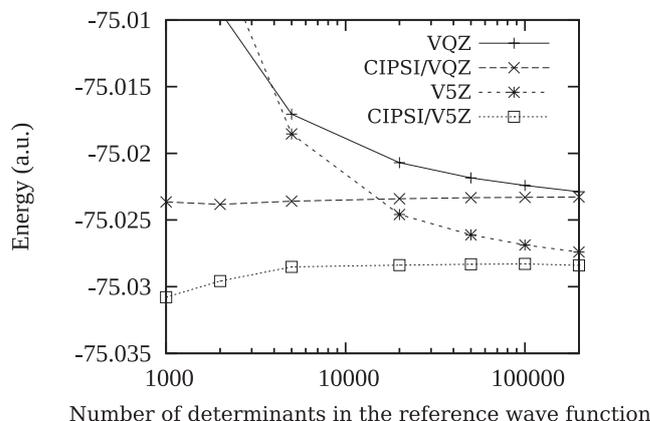
In this section, CIPSI and FN-DMC calculations of the 3^3P ground-state energy of the oxygen atom are presented. Among the first-row atoms, O is known to be the atom whose nodes are the most difficult to describe (fixed-node error of about 6% of the correlation energy when using Hartree–Fock nodes).⁴¹

CIPSI wavefunctions

Selected configuration interaction wave functions are constructed using Hartree–Fock canonical atomic orbitals obtained with various Dunning basis sets,⁴² cc-pVXZ (denoted as VXZ), aug-cc-pVXZ (denoted as AVXZ), and cc-pCVXZ basis sets (denoted as CVXZ), with $X = D, V, T, Q, 5$. All-electron calculations are performed and the full set of atomic orbitals are active in the excitation process, except when freezing the 1s innermost atomic orbital when indicated (FC for frozen core).

In Fig. 1, the convergence of the variational $E_0(N_{\text{dets}})$ and CIPSI energies (variational + PT2 correction) for the VDZ, VTZ, VQZ, and V5Z basis sets as a function of the number of determinants kept in the selection process is shown. The exact nonrelativistic ground-state energy -75.0674 , evaluated by Chakravorty et al.⁴³ is also indicated. As shown, a striking feature is the extremely rapid convergence of total energies. To better visualize this convergence, particularly at small number of determinants, the abscissa has been scaled logarithmically. As expected, the variational energy associated with the reference wavefunction converges to the asymptotic limit from above. In contrast, the CIPSI energy, including second-order correction, is found to systematically converge from below. Remarkably, in all cases the convergence is attained for a tiny fraction of the total number of determinants of the FCI space. Quantitatively, it is interesting to determine, for each basis set, the minimum number of determinants needed to reach 1% or less of the total correlation energy computed within the basis considered. For the DZ basis set, this level of accuracy is attained with about 500 determinants for $E_0(N_{\text{dets}})$ and about 80 determinants for the CIPSI energy. For TZ, QZ, and 5Z, these numbers are ($\sim 10\,000$, ~ 40), ($\sim 30\,000$, ~ 90), and ($\sim 50\,000$, ~ 300), respectively. It is seen that the CIPSI energy convergence depends weakly on

Fig. 2. Expanded view of Fig. 1 in the region of large number of determinants for the two largest basis sets, VQZ and V5Z.



the basis set size, a remarkable result illustrating that the second-order correction is able to recover most of the missing part. In contrast, for the variational energy the minimum number of determinants needed increases as a function of the basis set size. However, this increase is moderate when compared with the exponential increase of the FCI space dimensionality. Quantitatively, the target accuracy of less than 1% of the correlation energy is attained at the variational level for a fraction of determinants given by $f = \frac{N_{\text{dets}}}{N_{\text{FCI}}} \sim 7.010^{-4}$, $\sim 2.010^{-5}$, $\sim 3.310^{-7}$, and $\sim 9.110^{-9}$ for the DZ, TZ, QZ, and 5Z basis sets, respectively. However, note that in the context of building compact trial wave functions for QMC the key quantity is the total number of contributing determinants (associated with the computational cost) and not the fraction. To better visualize how the energies converge, Fig. 2 presents an expanded view of Fig. 1 in the region of the large number of determinants for the two biggest basis sets, QZ and 5Z. Very similar behaviors are obtained for the DZ and TZ smaller basis sets. Once more, the very rapid convergence of the full energy including the second-order energy correction is clearly seen. Regarding the variational energy, the convergence is much less impressive but still very satisfactory. It is reasonable to expect the convergence of both variational and CIPSI energies to a common asymptotic value, as it should be.

A key aspect of CIPSI is that the multi-determinantal expansion is built by selecting the determinants according to their contribution to the wavefunction and total energy, and not according to some fixed maximum level of excitations (single, double, triple,...) as is usual in most post-Hartree–Fock schemes. In Fig. 3, this aspect is illustrated by showing the evolution of the number of selected determinants, corresponding to a given excitation level as a function of the total number of determinants kept during the selection process up to the first 50 000 determinants (TZ basis set). Starting from the unique HF determinant with no excitation (determinant #1), the first determinants to enter are of double-excitation type (from determinant #2 to determinant #19), the 20th is a single excitation determinant, etc. Table 1 reports when a determinant of a given excitation level class appears for the first time (“occurrence” time) together with the total number of determinants in each class of excitation level at the end of the selection process. It is remarkable to see how far we are from a selection process where the determinants would be chosen according to their level of excitation (lower numbers of excitations first). In particular, high-level excitations enter quite soon into the wavefunction: at $N = 1188$ and $N = 8159$ for 5-uple and 6-uple excitations, respectively (here, no 7- or 8-uple excitations are

Fig. 3. Number of determinants in each excitation class (single, double, triple, quadruple, quintuple, sextuple excitations) with respect to the total number of determinants in the reference wave function.

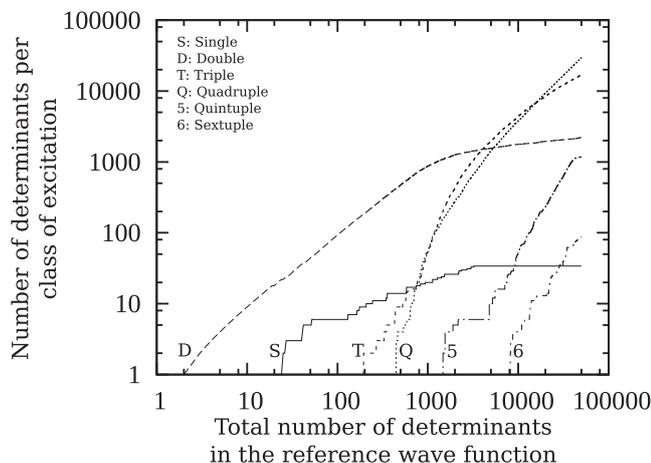


Table 1. First occurrence and total number of determinants of each class of excitation during the selection process up to the first 50 000 determinants (VTZ basis set).

Excitation class	First occurrence	Total number of determinants
None (HF)	1	1
Single	20	34
Double	2	2 205
Triple	194	16 870
Quadruple	413	29 618
Quintuple	1 188	1 184
Sextuple	8 159	88
Septuple	0	0
Octuple	0	0
Total		50 000

observed). Single and double-excitations are found to saturate, while the other types of excitations are still increasing in number. After 50 000 selected determinants, the most numerous determinants are of quadruple- and triple-excitation types.

Table 2 collects the set of results obtained with various basis sets and truncation levels (number of determinants kept in the reference wavefunction). The data are presented for the VDZ, AVDZ, VTZ, AVTZ, VQZ, AVQZ, CVQZ, and V5Z basis sets. In the case of the VDZ, VTZ, and VQZ basis set results obtained by freezing the 1s core orbital are also given. When available (VDZ and VTZ basis sets) the full CI (FCI) energy is indicated. We also report the FCI-QMC results of Booth and Alavi⁴⁴ for the AVDZ, AVTZ, AVQZ, and AV5Z basis sets. In each case the total number of determinants of the FCI space is given. For each total energy, the percentage of the exact correlation energy is given in brackets. As already seen qualitatively on Figs. 1 and 2, the convergence of the variational and CIPSI energies to the FCI limit is very satisfactory for all basis sets. For the DZ basis set, the FCI, variational, and CIPSI energies coincide with seven digits in the VDZ-FC and VDZ cases and with about six digits for AVDZ. For the larger basis sets, the differences are always smaller than the milliHartree (chemical accuracy). Finally, it is interesting to note that using a basis set adapted to the core region (CVQZ), an energy value of $-75.054\ 38$ has been obtained here, much lower than the best value of Booth and Alavi obtained with the V5Z basis set, namely $E_0 = -75.037\ 49(6)$. This latter result illustrates the quantitative importance of the core contribution to the total atomic energy. However, when computing energy differences for molecular

properties, such a purely atomic contribution is expected to cancel almost entirely.

QMC calculations using selected configuration interaction wavefunctions

In Figs. 4 and 5, the fixed-node DMC ground-state energies for the oxygen atom as a function of the number of determinants kept for the VDZ, VTZ, and VQZ basis sets are presented. Figure 4 shows the entire curve using a logarithmic scale for the abscissa, while the region at small number of determinants is presented in Fig. 5 with a standard linear scale. As shown, except in one case that shall be discussed below (VQZ at $N_{\text{dets}} = 50$), the fixed-node energy is found to decrease regularly with the number of determinants. Such a result shows that a simple and systematic control of the nodal quality of the trial wavefunction through determinantal selection is possible. Although such a remarkable behavior is not easy to justify mathematically, it is coherent with the fact that the selection process realizes a hierarchical buildup of the main features of the wavefunction and thus of its nodal structure. It is also coherent with the fact that the second-order perturbative correction was able to recover most of the missing part of the FCI energy very rapidly as a function of the number of determinants kept, thus confirming that the most important features enter quickly the reference wavefunction upon selection.

In most QMC works, a preliminary optimization step of the trial wavefunction is performed before running DMC calculations. This is done because the introduction of the various N -body terms aiming at better describing the physical properties of the trial wavefunction (Jastrow factor, backflow transformation, geminal functions, etc.) has a strong impact on the initial determinantal part optimized in the absence of such terms. To decrease the fixed-node error, it is thus necessary to re-optimize all parameters of the trial wavefunction including those of the determinantal part (all molecular orbitals and determinantal coefficients). In practice, it can be a particularly tedious task, although much effort has been produced to make it as automatic as possible. The fact that the objective function to be minimized (total energy, energy variance, or a combination of both) is calculated with a statistical noise and that most parameters are nonlinear are the two main difficulties for the optimization. Here, the situation is different since the optimization of the determinantal part is overcome when using perturbatively selected interaction configuration expansions. Eventually, the only optimizable parameters left are those not changing the nodes (typically the Jastrow parameters). Here, we have chosen to compute the FN-DMC energies using the pure CIPSI wave functions without Jastrow term, so that no optimization at all was necessary. Actually, the deterministic construction of a reference function through the diagonalization of a truncated Hamiltonian matrix must be considered as an optimization step (minimization of the total energy with respect to the coefficients of the multi-determinantal expansion). However, in sharp contrast with what happens in QMC, such a step is simple and automatic (no noise and linear parameters). This aspect will be particularly interesting when more complex systems will be considered. Finally, a few words of caution are in order. As seen above, in one case (VQZ basis set and small number of determinants, see Figs. 4 and 5) the fixed-node energy is found to go up instead of decreasing. This result may indicate that the behavior of the fixed-node error is not so simple. However, it is also possible to interpret it as a transient effect related to the small number of determinants and large basis set regime.

In Table 3 the FN-DMC energies obtained using several basis sets and various sizes of the reference wave function are presented. The correlation energy recovered in the FN-DMC calculations varies from 90% to nearly 100%, depending on the nodal structure of the reference wave function. As was the case at the FCI level, to use a basis set adapted to the core region (CVQZ) is quantitatively important when highly accurate total FN-DMC energies are

Table 2. Variational total energy, $E_0(N_{\text{dets}})$, and CIPSI total energy, $E_0(\text{CIPSI}) = E_0(N_{\text{dets}}) + E_{\text{PT2}}$, for the 3P ground-state of the oxygen atom using various basis sets and numbers of determinants in the reference wavefunction. For each energy the percentage of the exact correlation energy recovered is given in brackets. FCI-QMC calculations of Booth and Alavi⁴⁴ are given for comparison.

Basis set	N_{dets}	$E_0(\text{FCI})$	N_{dets}	$E_0(N_{\text{dets}})$	E_{PT2}	$E_0(\text{CIPSI})$
DZ						
VDZ FC ^b	$\sim 5.6 \times 10^4$	-74.910 15[39.1%]	50 000	-74.910 15[39.1%]	0.0	-74.910 15[39.1%]
VDZ	$\sim 7.3 \times 10^5$	-74.911 75[39.7%]	50 000	-74.911 75[39.7%]	-3.5×10^{-9}	-74.911 75[39.7%]
AVDZ	$\sim 5.9 \times 10^7$	-74.927 72(2) ^a [45.9%]	50 000	-74.927 67[45.9%]	-9.9×10^{-6}	-74.927 68[45.9%]
TZ						
VTZ FC ^b	$\sim 9.6 \times 10^6$	-74.974 24[63.9%]	50 000	-74.974 15[63.9%]	-1.5×10^{-5}	-74.974 17[63.9%]
VTZ	$\sim 5.8 \times 10^8$	-74.985 28[68.2%]	100 000	-74.985 19[68.1%]	-9.0×10^{-5}	-74.985 28[68.2%]
AVTZ	$\sim 2.1 \times 10^{10}$	-74.990 77(4) ^a [70.3%]	100 000	-74.990 13[70.1%]	-2.9×10^{-4}	-74.990 41[70.2%]
QZ						
VQZ FC ^b	$\sim 4.5 \times 10^8$	—	50 000	-74.993 15[71.2%]	-4.3×10^{-4}	-74.993 57[71.4%]
VQZ	$\sim 9.1 \times 10^{10}$	—	100 000	-75.022 69[82.7%]	-3.2×10^{-4}	-75.023 00[82.8%]
AVQZ	$\sim 2.0 \times 10^{12}$	-75.025 34(4) ^a [83.7%]	200 000	-75.022 69[82.7%]	-2.1×10^{-3}	-75.024 76[83.5%]
CVQZ	$\sim 2.7 \times 10^{12}$	—	250 000	-75.051 67[93.9%]	-2.7×10^{-3}	-75.054 38[95.0%]
5Z						
V5Z	$\sim 5.6 \times 10^{12}$	—	200 000	-75.027 40[84.5%]	-9.9×10^{-4}	-75.028 39[84.9%]
AV5Z	$\sim 8.5 \times 10^{13}$	-75.037 49(6) ^a [88.4%]				

^aValues from Ref. 44.

^bFC refers to a (1s²) frozen-core.

Fig. 4. Fixed-node DMC ground-state energies for the oxygen atom as a function of the number of determinants kept for the VDZ, VTZ, and VQZ basis sets. A logarithmic scale for the abscissa is used.

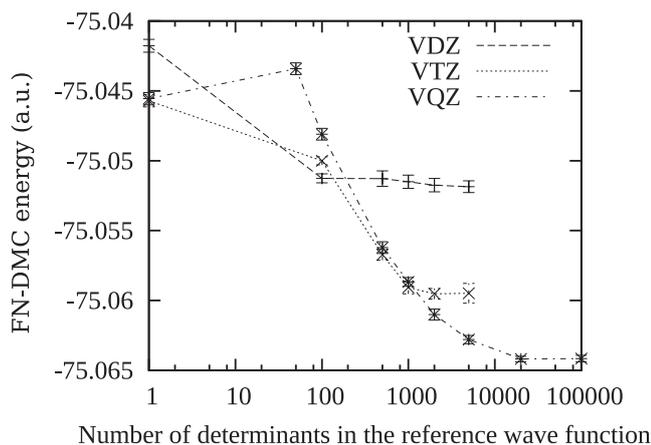


Fig. 5. Fixed-node DMC ground-state energies in the small number of determinants region.

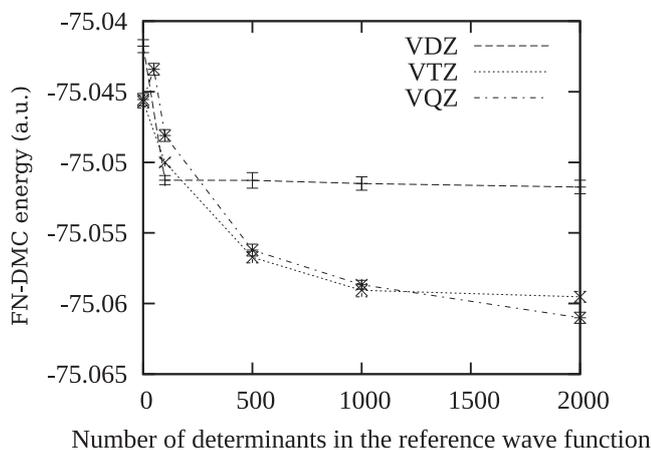


Table 3. FN-DMC energies and percentages of the correlation energy recovered for the 3P ground-state of the oxygen atom using various basis sets and truncation levels for the reference wavefunction. Comparison with accurate values available in the literature.

Basis set	N_{dets}	$E_0(\text{FN-DMC})$	Correlation energy (%)
cc-pVDZ	1 (HF)	-75.041 8(5)	90.1(2)
cc-pVDZ	5 000	-75.051 9(4)	94.0(2)
cc-pVTZ	1 (HF)	-75.045 7(4)	91.6(2)
cc-pVTZ	2 000	-75.059 5(4)	96.9(2)
cc-pVQZ	20 000	-75.064 2(2)	98.8(1)
cc-pCVQZ	100 000	-75.065 8(1)	99.4(1)
Other works			
FCIQMC ^a		-75.037 49(6)	88.40(2)
FN-DMC ^b		-75.065 4(1)	99.2(1)
r12-MR-ACPF ^c		-75.066 960	99.83
Exact NR ^d		-75.067 4	100.0

^aRef. 44.

^bRef. 20.

^cRef. 45.

^dRef. 43.

searched for. This result illustrates the fact that the nodes in the nucleus region play a significant role. Our best total energy is obtained with the CVQZ basis set and 200 000 determinants. The value obtained is $-75.065 8 \pm 0.0001$ recovering 99.4 \pm 0.1% of the correlation energy. To the best of our knowledge it is the best FN-DMC value reported so far for the oxygen atom. Note that it is slightly lower than the value of $-75.065 4 \pm 0.0001$ obtained very recently by Seth et al.²⁰ with a fully optimized multideterminant Jastrow backflow trial wave function. For comparison, Table 3 reports also some of the most accurate energies obtained for this atom by different methods. At the FCI level, the best result we know is that of Booth and Alavi.⁴⁴ At the FN-DMC level, it is that of Seth et al. just mentioned. Finally, to the best of our knowledge the best energy reported up now is the value obtained by Gdanitz using the r12-MR-ACPF method.⁴⁵

Summary

In this work we have proposed to use trial wave functions for QMC based on selected configuration interaction (CI) expansions. The expansion is built iteratively by selecting at each step the most important determinants through a perturbative criterion. In

short, a determinant D_i (or a group of determinants) is added to the reference wavefunction if its (their) energetic contribution(s) is (are) sufficiently large (CIPSI-like algorithm). In practice, the expansion is stopped for the maximum number of determinants compatible with a rapid evaluation of the trial wavefunction at each step of the QMC calculation (here, a few hundreds of thousands of determinants for the oxygen atom). The main advantages of such wave functions are as follows.

- (i) In contrast with truncated CASSCF wavefunctions or CI expansions limited to a maximum number of excitations (e.g., CISD), near FCI quality for the reference function can be reached with a much smaller number of determinants (many determinants with negligible weight in the exact wavefunction are avoided). For the case of the oxygen atom, the error with respect to the FCI limit for the DZ and TZ basis sets is systematically smaller than one milliHartree with the number of determinants not exceeding 10^5 . For the largest QZ and 5Z and a comparable number of determinants, the error does not exceed a few milliHartree.
- (ii) Because the reference wave function is built hierarchically (most dominant determinants first), it is reasonable to expect that its overall quality improves as the number of determinants is increased and, in particular, its nodal structure. In this work, this point has been verified for the oxygen atom but its validity for more complex systems remains to be investigated.
- (iii) Taking for granted the nodal quality of the multideterminantal wavefunction when the CI expansion is sufficiently large, the tedious and delicate task of re-optimizing in a QMC framework the numerous linear and nonlinear parameters of the determinantal part can be avoided. Such a possibility of constructing optimal nodes in a purely deterministic and automatic way is a very appealing feature for future applications.

Finally, let us insist that the various aspects just discussed need to be investigated for more realistic systems beyond the oxygen atom. A study of the potential energy curve of the first-row diatomic molecules is presently underway.

Acknowledgements

MC would like to dedicate this work with sincere admiration and friendship to Dennis Salahub who was very early interested in emerging quantum Monte Carlo techniques for computational chemistry.⁴⁶ We would also like to acknowledge interesting discussions with Nathalie Guihery and Jean-Paul Malrieu (Toulouse). AS and MC thank the Agence Nationale pour la Recherche (ANR) for support through Grant No ANR 2011 BS08 004 01. This work has been made through generous computational support from CALMIP (Toulouse) under the allocation 2012–0510, GENCI, and CCRT (CEA).

References

- (1) Ceperley, D. M. *Rev. Mod. Phys.* **1995**, *67*, 279. doi:10.1103/RevModPhys.67.279.
- (2) Note that not all nodal pockets need to be considered—which would be an unrealistic task for large systems—thanks to a “tiling” theorem stating that all the nodal pockets of the fermionic ground-state are essentially equivalent and related by permutational invariance. See Ref. 47.
- (3) Foulkes, W. M. C.; Mitáš, L.; Needs, R. J.; Rajagopal, G. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 33. doi:10.1103/RevModPhys.73.33.
- (4) This problem discussed here within the framework of QMC is of course present in any computational chemistry approach.
- (5) Bouabça, T.; Caffarel, M.; Ben Amor, N.; Maynau, D. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 114107. doi:10.1063/1.3086023.
- (6) Toulouse, J.; Caffarel, M.; Hoggan, P. E.; Reinhardt, P.; Umrigar, C. J. In *Advances in the Theory of Quantum Systems in Chemistry and Physics*; Hoggan, P. E. E.; Brandas, E. J. J.; Maruani, J.; Piecuch, P.; Delgado-Barrio, G., Eds.; *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, **2012**, *22*, 55.
- (7) Casula, M.; Attaccalite, C.; Sorella, S. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7110. doi:10.1063/1.1794632.
- (8) Bajdich, M.; Mitáš, L.; Wagner, L. K.; Schmidt, K. E. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 115112. doi:10.1103/PhysRevB.77.115112.
- (9) López Rios, P.; Ma, A.; Drummond, N. D.; Towler, M. D.; Needs, R. J. *Phys. Rev. E* **2006**, *74*, 066701. doi:10.1103/PhysRevE.74.066701.
- (10) Anderson, A. G.; Goddard, W. A., III. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 164110. doi:10.1063/1.3377091.
- (11) Fracchia, F.; Filippi, C.; Amovilli, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1943. doi:10.1021/ct3001206.
- (12) Braïda, B.; Toulouse, J.; Caffarel, M.; Umrigar, C. J. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 084108. doi:10.1063/1.3555821.
- (13) Bouabça, T.; Braïda, B.; Caffarel, M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 044111. doi:10.1063/1.3457364.
- (14) Umrigar, C. J.; Toulouse, J.; Filippi, C.; Sorella, S.; Hennig, R. G. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 110201. doi:10.1103/PhysRevLett.98.110201.
- (15) Filippi, C.; Umrigar, C. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 213. doi:10.1063/1.471865.
- (16) Flad, H. J.; Caffarel, M.; Savin, A. *Quantum Monte Carlo calculations with multi-reference trial wave functions*; In *Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods*; World Scientific Publishing, 1997.
- (17) Caffarel, M.; Hernández-Lamonedá, R.; Scemama, A.; Ramirez-Solis, A. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 153001. doi:10.1103/PhysRevLett.99.153001.
- (18) Bajdich, M.; Tiago, M. L.; Hood, R. Q.; Kent, P. R. C.; Reboredo, F. A. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 193001. doi:10.1103/PhysRevLett.104.193001.
- (19) Clark, B. K.; Morales, M. A.; McMinis, J.; Kim, J.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 244105. doi:10.1063/1.3665391.
- (20) Seth, P.; López Rios, P.; Needs, R. J. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 084105. doi:10.1063/1.3554625.
- (21) Morales, M. A.; McMinis, J.; Clark, B. K.; Kim, J.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 2181. doi:10.1021/ct3003404.
- (22) Monari, A.; Scemama, A.; Caffarel, M. In *Remote Instrumentation for eScience and Related Aspects*; Davoli, F.; Lawenda, M.; Meyer, N.; Pugliese, R.; Wglarz, J.; Zappatore, S., Eds.; Springer New York, 2012; 195–207. doi:10.1007/978-1-4614-0508-5_13.
- (23) Bender, C. F.; Davidson, E. R. *Phys. Rev.* **1969**, *183*, 23. doi:10.1103/PhysRev.183.23.
- (24) Huron, B.; Rancurel, P.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5745. doi:10.1063/1.1679199.
- (25) Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. *Theor. Chim. Acta* **1974**, *35*, 33. doi:10.1007/BF02394557.
- (26) Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. *Theor. Chim. Acta* **1975**, *39*, 217. doi:10.1007/BF00555301.
- (27) Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D.; Butscher, W. *Mol. Phys.* **1978**, *35*, 771. doi:10.1080/00268977800100581.
- (28) Bruna, P. J.; Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. *J. Chem. Phys. Lett.* **1980**, *72*, 278. doi:10.1016/0009-2614(80)80291-0.
- (29) Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D.; Bruna, P. J. In *Computational Theoretical Organic Chemistry*; Reidel, Dordrecht, 1981; 55.
- (30) Evangelisti, S.; Daudey, J. P.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **1983**, *75*, 91. doi:10.1016/0301-0104(83)85011-3.
- (31) Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5021. doi:10.1063/1.460537.
- (32) Koch, H.; Dalgaard, E. *J. Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 193. doi:10.1016/0009-2614(93)87129-Q.
- (33) Epstein, P. S. *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 695. doi:10.1103/PhysRev.28.695.
- (34) Nesbet, R. K. *Proc. Roy. Soc.* **1955**, *A230*, 312. doi:10.1098/rspa.1955.0134.
- (35) Möller, C.; Plesseti, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618. doi:10.1103/PhysRev.46.618.
- (36) Hammond, B. L.; Lester, W. A., Jr.; Reynolds, P. J. In *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*; World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry, XXX; Singapore, 1994; Vol. 1.
- (37) Towler, M. D. *Quantum Monte Carlo, or, how to solve the many-particle Schrödinger equation accurately whilst retaining favourable scaling with system size*; Wiley, 2011.
- (38) Caffarel, M. *Quantum Monte Carlo Methods in Chemistry*; In *Encyclopedia of Applied and Computational Mathematics*; Springer, 2012.
- (39) Matsen, F. A. *Adv. Quantum Chem.* **1964**, *59*. doi:10.1016/S0065-3276(08)60375-5.
- (40) Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T. *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*; Cambridge University Press, 1992.
- (41) Brown, M. D.; Trail, J. R.; Lopez Rios, P.; Needs, R. J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *126*, 224110. doi:10.1063/1.2743972.
- (42) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007. doi:10.1063/1.456153.
- (43) Chakravorty, S. J.; Gwaltney, S. R.; Davidson, E. R.; Parpia, F. A.; Froese Fischer, C. *Phys. Rev. A* **1993**, *47*, 3649. doi:10.1103/PhysRevA.47.3649.
- (44) Booth, G. H.; Alavi, A. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 174104. doi:10.1063/1.3407895.
- (45) Gdanitz, R. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9795. doi:10.1063/1.477649.
- (46) Caffarel, M.; Clavier, P.; Mijoule, C.; Andzelm, J.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 990. doi:10.1063/1.456123.
- (47) Ceperley, D. M. *J. Stat. Phys.* **1991**, *63*, 1237. doi:10.1007/BF01030009.

6.5 Fixed-Node Diffusion Monte Carlo potential energy curve of the fluorine molecule F₂ using selected configuration interaction trial wavefunctions

Fixed-Node Diffusion Monte Carlo potential energy curve of the fluorine molecule F_2 using selected configuration interaction trial wavefunctions

Emmanuel Giner, Anthony Scemama, and Michel Caffarel
Lab. Chimie et Physique Quantiques, CNRS-Université de Toulouse, France.

The potential energy curve of the F_2 molecule is calculated with Fixed-Node Diffusion Monte Carlo (FN-DMC) using Configuration Interaction (CI)-type trial wavefunctions. To keep the number of determinants reasonable (the first and second derivatives of the trial wavefunction need to be calculated at each step of FN-DMC), the CI expansion is restricted to those determinants that contribute the most to the total energy. The selection of the determinants is made using the so-called CIPSI approach (Configuration Interaction using a Perturbative Selection made Iteratively). Quite remarkably, the nodes of CIPSI wavefunctions are found to be systematically improved when increasing the number of selected determinants. To reduce the non-parallelism error of the potential energy curve a scheme based on the use of a R -dependent number of determinants is introduced. Numerical results show that improved FN-DMC energy curves for the F_2 molecule are obtained when employing CIPSI trial wavefunctions. Using the Dunning's cc-pVDZ basis set the FN-DMC energy curve is of a quality similar to that obtained with FCI/cc-pVQZ. A key advantage of using selected CI in FN-DMC is the possibility of improving nodes in a systematic and automatic way without resorting to a preliminary multi-parameter stochastic optimization of the trial wavefunction performed at the Variational Monte Carlo level as usually done in FN-DMC.

I. INTRODUCTION

Fixed-Node Diffusion Monte Carlo (FN-DMC) and its diverse variants[1, 2] are considered as accurate approaches for evaluating ground-state properties of molecules. Although it is certainly true for total energies, such a statement can be questioned when considering the (very) small energy differences involved in quantitative chemistry (atomization energies, energy variations along a chemical reaction path, forces viewed as infinitesimal energy differences, excitation energies, etc.), particularly for large systems. Although several sources of error make FN-DMC simulations non-exact, only the fixed-node error should be considered as truly fundamental, that is, conditioning the practical limitations of the method. Other errors include the statistical error due to a finite number N_{MC} of Monte Carlo steps, the time-step error resulting from the use of a finite time-step τ for propagating and branching walkers, and possible bias resulting either from a fluctuating finite population M of walkers or a finite projection imaginary time t when working at constant population size. However, in all cases such errors can be controlled and estimated through extrapolation techniques involving only *one single parameter* (that is, $N_{MC} \rightarrow +\infty$, $\tau \rightarrow 0$, and M or $t \rightarrow +\infty$). The error resulting from the use of a not-true random number generator should also be added to this list but numerical experience has shown that its impact is generally (much) smaller than statistical fluctuations provided a sufficiently "good" pseudo-random generator is employed.[3] In sharp contrast, the fixed-node error is much more challenging since, up to now, no simple and systematic scheme involving only a *finite* number of parameters exist for building up the exact $(3N - 1)$ -dimensional (N , number of electrons) nodal hypersurface that would suppress the fixed-node error. In FN-DMC the shape of the nodes are *implicitly* intro-

duced via the trial wavefunction Ψ_T used for propagating walkers. During the Monte Carlo simulation walkers are diffused (free Brownian motion) and moved deterministically using the drift vector, $\nabla\Psi_T/\Psi_T$. Whenever $\Psi_T = 0$ the drift diverges and walkers are pushed away from the nodal variety, thus imposing additional boundary conditions for the wavefunction (mathematically it means that the Schrödinger equation is solved stochastically with the additional condition that the solution vanishes wherever Ψ_T vanishes). Common wisdom about nodes is that the more the salient physical/chemical features of the exact wavefunction are injected into the trial wavefunction the better nodes should be. Thus, an intense activity has been developed to introduce and test various functional forms for Ψ_T taking into account important aspects of the wavefunction: Use of several more or less sophisticated forms for Jastrow-type prefactors describing local electron-electron (in particular, $r_{12} \rightarrow 0$ CUSP conditions) and electron-electron-nucleus interactions,[4] use of various multi-determinantal forms for introducing static (CASSCF-type wavefunctions)[5],[6] or static/dynamic correlation effects (Valence Bond,[7-9] multi-Jastrow[10], Configuration Interaction,[11], etc.), use of geminal forms,[12, 13] backflow terms,[14] etc. Once the trial wavefunction form has been chosen a last step consists in optimizing stochastically the many parameters of Ψ_T by minimizing the variational energy, its variance, or a combination of both.[15] Depending on the system treated, this optimization may play an important role since the mixing of various terms of different origins may destroy the initial coherence of each wavefunction component and, thus, the nodal quality (*e.g.*, re-optimization of the Kohn-Sham or Hartree-Fock molecular orbitals in presence of the Jastrow term). A convenient feature of the fixed-node approximation is the variational property, $E_0^{FN} \geq E_0$ (equality for exact nodes), allowing a quantitative crite-

rior for nodal quality.

Numerical experience for various molecular systems ranging from simple atoms and diatomics to bigger systems including hundreds of electrons has shown that fixed-node DMC total energies obtained from available trial wavefunctions are (very) accurate, the fixed-node error representing typically a small fraction of the total correlation energy (down to a few percents in the best cases). Unfortunately, such a good precision is still insufficient to lead to reliable energy differences known to represent only a tiny fraction of the total correlation energy (typically, smaller or much smaller than 1%). As a consequence, and similarly to all known *ab initio* approaches aiming at reaching chemical accuracy (including the most accurate highly-correlated wavefunction approaches) the quality of FN-DMC results for energy differences is tightly dependent on the level of error cancellation occurring when subtracting total energy components calculated separately (here, compensation of fixed-node errors). Solving this problem is a major challenge faced by present FN-DMC approaches and motivates the search for better trial wavefunctions with better nodes and/or better procedures for optimizing and/or building accurate nodal hypersurfaces.

In this work, we present our first FN-DMC study of a full potential energy curve using our very recently proposed trial wavefunction[16] based on a perturbatively selected configuration interaction expansion (the so-called CIPSI algorithm[17, 18]). Our first application to the ground-state energy of the oxygen atom using the truncated determinantal expansion generated by CIPSI has led to the lowest fixed-node energy so far (to the best of our knowledge) for this atom [99.4(1)% of the correlation energy recovered]. Applications to bigger systems are presently under way and appear to systematically lead to better nodes.[19, 20] An important feature of these applications is that the determinantal expansion built during the deterministic CIPSI selection process is used as it comes, no re-optimization of determinantal weights and molecular orbitals is performed. It is a particularly attractive feature since the usual many-parameter stochastic optimization step is thus avoided and to define a simple and automatic procedure (based on a purely deterministic algorithm) for optimizing nodes of arbitrary molecular systems is much simplified. The aim of the present study is to investigate on the case of the F_2 molecule how the good results obtained on single-point calculations generalize or not when calculating potential energy curves. The various aspects conditioning the method: choice of the basis set, dependence on the number of determinants kept in the CI expansion, and coherence of the fixed-node error as a function of the internuclear distance (reducing the non-parallelism error) are investigated.

The contents of this paper is as follows. In Section II a few words about the Fixed-Node Diffusion Monte Carlo method employed here are given. In Section III, the CIPSI algorithm used for building the selected config-

uration interaction expansion is presented. In Section IV CIPSI and FN-DMC results for the F_2 ground-state potential energy curve and the corresponding spectroscopic quantities are presented in detail. The role played by the number of determinants selected and the coherence of the fixed-node error as a function of the internuclear distance are investigated. Finally, the main ideas and results of this work are summarized in Sec. V.

II. THE FIXED-NODE DIFFUSION MONTE CARLO

In this work the Fixed-Node Diffusion Monte Carlo (FN-DMC) method -the standard quantum Monte Carlo electronic-structure approach for molecules- is employed. For a detailed presentation of its theoretical and practical aspects, the reader is referred to the literature, *e.g* [1, 21, 22]. Here, we just recall that the central quantity of such approaches is the trial wavefunction Ψ_T determining both the magnitude of the fixed-node error through its approximate nodes as discussed in the introduction and the quality of the statistical convergence (good trial wavefunctions = small statistical fluctuations). In the present case let us remark that the molecule is sufficiently small and the trial wavefunction sufficiently good to obtain statistical errors much smaller than fixed-node ones. Thus, in practice, we will only be concerned with the problem of reducing as much as possible the fixed-node bias. The computational cost of FN-DMC is almost entirely determined by the evaluation at each Monte Carlo step of the value of Ψ_T and its first (drift vector) and second derivatives (Laplacian needed for the local energy). In view of the very large number of MC steps usually required (typically at least millions and often much more) to be able of computing such quantities very rapidly is essential.

In the present work, as presented in detail in the following section the trial wave function will be obtained from a truncated configuration interaction expansion, that is, a finite sum of determinants. Typically, the size of the expansion considered will range from a few thousands up to a few hundred thousands of determinants. As a consequence, some care is required when computing such expansions to keep the computational cost reasonable. The calculation of the Laplacian of the wave function and the drift term involves the computation of the inverse of the Slater matrices corresponding to each determinant. At first glance, the CPU cost is expected to be proportional to the number of determinants N_{dets} involved in the expansion of the trial wavefunction. Actually, it is not true since in the spin-free formalism used in QMC (Ref. [23] and also [1, 21, 22]) each Slater determinant expressed in terms of spin-orbitals decomposes into a product of two determinants, each of them corresponding to a given occupation of a set of *purely spatial* molecular orbitals. In practice, only two inverse Slater matrices (one of each spin) are computed with an $\mathcal{O}(N^3)$ algorithm. All the

other matrices are built using $\mathcal{O}(N^2)$ Sherman-Morrison updates.[24] Therefore, the computational cost scales as $\mathcal{O}(N_\alpha^2 \times \sqrt{N_{\text{dets}}})$ where N_α is the number of α electrons and N_{dets} is the number of determinants (products of α and β determinants).

III. PERTURBATIVELY SELECTED CONFIGURATION INTERACTION

In multi-determinantal expansions the ground-state wavefunction $|\Psi_0\rangle$ is written as a linear combination of Slater determinants $\{|D_i\rangle\}$, each determinant corresponding to a given occupation by the N_α and N_β electrons of $N = N_\alpha + N_\beta$ electrons among a set of M spin-orbitals $\{\phi_1, \dots, \phi_M\}$ (restricted case). When no symmetries are considered the maximum number of such determinants is $\binom{M}{N_\alpha} \binom{M}{N_\beta}$, a number that grows factorially with M and N . The best representation of the exact wavefunction in the entire determinantal basis is the Full Configuration Interaction (FCI) wavefunction written as

$$|\Psi_0\rangle = \sum_i c_i |D_i\rangle \quad (1)$$

where c_i are the ground-state coefficients obtained by diagonalizing the Hamiltonian matrix, $H_{ij} = \langle D_i | H | D_j \rangle$, within the orthonormalized set, $\langle D_i | D_j \rangle = \delta_{ij}$, of determinants $|D_i\rangle$.

As well known, the main problem with FCI is the exponential increase of the wavefunction, leading to unfeasible calculations except for small systems. However, an important feature of FCI expansion is that a vast majority of determinants have negligible coefficients due to their unphysical meaning and, in practice, only a tiny fraction of the FCI space is expected to be important.

To avoid handling the prohibitive size of the expansion one may try to select determinants by order of excitations with respect to the Hartree-Fock (HF) reference determinant, *e.g.* by taking all single and double excitations (CISD), triple and quadruple (CISDTQ) etc. but, here also, we are faced with the problem of handling a formidable number of determinants. For example, in the case of a CISD calculation the expansion size is about $(N_\alpha + N_\beta)^2 n_{\text{virt}}^2$ where n_{virt} is the number of virtual orbitals (unoccupied orbitals in the HF determinant), while for CISDTQ this size is of order $(N_\alpha + N_\beta)^4 n_{\text{virt}}^4$. However, in both cases we are still managing unnecessarily a great number of determinants having a negligible weight in the expansion.

A natural idea to make such CI wavefunction much more compact (in practice, a most important property for DMC calculations) is to select among the FCI expansion only those determinants that contribute in a non-negligible way to the total energy. Such an idea and similar ones have been developed by several groups during the last decades (see, among others [17, 18, 25–31]). Here, we shall employ an approach close to that introduced by Huron *et al.*[17] and Evangelisti *et al.*[18]

Referred to as the CIPSI method (Configuration Interaction using a Perturbative Selection done Iteratively) it is based on a selection process constructed by using a perturbative estimate of the energy contribution of each determinant to a reference wave function built iteratively. More details can be found in [17, 18]. Starting from this idea we have implemented a CIPSI-like algorithm to build compact trial wave functions to be used in FN-DMC calculations.

In its simplest form, the multi-determinant wavefunction is iteratively built as follows:

- Step 0: Start from a given determinant (*e.g.* the Hartree-Fock determinant) or set of determinants, thus defining an initial reference subspace: $S_0 = \{|D_0\rangle, \dots\}$. Diagonalize H within S_0 and get the ground-state energy $E_0^{(0)}$ and eigenvector:

$$|\Psi_0^{(0)}\rangle = \sum_{i \in S_0} c_i^{(0)} |D_i\rangle \quad (2)$$

Here and in what follows, the superscript on various quantities is used to indicate the iteration number.

Then, do iteratively ($n = 0, \dots$):

- Step 1: Collect all *different* determinants $|D_{i_c}\rangle$ connected by H to $|\Psi_0^{(n)}\rangle$, namely

$$\langle \Psi_0^{(n)} | H | D_{i_c} \rangle \neq 0 \quad (3)$$

- Step 2: Compute the second-order change to the total energy resulting from each connected determinant:

$$\delta e(|D_{i_c}\rangle) = - \frac{\langle \Psi_0^{(n)} | H | D_{i_c} \rangle^2}{\langle D_{i_c} | H | D_{i_c} \rangle - E_0^{(n)}} \quad (4)$$

- Step 3: Add the determinant $|D_{i_c^*}\rangle$ associated with the largest $|\delta e|$ to the reference subspace:

$$S_n \rightarrow S_{n+1} = S_n \cup \{|D_{i_c^*}\rangle\}$$

- Step 4: Diagonalize H within S_{n+1} to get:

$$|\Psi_0^{(n+1)}\rangle = \sum_{i \in S_{n+1}} c_i^{(n+1)} |D_i\rangle \quad \text{with} \quad E_0^{(n+1)} \quad (5)$$

- Go to step 1 or stop if the target size N_{dets} for the reference subspace has been reached.

Let us denote $|\Psi_0\rangle$ the wavefunction issued from the previous selection process and E_0 its variational energy. In all what follows, $|\Psi_0\rangle$ will be referred to as the CIPSI reference wavefunction and E_0 the variational CIPSI energy. Having constructed a zero-th order wavefunction,

an improved estimate of the FCI energy can be obtained by adding to the variational energy the second-order correction, E_{PT2}

$$E_{\text{PT2}} = - \sum_{i \in M} \frac{\langle \Psi_0 | H | D_i \rangle^2}{\langle D_i | H | D_i \rangle - E_0}. \quad (6)$$

where M denotes the set of all determinants not belonging to the reference space and connected to the reference wavefunction $|\Psi_0\rangle$ by the Hamiltonian H (single and double excitations). Finally, the total energy obtained is given by

$$E_0(\text{CIPSI}) = E_0 + E_{\text{PT2}}. \quad (7)$$

In this work, this latter energy will be referred to as the full CIPSI energy.

At this point a number of remarks are in order:

i.) Although the selection scheme is presented here for computing the ground-state eigenvector only, no special difficulties arise when generalizing the scheme to a finite number of states (see, *e.g.*[18])

ii.) The decomposition of the Hamiltonian H underlying the perturbative second-order expression introduced in step 2 is given by

$$H = H_0 + \langle D_{i_c} | H | D_{i_c} \rangle | D_{i_c} \rangle \langle D_{i_c} |$$

where H_0 is the restriction of H to the reference subspace. This decomposition known as the Epstein-Nesbet partition[32, 33] is not unique, other possible choices are the Møller-Plesset partition[34] or the barycentric one,[17] see discussion in [18].

iii.) Instead of calculating the energetic change perturbatively, expression (4), it can be preferable to employ the non-perturbative expression resulting from the diagonalization of H into the two-dimensional basis consisting of the vectors $|\Psi_0^{(n)}\rangle$ and $|D_{i_c}\rangle$. Simple algebra shows that the energetic change is given by

$$\delta e(|D_{i_c}\rangle) = \frac{1}{2} [\langle D_{i_c} | H | D_{i_c} \rangle - E_0(N_{\text{dets}})] \times \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4 \langle \Psi_0^{(n)} | H | D_{i_c} \rangle^2}{[\langle D_{i_c} | H | D_{i_c} \rangle - E_0(N_{\text{dets}})]^2}} \right] \quad (8)$$

In the limit of small transition matrix elements, $\langle \Psi_0^{(n)} | H | D_{i_c} \rangle$, both expressions (4) and (9) coincide. In what follows the non-perturbative formula will be used.

iv.) In step 3 a unique determinant is added at each iteration. Adding a few of them simultaneously is also possible, a feature particularly desirable when quasi-degenerate low-lying determinants are showing up. In the applications to follow this possibility has

been systematically used by keeping at each iteration all determinants associated with an energetic change whose absolute value is greater than a given threshold.

v.) The implementation of this algorithm can be performed using limited amount of central memory. On the other hand, the CPU time required is essentially proportional to $N_{\text{dets}} n_{\text{occ}}^2 n_{\text{virt}}^2$ where n_{occ} and n_{virt} are the number of occupied and virtual molecular orbitals, respectively.

IV. APPLICATION TO THE F₂ MOLECULE

In this section calculations of the potential energy curve of the F₂ molecule both at the deterministic CIPSI and stochastic Fixed-Node DMC levels are presented. In subsection (IV A) we first present and discuss the results obtained with CIPSI. The dependence of the variational and full CIPSI energy curves on the number of selected determinants and on the basis set (Dunning's cc-pVDZ, cc-pVTZ, and aug-cc-pVTZ) is analyzed. Following the standard implementation of CIPSI, the number of determinants selected is kept constant along the potential energy curve; this approach is referred to as "CIPSI at constant number of determinants". In subsection (IV B) FN-DMC results using CIPSI reference functions as trial wavefunctions are presented. To quantify the overall quality of the energy curves obtained either by CIPSI or FN-DMC we introduce in subsection (IV C) the definition used here for the non-parallelism error measuring the degree of non-parallelism between the computed and exact curves. Results for CIPSI and FN-DMC curves are given. To decrease the non-parallelism error without increasing the basis set size and, thus, the number of determinants that would make DMC calculations not feasible in practice, we propose a strategy based on the use of CIPSI reference functions with a variable number of determinants along the energy curve. For each geometry, the CIPSI selection process is stopped for a number of determinants leading to a given value of E_{PT2} , Eq.(6) common to all nuclear distances; this approach presented in subsection (IV D) is referred to as "CIPSI at constant E_{PT2} ". FN-DMC results obtained with such trial wavefunctions are presented in subsection (IV E). Finally, a graphical summary of the potential energy curves obtained here at various levels of approximation is presented in subsection (IV F).

A. CIPSI at constant number of determinants

In figure 1 variational CIPSI energy curves for increasing numbers of selected determinants are presented. The curves have been drawn from the energy values calculated at 27 interatomic distances. Interpolation between points is made using standard cubic splines. The number of de-

terminants is kept constant along the potential energy curve. The atomic basis set used is the Dunning cc-pVDZ (VDZ) basis set.[35] For all basis sets considered in this work, CIPSI calculations are done with the molecular orbitals obtained from a minimal Complete-Active-Space Self-Consistent-Field (CASSCF) calculation (two electrons in two orbitals); no re-optimization of the molecular orbitals is performed. In addition, the core electrons are kept frozen. The curves of Fig. 1 are obtained by stopping the CIPSI iterative process for a number of determinants $N_{\text{dets}} = 5 \cdot 10^2, 10^3, 5 \cdot 10^3, 10^4, 5 \cdot 10^4, 7.5 \cdot 10^4,$ and 10^5 . At the scale of the figure the 500- and 1000-determinant energy curves are not yet converged to the full CI. In both cases a fictitious dissociation barrier at intermediate internuclear distances is observed. This artefact associated with the lack of convergence of the multi-determinantal expansion disappears for larger numbers of determinants. A convergence of the whole curve at the kcal/mol level is reached for a number of determinants between $5 \cdot 10^4$ and $7.5 \cdot 10^4$. Using the cc-pVDZ basis set (24 atomic orbitals) the size of the FCI space is about 10^{12} determinants (1s orbitals frozen and no symmetry taken into account). The rapid convergence of variational CIPSI energy curves for such a large size illustrates the benefit of considering selected CI instead of more conventional CI schemes based on the use of full subspaces corresponding to multi-excitations of increasing order (all single-, all single- and double-, etc.) whose sizes become rapidly too large. Here, a CISD calculation (all single- and double- excitations) leads to a subspace size of about $2 \cdot 10^4$, while all SDTQ excitations (CIS-DTQ) generate about 10^9 determinants.

Figure 2 shows the full CIPSI energy curves obtained by adding to each variational energy the second-order perturbation energy correction, Eq.(6). The improvement of the convergence in the number of determinants is striking. At about $5 \cdot 10^3$ determinants the convergence of the whole energy curve is reached with chemical accuracy (~ 1 kcal/mol). At 10^5 determinants, the full CIPSI curve is expected to be an accurate estimate of the exact nonrelativistic full valence CI-VDZ potential energy curve. To quantify this latter aspect we report in Table I our CIPSI energies together with the values of Bytautas *et al.* [36] calculated with the Correlation Energy Extrapolation by Intrinsic Scaling (CEEIS) approach. The CEEIS energies are believed to coincide with the exact FCI values with an accuracy of about 0.3 mEh. At the experimental equilibrium distance we also report the total energies obtained by Cleland *et al.* using *i*-FCIQMC[37]. The 13 internuclear distances of Table I are those considered by Bytautas *et al.*. At the VDZ level the differences between CIPSI and CEEIS values are very small. Around the equilibrium energy the maximum error between them is about 0.2 mEh and is slightly larger at larger distances with a maximum of about 0.4 mEh. At the equilibrium distance both CIPSI and CEEIS values almost coincide with the *i*-FCIQMC results.

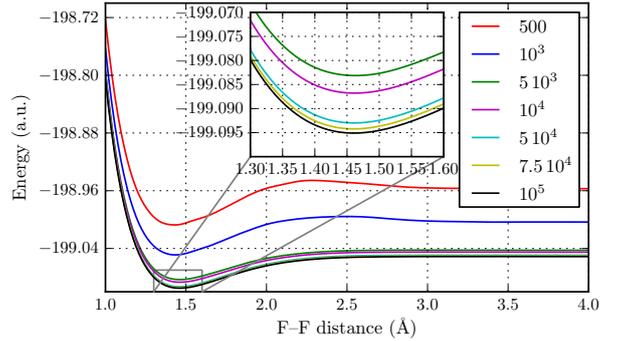


FIG. 1. cc-pVDZ basis set. Convergence of the variational CIPSI energy as a function of the number of selected determinants. Inset = blow up of the equilibrium region.

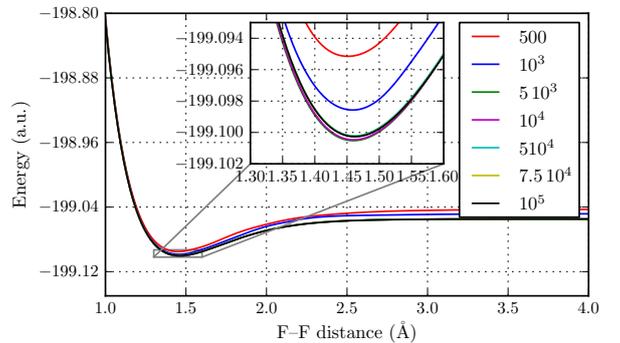


FIG. 2. cc-pVDZ basis set. Convergence of the full CIPSI energy as a function of the number of selected determinants. Inset = blow up of the equilibrium region.

Figures 3, 4, 5, and 6 present the results obtained with the greater cc-pVTZ (VTZ) and aug-cc-pVTZ (AVTZ) basis sets. The numbers of atomic orbitals are now 60 and 92, respectively. The sizes of the Full CI space are much increased, about 10^{20} and 10^{23} for the cc-pVTZ and aug-cc-pVTZ basis sets, respectively. As expected, the greater the Hilbert space is, the slower the convergence of the energy curves is. At the variational level, the convergence at the chemical level with VTZ, Fig.3, is attained for a number of determinants of about 10^5 . With AVTZ, Fig. 5, this level of convergence is not reached even with 10^5 determinants. As for the VDZ basis set, the convergence is greatly enhanced when the second-order perturbative correction is added up. The full CIPSI-VTZ energy curve is converged with a maximum error of about 1. kcal/mol for about $2 \cdot 10^4$ determinants, Fig.4. As seen from Table I the errors with respect to the accurate values of Ref. [36] are small. Around the equilibrium distance the error is of order 1. mEh and about two times larger in the long-distance regime. The convergence of the full CIPSI with the largest AVTZ basis set is still satisfactory and is obtained here at the

kcal/mol level with a number of determinants greater than $4 \cdot 10^4$ determinants. Once again, we emphasize that obtaining such good quality FCI curves with a number of determinants representing only a tiny fraction of the whole Hilbert space is particularly remarkable (fractions of about 10^{-7} , 10^{-15} , and 10^{-18} for the VDZ, VTZ, and AVTZ basis sets, respectively).

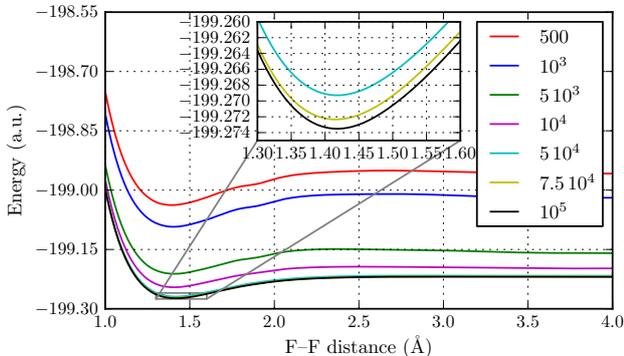


FIG. 3. cc-pVTZ basis set. Convergence of the variational CIPSI energy as a function of the number of determinants in the reference wave function. Inset = blow up of the equilibrium region.

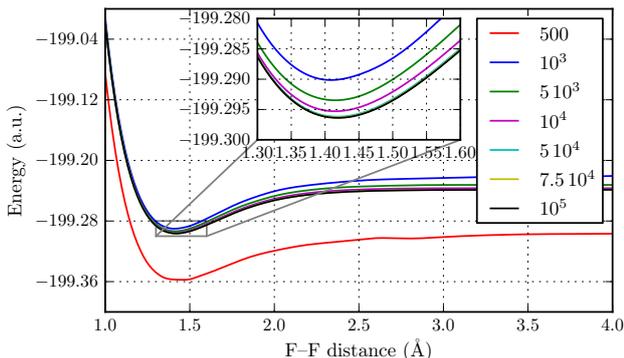


FIG. 4. cc-pVTZ basis set. Convergence of the full CIPSI energy as a function of the number of determinants. Inset = blow up of the equilibrium region.

In figure 7 a comparison of the CIPSI energy curves with those obtained by more standard approaches using the VDZ basis set is presented. The CASSCF(2,2) potential energy curve is plotted in the upper part of the figure. Due to the absence of dynamical correlation contributions, CASSCF values are much too high in energy. However, as it should be the energy curve displays a correct dissociation behavior, the large-distance energy converging to the sum of HF energies of the two fluorine atoms. Note that the Hartree-Fock curve is not given here since at this level of approximation the F_2 molecule is not even bound. The Coupled-Cluster curve (green line) using single and double excitations gives much more satisfactory

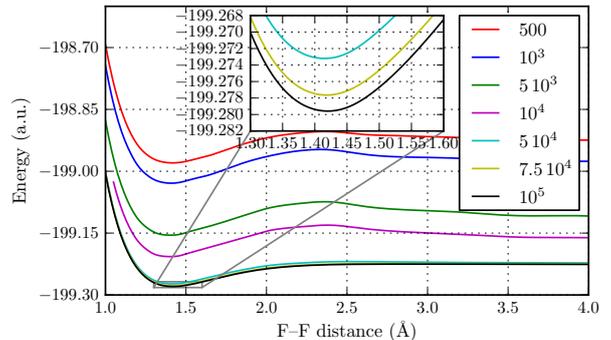


FIG. 5. aug-cc-pVTZ basis set. Convergence of the variational CIPSI energy as a function of the number of determinants. Inset = blow up of the equilibrium region.

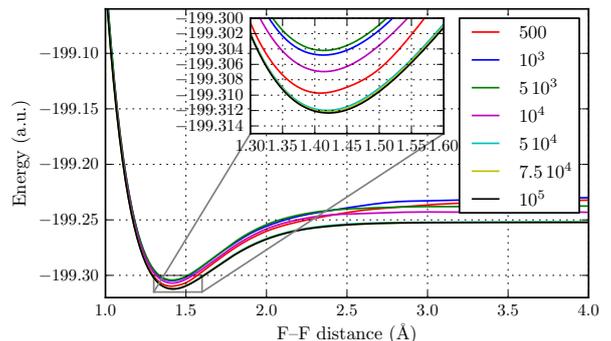


FIG. 6. aug-cc-pVTZ basis set. Convergence of the full CIPSI energy as a function of the number of determinants. Inset = blow up of the equilibrium region.

results. In the equilibrium geometry region, CCSD energies are close to CIPSI results but still slightly higher. However, at large separations the CCSD curve dissociates with a large error of about 0.5 a.u. with respect to the FCI-VDZ atomic energies. This latter atomic limit is drawn on the figure as a horizontal line. As seen the variational CIPSI energy curve almost dissociates toward the exact value (error of about 0.013 a.u. at $R = 4\text{Å}$ a small but discernible quantity on the figure) while the full CIPSI energy curve is in full agreement with the FCI atomic limit (indistinguishable on the figure).

To get a more quantitative view of the dependence of the CIPSI potential energy curves on the number of determinants selected, we report the results obtained for the three basic spectroscopic quantities: The equilibrium distance, R_{eq} , the dissociation energy D_0 , and the second derivative k at R_{eq} (curvature), a quantity directly related to the harmonic frequency. Data for the VDZ, VTZ, and AVTZ basis sets are given in Table II. In this work, an accurate approximation of the exact non-relativistic, infinite nuclear masses, potential energy curve of the fluorine molecule has been built from data given in Refs.[38, 39]. From $R = 1.14\text{Å}$ to $R = 2.4\text{Å}$

R in Å	CIPSI-VDZ	CEEIS-VDZ ^b	<i>i</i> -FCIQMC-VDZ ^c	CIPSI-VTZ	CEEIS-VTZ ^b	<i>i</i> -FCIQMC-VTZ ^c	CIPSI-AVTZ
1.14	-199.007 16	-199.007 18	-	-199.212 7	-199.213 4	-	-199.228 3
1.20	-199.048 02	-199.048 11	-	-199.252 2	-199.253 0	-	-199.267 9
1.30	-199.084 94	-199.085 10	-	-199.286 3	-199.287 0	-	-199.302 1
1.36	-199.095 18	-199.095 17	-	-199.294 2	-199.295 0	-	-199.310 2
1.41193 ^a	-199.099 28	-199.099 20	-199.099 41(9)	-199.296 5	-199.297 2	-199.297 7(1)	-199.312 3
1.50	-199.099 77	-199.099 81	-	-199.293 5	-199.294 4	-	-199.309 5
1.60	-199.095 08	-199.095 10	-	-199.285 2	-199.286 1	-	-199.301 2
1.80	-199.080 90	-199.080 90	-	-199.266 2	-199.267 6	-	-199.281 8
2.00	-199.069 07	-199.068 82	-	-199.252 7	-199.254 3	-	-199.267 4
2.20	-199.061 84	-199.061 65	-	-199.245 3	-199.247 1	-	-199.259 4
2.40	-199.058 06	-199.058 23	-	-199.241 7	-199.243 6	-	-199.255 6
2.80	-199.055 52	-199.055 77	-	-199.239 3	-199.241 2	-	-199.252 3
8.00	-199.055 06	-199.055 45	-	-199.238 4	-199.240 8	-	-199.250 0
Atomic limit F+F							
	VDZ			VTZ			AVTZ
CIPSI, this work	-199.055 53			-199.241 1			-199.255 9
<i>i</i> -FCIQMC	-199.055 44(8) ^c			-199.241 0(2) ^c			-

TABLE I. Total nonrelativistic ground-state energies calculated using CIPSI (core electrons frozen). Basis sets= cc-pVDZ, cc-pVTZ, and aug-cc-pVTZ. For VDZ and VTZ results are compared with the values of Bytautas *et al.* [36] and those of Cleland *et al.* [37] at the experimental distance. Energy in hartree.

^a Expt. equilibrium distance

^b Ref. [36]

^c Ref. [37]

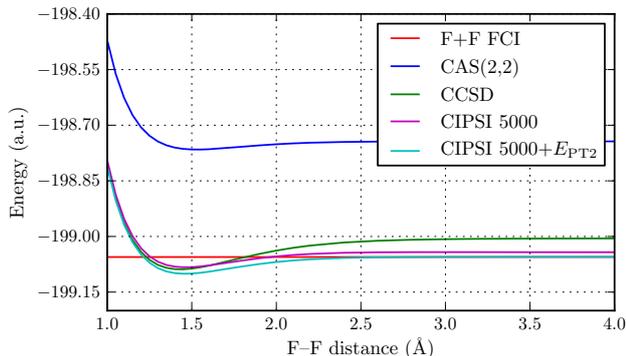


FIG. 7. cc-pVDZ basis set. Comparison of CIPSI results with CASSCF (upper part) and CCSD. The exact FCI (F+F) dissociation limit is given.

total energies are reconstructed from the non-relativistic contributions of Table IV in [38], while for the long-range regime, from $R = 2.8\text{Å}$ to 8Å , the data used are taken from Table V of [39]. The (F+F) dissociation limit is calculated using the atomic value of Davidson *et al.* in [40]. Note that the maximum error in the total energy curve resulting from these data is expected to be much smaller than the millihartree, a precision sufficient for our needs. To get the spectroscopic quantities, an accurate fit of

the energies calculated at 26 interatomic distances via a 10-parameter generalized Morse potential representation has been performed. In the case of the VDZ basis set we also report an accurate estimate of the VDZ dissociation energy obtained from the *i*-FCIQMC energy calculation of Cleland *et al.*[37]. The value of 45.00(11) a.u reported in the table is a distance-corrected value that we have obtained by adding to the value of 43.87(11) a.u from Ref.[37] calculated at the experimental equilibrium distance of $R = 1.4119\text{Å}$, the correction needed to shift to the minimum of the VDZ energy curve at $R = 1.463\text{Å}$. As expected, CASSCF values for the three spectroscopic quantities are of low quality. With the biggest AVTZ basis set, the CASSCF dissociation energy is less than one-half (28.4 mEh) of the exact value, the equilibrium distance is much too large, and the curvature too small. Using the VDZ basis set variational CIPSI results give an equilibrium distance and curvature essentially converged between 10^4 and 510^4 determinants. In contrast, the dissociation energy is still varying from 10^4 ($D_0 = 41.9$ mEh) to 10^5 determinants ($D_0 = 43.97$ mEh). At the full CIPSI level, the convergence of the dissociation energy is much better but still slightly decreasing. The value for 10^5 determinants is 45.17 mEh, to be compared with the corrected value of 45.00(11) mEh of Ref. [37]. We also report the spectroscopic quantities obtained from the CEEIS data. The agreement with our own data is excellent, thus confirming that at the VDZ level (see, Table

I) the results obtained with CIPSI are of a quasi-FCI quality. Upon increasing the basis to the larger cc-pVTZ and aug-cc-pVTZ basis sets, the spectroscopic quantities are significantly improved. The size of the Hilbert spaces greatly increasing, the convergence is slowed down. At the VTZ level, the CIPSI dissociation energy is still varying (decreasing) up to $5 \cdot 10^4$ determinants, the value obtained with the largest calculation being $D_0 = 57.6$ mEh. Compared to the VDZ value of 44.1 mEh this value is much improved (exact value of 62.35 mEh). As it should be, the equilibrium distance is reduced and the curvature increased as a result of the deepening of the well. The comparison with CEEIS data is also very good, except for the dissociation energy which we found about 1.mEh larger with CIPSI (57.6 and 56.7). This difference clearly results from the increase as a function the distance of the CIPSI error with respect to the quasi-FCI (CEEIS) results: At $R=1.41193$ the error is 0.7 mH and 2.4 mH at $R=8$. At the AVTZ level the CIPSI dissociation energy for 10^5 determinants is found to be 60.0 mEh. However, because of the increase of the CIPSI error with distance just discussed in the AVTZ case, this value must be taken with lot of caution and is very likely overestimated by one or two millihartrees. This is confirmed by the fact that using the CEEIS data of Bytautas *et al.*, [38] with the larger VQZ basis set the dissociation energy (expected to be larger than with AVTZ) is 59.8 mEh.

At this point it would be desirable to increase further the basis set by considering higher cardinal numbers (QZ, 5Z, etc.). However, our purpose being to avoid to handle exponentially increasing Hilbert spaces, we shall now turn our attention to FN-DMC methods.

B. FN-DMC with CIPSI at constant number of determinants

We present all-electron FN-DMC calculations of the potential energy curve using CIPSI reference wavefunctions as trial wavefunctions. All FN-DMC simulations presented in this section have been performed by running first a CIPSI calculation at constant number of determinants and, then, using as trial wavefunction the CIPSI reference wave function *as it is*. We emphasize that no preliminary multi-parameter stochastic optimization of the trial wavefunction has been performed, the CASSCF molecular orbitals are kept unchanged for all distances and calculations, the determinantal coefficients are those issued from CIPSI, and no Jastrow prefactor has been employed (we just impose the electron-nucleus cusp conditions at very short distances). In this way all calculations may be performed in a fully automatic way: i) Choose a target number of determinants and of Monte Carlo steps, ii) run CIPSI, and then iii) run FN-DMC.

The convergence of the FN-DMC energy curve as a function of the number of determinants for the cc-pVDZ basis set is presented in figure 8. For the sake of comparison, the DMC curve obtained from CAS(2,2) nodes is

also reported. Total energies have been calculated for interatomic distances of 1.35, 1.40, 1.428, 1.45, 1.50, 1.55, 1.60, 2.10, 2.40, and 4.00 Å. The statistical error on FN-DMC/CIPSI energies using 1 000 and 5 000 determinants is typically 0.002 a.u. For 10 000 determinants a slighter larger value of about 0.003 a.u is obtained. To better estimate the dissociation energy (see, below) the energy values at the distances of 1.428 and 4. have been computed using more statistics (Monte Carlo runs ten times longer). Quite remarkably, FN-DMC/CIPSI energies are found to systematically decrease for all interatomic distances as the number of selected determinants is increased. Said differently, the nodes of the CIPSI wavefunctions are systematically improved upon iterations (reduction of the fixed-node error). A similar property has been observed for the oxygen atom[16] and, also, for bigger atoms and molecules.[19, 20] To understand the origin of this remarkable mathematical property is not simple. However, a heuristic argument can be given as follows. When the total energy is lowered (the criterion used during the CIPSI selection process) the wavefunction is dominantly improved in the neighborhood of its maxima (regions contributing the most to the energy). In particular, the localization of such maxima is expected to be improved. Now, the positions of the maxima and zeroes of a wavefunction being intimately correlated (as any solution of a wave-like equation), we can also expect an improved localization of the nodes. As seen on the figure the convergence of the FN-DMC energy curve is approximately reached for $5 \cdot 10^3$ determinants, a result coherent with the convergence of the variational CIPSI energy curve at roughly the same number of determinants, Fig.1. Note that handling a few thousands of determinants in FN-DMC (the trial wavefunction and its derivatives are to be computed at each Monte Carlo step) is still feasible in practice.

In Table III the FN-DMC spectroscopic quantities (R_{eq} , D_0 , k) obtained with CAS(2,2) and CIPSI/VDZ nodes for increasing numbers of determinants are presented. The values and error bars have been obtained by fitting a set of 20 energy curves using a 10-parameter generalized Morse potential representation. Each of these curves is obtained from different realizations of the statistical noise. For D_0 we also give the value obtained by directly computing the difference ΔE between total FN-DMC energies at the equilibrium geometry and at the large-distance value of $R=4$ Å. Spectroscopic quantities are essentially converged within error bars for $5 \cdot 10^3$ determinants. However, due to the magnitude of statistical fluctuations, to extract accurate values of the equilibrium distances and curvatures is impossible. Using CIPSI nodes, typical values are $R_{eq}=1.43(3)$ and $k=1.0(4)$. Error bars are clearly too large to allow any detailed analysis. In contrast, the situation is more satisfactory for the dissociation energy. Coherent values with small enough statistical errors are obtained either from the statistical fit of the energy curves or the direct calculation of the energy gap. Using 10^4 determinants the

VDZ basis set								
	CASSCF	CIPSI: Variational ^a /Full ^b					CEEIS ^c	<i>i</i> -FCIQMC ^d
N_{dets}	2	$5 \cdot 10^3$	10^4	$5 \cdot 10^4$	$7.5 \cdot 10^4$	10^5		
R_{eq}	1.531	1.465/1.460	1.464/1.460	1.463/1.462	1.462/1.463	1.463/1.463	1.460	-
D_0	22.1	40.9/45.7	41.9/45.6	43.8/45.3	44.39/45.22	43.97/45.17	45.14	45.00(11)
k	0.43	0.73/0.78	0.75/0.78	0.77/0.77	0.78/0.76	0.76/0.76	0.80	-
VTZ basis set								
	CASSCF	CIPSI: Variational/Full					CEEIS	
N_{dets}	2	$5 \cdot 10^3$	10^4	$5 \cdot 10^4$	$7.5 \cdot 10^4$	10^5		
R_{eq}	1.469	1.410/1.412	1.409/1.415	1.418/1.417	1.418/1.419	1.418/1.417	1.416	
D_0	26.5	56.8/61.0	49.8/58.6	52.9/57.6	49.8/58.6	54.14/57.6	56.7	
k	0.63	1.067/1.132	1.062/1.092	1.037/1.079	1.062/1.092	1.030/1.079	1.075	
AVTZ basis set								
	CASSCF	CIPSI: Variational/Full					CEEIS	
N_{dets}	2	$5 \cdot 10^3$	10^4	$5 \cdot 10^4$	$7.5 \cdot 10^4$	10^5		
R_{eq}	1.463	1.405/1.413	1.392/1.414	1.415/1.418	1.418/1.419	1.418/1.419	-	
D_0	28.4	59.6/66.4	57.5/63.8	52.1/60.2	54./60.0	54./60.0	-	
k	0.66	1.158/1.151	1.108/1.117	1.013/1.078	1.03/1.073	1.03/1.073	-	
Infinite basis set (Exact)								
R_{eq}		1.412						
D_0		62.35 ^e						
k		1.121						

TABLE II. Spectroscopic constants from variational and full CIPSI as a function of N_{dets} and of the basis set employed. R_{eq} in Å, D_0 in millihartrees, and k in hartree/Å². Spectroscopic constants ($X = R_{eq}$, D_0 , and k) presented as X_1/X_2 where X_1 and X_2 are the values obtained from the variational and full CIPSI energy curves, respectively. For comparison, the CASSCF, exact non-relativistic, and the corrected near-FCI value of Cleland *et al.* (see, text) are also given.

^a Spectroscopic data obtained from the variational CIPSI energy curve.

^b Spectroscopic data obtained from the full CIPSI energy curve, Eq.(7)

^c [36]

^d [37]

^e Value taken from Table IV of Bytautas *et al.* [38] and corresponding to the estimated nonrelativistic full valence CI dissociation energy (no core correlation).

FN-DMC dissociation energy obtained is 55.2(12) mEh, a clear improvement with respect to the value of 41.9 mEh corresponding to the trial wavefunction (see, Table II) Finally, remark that results obtained with FN-DMC/CIPSI-VDZ are of a comparable quality to those obtained at the variational CIPSI/VDZ level (see, Table II)

To improve the quality of the results beyond FN-DMC/CIPSI-VDZ, a natural solution is to increase the size of the basis set. However, such a strategy is doomed to failure since the number of determinants necessary to build converged nodes is expected to increase too rapidly. For example, in the case of the VTZ basis set for which the variational energy was found to converge around $5 \cdot 10^4$ determinants, a similar number of determinants should be expected to get accurate enough nodes. From a computational point of view, this situation is clearly not favorable to FN-DMC. In what follows, we want to avoid to follow this path and, instead, propose an alter-

native strategy based on the improvement of the global shape of the energy curve instead of on the search for increasingly precision for total energies.

C. Quantifying the non-parallelism error

Along a potential energy curve -more generally a potential energy surface (PES)- the physical/chemical nature of the wavefunction is known to change dramatically. Thus, one of the critical issue of any electronic structure approach is its ability of treating with a similar precision the various regimes of the wavefunction (so-called “balanced” description of the PES). For chemical/physical purposes to get accurate estimates of absolute total energies is known not to be of great interest; instead, we need to accurately calculate the *variation* of the total energy (energy gradient) along a reaction path. To quantify such an aspect it is usual to introduce a quantity

	Exact	CAS-nodes	10 ³ -det nodes	5 10 ³ -det nodes	10 ⁴ -det nodes
R_{eq}	1.412	1.434(8)	1.419(15)	1.424(26)	1.428(20)
D_0	62.0 ^a	48.3(7)/ $\Delta E=48.3(10)$	59.6(13)/ $\Delta E=59.0(6)$	56.9(16)/ $\Delta E=56.5(13)$	55.2(12)/ $\Delta E=55.9(18)$
k	1.121	1.0(2)	1.6(6)	1.1(5)	1.0(4)

TABLE III. FN-DMC spectroscopic quantities computed with CAS(2,2) and CIPSI-VDZ nodes (number of determinants = 10³, 5 10³, and 10⁴). Values of (R_{eq} , D_0 , k) and error bars obtained from a statistical distribution of 20 different energy curves fitted with a generalized Morse potential. In the case of D_0 , the dissociation energy directly obtained from the energy gap is also given. Equilibrium distances in Å, dissociation energies in millihartrees, and energy curvatures in hartree/Å²

^a Value taken from Table IV of Bytautas *et al.* [38] and corresponding to the estimated non-relativistic full CI dissociation energy including the contribution of the core correlation (present in FN-DMC).

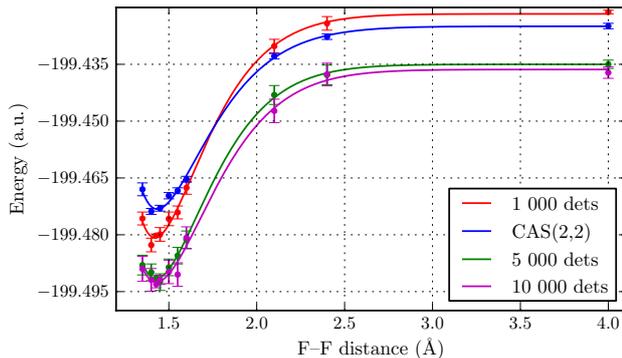


FIG. 8. FN-DMC with CIPSI-VDZ nodes. Convergence of the FN-DMC energy curve as a function of the number of determinants selected in the trial wavefunction

(the so-called non-parallelism error) measuring the degree of non-parallelism of the computed curve with the exact curve. This quantity being heuristic in nature, several definitions are possible. Here, the non-parallelism error, Δ , is defined as follows. Denoting $\{E^i\}_{i=1,N}$ a set of N approximate total energies computed with a given method for N geometries, Δ is defined as

$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [E^i - (E_{ex}^i + \bar{d})]^2}, \quad (9)$$

where E_{ex}^i are the exact energies and \bar{d} the average distance between the exact and the approximate curve

$$\bar{d} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |E^i - E_{ex}^i| \quad (10)$$

Roughly speaking, Δ can be viewed as a measure of the variations of the computed curve with respect of the exact one, once the exact curve has been shifted upward by the average distance between the two curves. As it should be, Δ vanishes when the two curves are exactly parallel and increases as a function of the difference between the overall global shape of the two PES.

Table IV reports the values obtained for Δ at the various levels of approximation discussed up to now as a

function of the number of determinants. To calibrate our data, the CASSCF-VDZ value, $\Delta = 0.02371$, is given. At the CIPSI-VDZ level, the values corresponding to the variational and full CIPSI calculations are found to converge to the value $\Delta \sim 0.011$. As discussed above, a quasi convergence to the FCI curve being obtained, this value should be considered as the non-parallelism error of the FCI-VDZ curve. As expected, using the larger VTZ basis set decreases the error. The value found for Δ is about 0.0035, a definite improvement with respect to the VDZ basis set. Calculating the energy curve with FN-DMC using CIPSI-VDZ reference function is also expected to decrease the non-parallelism error. The value obtained at this level is, $\Delta \sim 0.0028$, a value slightly smaller than the one found with the purely deterministic CIPSI-VTZ approach.

To reduce further the non-parallelism error without increasing the basis set, an approach aiming at describing in a more coherent way the different regions of the potential energy curve is proposed in the following section.

D. CIPSI at constant E_{PT2}

Stopping the iterative CIPSI process at a given number of determinants identical for all geometries does not insure a coherent description of the energy curve. To construct a wavefunction of comparable quality in each region (short interatomic distances, equilibrium region, intermediate regime, and near-dissociation limit), it is natural to consider expansions involving a variable number of determinants as a function of the interatomic distance. This point is clearly illustrated on Fig.1 where the intermediate region between $R = 2\text{Å}$ and 2.5Å is poorly described with a CIPSI-VDZ wavefunction having a small number of determinants. For 5 10² and 10³ determinants, a spurious local maximum is observed, this artefact disappearing for larger numbers of determinants. In contrast, in the equilibrium regime where the wavefunction is known to have a much less marked multi-configurational character, no qualitative change for the energy curve is observed when passing from a (very) small to a large number of determinants. Fig.2 shows that after adding the second-order correction to the variational CIPSI en-

Number of determinants	2	10^2	$5 \cdot 10^2$	10^3	$5 \cdot 10^3$	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^5
CASSCF-DZ	0.0265							
CASSCF-TZ	0.0204							
Variational CIPSI-VDZ		0.0050	0.0065	0.0080	0.0125	0.0122	0.0116	-
Full CIPSI-VDZ		0.0071	0.0087	0.0093	0.0110	0.0110	0.0112	-
Variational CIPSI-VTZ		0.0054	0.0072	0.0092	0.0108	0.0101	0.0056	0.0047
Full CIPSI-VTZ		0.0095	0.0065	0.0060	0.0039	0.0038	0.0038	0.0038
FN-DMC/CIPSI-VDZ		0.0021	0.0029	0.0020	0.0027	0.0028	-	-

TABLE IV. Non-parallelism error of the variational CASSCF curves, the variational and full CIPSI curves, and the FN-DMC curve with CIPSI-VDZ nodes.

ergy, all curves become much better-behaved and in particular no spurious maxima are observed. As already pointed out, this result shows that E_{PT2} represents most of the remaining difference between the variational CIPSI and FCI energies. It thus motivates us to consider the magnitude of E_{PT2} as an indicator for evaluating the difference between the CIPSI multi-determinantal wavefunction and the FCI solution. The new strategy is then as follows: At a given geometry the CIPSI iterative process is stopped when a target value for the second-order contribution is reached and not when a fixed number of determinants is obtained. The target value is chosen identical along the PES and the FCI limit is recovered when this value is decreased down to zero. When E_{PT2} represents a good estimate of the difference between the variational CIPSI and FCI energies, the variational CIPSI curve obtained with the variable number of determinants is expected to be almost parallel to the unknown FCI one. Of course, when higher-order corrections E_{PTN} ($N > 2$) are present, some deviation from the FCI curve is expected. Remark that some work with a similar idea has been done previously by Persico *et al.*[41]. The difference with the present work is that the norm of some approximate first-order perturbed wavefunction was considered instead. We believe that using directly an energetic criterion is more natural in this context.

To illustrate how using a constant number of determinants along the potential energy curve can induce distortion in the quality of the reference function, we present in Fig. 9 the second-order perturbative correction calculated from the CIPSI-VDZ reference wavefunction including 10^3 determinants as a function of the interatomic distance. In the intermediate region where the bond is about to be broken (around 2.2 Å) the perturbative correction is bigger than for any other geometries and more determinants are needed to produce a wavefunction of similar quality.

In figure 10 the number of determinants needed along the energy curve to impose a constant value of E_{PT2} of -0.05 hartree is plotted. It is approximately the value obtained when considering a fixed number of 10^3 determinants, see Fig.9. As it should be a non-constant value of the number of determinants is observed with a maximum in the intermediate region.

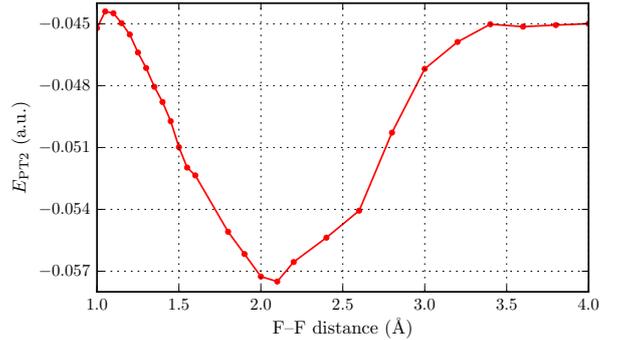


FIG. 9. E_{PT2} as a function of the interatomic distance for CIPSI-VDZ wavefunctions with 10^3 determinants. Basis set=cc-pVDZ

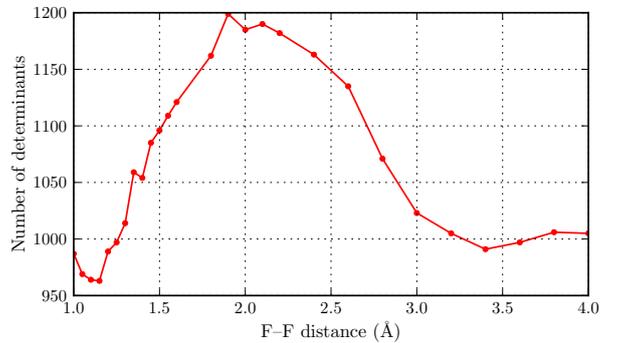


FIG. 10. Number of determinants required to impose a value of E_{PT2} of -0.05 hartree as a function of the interatomic distance. Basis set=cc-pVDZ

The potential energy curves obtained using this scheme are presented in Fig.11 for a value of E_{PT2} of -0.05 hartree. The variational CIPSI energy curve obtained with a variable number of determinants (upper curve), the full CIPSI curve obtained by adding the constant perturbative contribution of -0.05, and the FCI one accurately approximated by the 10^3 -determinant curve presented in Fig.2 are plotted. Remarkably, the FCI and full CIPSI curves are almost identical. It means

that higher-order perturbative contributions beyond the second-order are small. Their largest contributions lie in the equilibrium region but do not exceed 0.005 a.u. Imposing a constant E_{PT2} thus leads to a full CIPSI curve close to the FCI one and then to a variational CIPSI energy curve almost parallel to the FCI one. Note also that the spurious maximum observed when using a constant small number of determinants is no longer present.

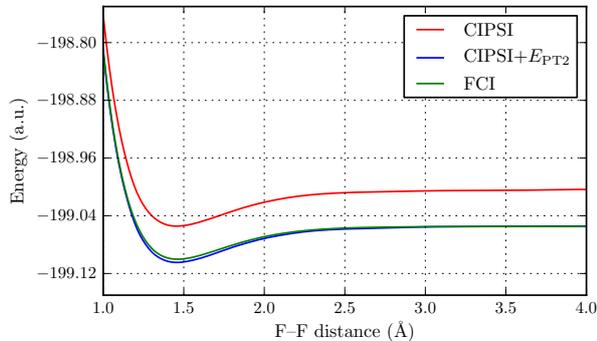


FIG. 11. Potential energy curves obtained by imposing a constant value E_{PT2} of -0.05 hartree.

Figure 12 presents the full CIPSI curves obtained with $E_{PT2} = -0.2, -0.1, -0.05, -0.02$, and -0.01 (atomic units). As seen on this figure, the various curves, except for the largest value of E_{PT2} of -0.2 , almost coincide with the FCI curve at the scale of the figure.

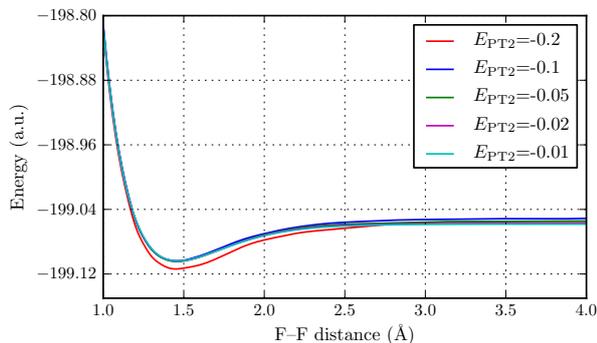


FIG. 12. Convergence of the full CIPSI energy curve for various values of constant E_{PT2} .

In table VI, the convergence of the dissociation energy, equilibrium distance, second-derivative, and non-parallelism error for the variational and full CIPSI energy curves as a function of E_{PT2} is reported. A first remark is that the spectroscopic values obtained from the variational and the full CIPSI curves at constant E_{PT2} are almost identical (in contrast with CIPSI at constant number of determinants, see Table II). Of course, it is expected since the difference between the variational and full CIPSI energies is imposed to be constant. Note that the (very) small differences observed are because imposing a strict constant value of E_{PT2} is not possible due

to the integer character of the number of determinants. A second remark is that the convergence of the spectroscopic quantities as a function of the number of determinants (for each E_{PT2} an estimate of the average number of determinants along the energy curve is given in parentheses) is more rapid than when using CIPSI with a constant number of determinants, thus illustrating the efficiency of the constant E_{PT2} CIPSI approach.

E. FN-DMC with CIPSI at constant E_{PT2}

FN-DMC energy curves obtained from CIPSI-VDZ reference wavefunctions at constant E_{PT2} are presented in Fig.13. Corresponding spectroscopic values and non-parallelism errors are reported in Table VI. To compare with, FN-DMC values using a constant number of 10^4 determinants are also given (taken from Table III). FN-DMC spectroscopic quantities using trial wavefunctions at constant E_{PT2} systematically improve when decreasing E_{PT2} from -0.2 a.u. to -0.05 a.u. For this latter value, results are much improved with respect to FN-DMC values at constant number of determinants: The error in the dissociation energy is greatly reduced from 6.7 to 2.2 mEh, the equilibrium distance and curvature are found of comparable quality and, the non-parallelism error is significantly reduced to 0.0018, the best value obtained in this work. However, for the smaller value $E_{PT2} = -0.02$ results deteriorate and become close to those obtained with FN-DMC with a fixed number of determinants. This result is of course expected since in the limit of a vanishing value for the second-order energy correction, the CIPSI algorithm at constant E_{PT2} reduces to the standard one.

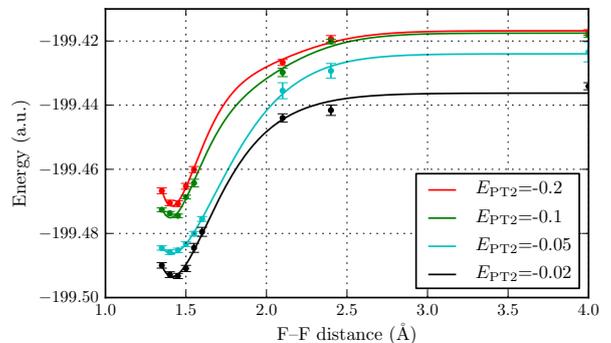


FIG. 13. FN-DMC energy curves for several values of E_{PT2} (VDZ basis set)

In Fig.14 the FN-DMC dissociation energies obtained for the different values of E_{PT2} are plotted. Two regimes are clearly observed. For $E_{PT2} = -0.2$ a.u., -0.1 a.u., and -0.05 a.u., the dissociation energy increases almost linearly as a function of the second-order correction (see, dashed line of the figure). Quite remarkably, when extrapolating the results (via a simple quadratic extrapolation) to vanishing E_{PT2} , a dissociation energy close to the exact

CIPSI: Variational/full				
E_{PT2} (a.u.)	R_{eq}	D_0	k	Δ
-0.2 ($\sim 1.6 \cdot 10^2$ dets)	1.458/1.458	57.5/57.3	0.82/0.83	0.009/0.009
-0.1 ($\sim 5 \cdot 10^2$ dets)	1.450/1.451	50.0/51.0	0.83/0.82	0.009/0.009
-0.05 ($\sim 1.1 \cdot 10^3$ dets)	1.455/1.454	49.2/48.6	0.81/0.82	0.010/0.010
-0.02 ($\sim 3.5 \cdot 10^3$ dets)	1.459/1.459	44.6/45.5	0.78/0.78	0.011/0.011
-0.01 ($\sim 2 \cdot 10^4$ dets)	1.460/1.460	44.0/43.9	0.78/0.78	0.011/0.011
-0.008 ($\sim 3.5 \cdot 10^4$ dets)	1.461/1.461	43.8/43.7	0.77/0.77	0.011/0.011
CIPSI 10^5 dets ^a	1.463/1.463	43.97/45.17	0.76/0.76	0.011/0.011
<i>i</i> -FCIQMC		45.00(11)		
Exact NR	1.412	62.35	1.121	0.

TABLE V. Basis set =cc-pVDZ. Convergence of the spectroscopic quantities and non-parallelism error with CIPSI at constant E_{PT2} as function of E_{PT2} . For each E_{PT2} , results obtained from the variational and full CIPSI energy curves are given. Equilibrium distance in Å, dissociation energy in millihartree, and curvature in hartree/Å².

^a See Table II

E_{PT2} (a.u.)	R_{eq}	D_0	k	Δ
-0.2 ($\sim 1.6 \cdot 10^2$ dets)	1.442	50.1(4)	0.839	0.0045
-0.1 ($\sim 5 \cdot 10^2$ dets)	1.433	56.7(5)	1.190	0.0031
-0.05 ($\sim 1.1 \cdot 10^3$ dets)	1.431	59.7(6)	1.131	0.0018
-0.02 ($\sim 3.5 \cdot 10^3$ dets)	1.429	56.0(13)	1.125	0.0028
10^4 nodes	1.428	55.3	1.117	0.0030
Exact	1.412	62.0	1.121	0.

TABLE VI. Basis set=cc-pVDZ. FN-DMC spectroscopic values and non-parallelism errors using CIPSI-VDZ trial wavefunctions at constant E_{PT2} . Equilibrium distance in Å, dissociation energy in millihartree, and curvature in hartree/Å².

value of 62.0 mEh is obtained. In the second regime corresponding to small values of E_{PT2} the curve reaches a maximum somewhere between -0.02 a.u. and -0.05 a.u. and, then, decreases down to a value at $E_{PT2} = 0$ close to the FN-DMC result obtained above with the quasi-FCI trial wavefunction (55.3 mEh). The existence of these two regimes is particularly striking and is interpreted here as follows. In the first regime corresponding to large values of E_{PT2} , the determinants entering first the CIPSI expansion are those having a large coefficient in the exact wavefunction expansion. These determinants are typically associated with the multi-reference character of the system (static correlation contributions). In the second regime, many more determinants of much smaller weights enter the expansion. Their role is to build up dynamical correlation effects or, equivalently, to better describe the small-distance details of the electron-electron interaction. Determinants contributing to the first regime are expected to be weakly dependent on such small-distance details and, thus, on the quality of the basis set. This could be the reason why in the large- E_{PT2} regime the dissociation energy extrapolates to the exact value inde-

pendent on the basis set. In sharp contrast, at smaller E_{PT2} the numerous determinants with small weights that enter in the expansion to describe the local details of the wavefunction are much more basis-set dependent. Thus, in this regime the behavior of the curve is expected to be strongly dependent on the specific basis set employed.

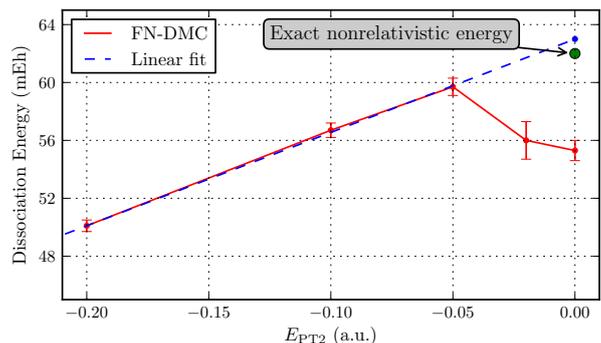


FIG. 14. FN-DMC/VDZ dissociation energies obtained for different values of E_{PT2}

F. Graphical summary: F_2 curves at various levels of approximation

In figure 15 the main results of this work are summarized by showing on the same graph the various energy curves obtained. For the sake of clarity, each energy curve has been shifted down by the constant leading to a dissociation toward the exact (infinite basis) nonrelativistic atomic limit. All curves are located between the poor-quality CASSCF curve (upper curve) and the estimated exact nonrelativistic fixed nucleus curve (lowest solid line). For the sake of clarity, energy curves obtained with deterministic calculations are represented by

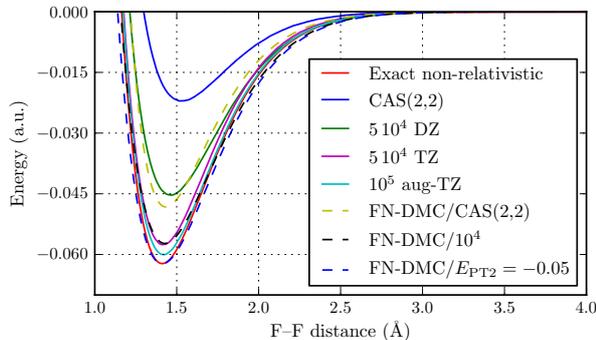


FIG. 15. F_2 potential energy curves using the various approaches presented in this work. Comparison with the estimated exact nonrelativistic curve. Each energy curve has been shifted down to impose at large distance the exact atomic limit.

solid lines, while dashed lines are used for FN-DMC energy curves. CIPSI energy curves using the VDZ, VTZ, and AVTZ basis sets are represented by the three curves (solid lines) between the two extreme CASSCF and exact curves. As discussed above, these curves are almost converged in number of determinants and may be considered as a good approximation of the full CI limit in each case. Increasing the basis set has a clear important impact on the quality of the results. With the largest aug-VTZ basis set, the energy curve obtained is the best one, except for the FN-DMC curve obtained with a CIPSI-constant E_{PT2} trial wavefunction which is the most accurate energy curve calculate in this work. With the larger QZ basis set results continues to improve (not done here, our objective being not to increase indefinitely the basis set). The corresponding energy curve at a quasi FCI level is given in [36] and is found to be of a similar quality the our best FN-DMC-DZ curve. The three FN-DMC curves are represented using a dashed line. By increasing order of quality, they correspond to using i.) the CASSCF nodes ii) the CIPSI/VDZ nodes, and iii) the CIPSI/VDZ nodes at constant E_{PT2} . Using CASSCF nodes the FN-DMC energy curve is much improved with respect to the variational curve obtained with the CASSCF wavefunction. Roughly speaking it is of quality of the quasi-FCI curve obtained with the VDZ basis set. Now, taking CIPSI-VDZ nodes DMC results are improved to a quality typical of a FCI-VTZ calculation. Only when considering a nodal construction based on a variable number of determinants in a CIPSI-VDZ framework, DMC results surpass the quality of a FCI-AVTZ calculations. Let us emphasize that the preceding conclusions are essentially based on an overall quality as measured by the non-parallelism error. When having a closer look at the overall shape of the curves it is clear that the improvement for the two best curves are not uniform. When comparing the two best calculations, the near FCI-AVTZ and DMC/VDZ constant E_{PT2} curves, it is clear that the latest is much better near the equilib-

rium geometry. However, in the intermediate region, it is no longer true and the FCI calculation performs better thanks to its large number of determinants. The latter remark illustrates the fact that there is still some for improving the evolution of the nodes in this intermediate region.

V. SUMMARY

In this work we have investigated the quality of the F_2 potential energy curves calculated with Fixed-Node DMC using FCI-type expansions as trial wavefunctions. Multi-determinantal CI wavefunctions have been constructed with the CIPSI method that selects iteratively the determinants contributing the most to the wavefunction, as determined by first-order perturbation theory. A major advantage of CIPSI is to keep limited the expansion size since only those multiple-particle excitations that contribute the most in each sector of excitations (single, double, triple etc.) are considered. Quantitatively, to obtain CIPSI energy curves converged to FCI with an accuracy of the millihartree for the three basis sets used here (Dunning's cc-pVDZ, cc-pVTZ, and aug-cc-pVTZ) requires a number of determinants of at most several tens of thousands (see, Figures 1,2,3,4,5, and 6). It is remarkable that such convergence is possible with a number of determinants representing only a tiny fraction of the whole Hilbert space: About 10^{-7} , 10^{-15} , and 10^{-18} for the VDZ, VTZ, and AVTZ basis sets, respectively. In practice, having compact wavefunctions is essential for DMC since the trial wavefunction and its derivatives need to be computed at each Monte Carlo step (potentially, billions of such steps may be performed).

The Fixed-Node Diffusion Monte Carlo calculations have been performed using CIPSI wavefunctions directly as they come from the output of the CI program. No Jastrow factor has been employed (apart from the exact electron-nucleus cusp condition imposed at very small distances) and no stochastic many-parameter optimization of the trial wavefunction in a preliminary VMC calculation has been performed. From a practical point of view, we emphasize that it is an important aspect since it greatly facilitates the implementation of fully automated QMC codes. This is certainly an important prerequisite to allow large-scale diffusion of stochastic approaches beyond the limited community of QMC experts. Remarkably, in all cases considered the fixed-node error is found to systematically decrease when increasing the number of selected determinants (see, Fig.8). The control of the fixed-node error is thus made simpler: When the convergence of the FN curve as a function of the number of determinants is approximately reached, a nodal structure not too far from the best one attainable within the given atomic basis set can be expected. However, having in mind to treat large molecular systems, it is not realistic to rely on the systematic increase of the basis set to

improve nodal structures. We have thus proposed an alternative strategy based on the construction of coherent nodes along the PES instead of very accurate nodes independently for each geometry. For a not too large basis set, it makes a major difference since the multi-reference character of the wavefunction known to change considerably along the PES is much better taken into account and the overall quality of the energy curves is improved (smaller non-parallelism errors). The main idea is to avoid using a common number of selected determinants at each geometry leading to an unbalanced description of the PES but, instead, to consider determinantal expansions having a geometry-dependent length. In practice, it is implemented by stopping the CIPSI selection process once the second-order estimate of the energy correction between the variational CIPSI and

FCI energies has reached some target value, independent on the geometry. Using such trial wavefunctions, we have verified that improved FN-DMC energy curves are obtained, thus confirming that the nodal structure is better described along the PES. However, more work is needed to investigate how such results generalize to more complex molecular systems.

Acknowledgments. We would like to acknowledge interesting discussions with Nathalie Guihery and Jean-Paul Malrieu (Toulouse). AS and MC thank the Agence Nationale pour la Recherche (ANR) for support through Grant No ANR 2011 BS08 004 01. This work has been made through generous computational support from CALMIP (Toulouse) under the allocation 2013-0510, and GENCI under the allocation x2014081738.

-
- [1] B. L. Hammond, W.A. Lester Jr., and P.J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, volume 1 of *Lecture and Course Notes in Chemistry*. World Scientific, Singapore, 1994. World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry Vol.1.
- [2] W.M.C. Foulkes, L. Litas, R.G. Needs, and G. Rajagopal. *Rev. Mod. Phys.*, 73:33, 2001.
- [3] P. L’Ecuyer. *Math. of Comput.*, 68:261, 1999.
- [4] K.E. Schmidt and J.W. Moskowitz. *J. Chem. Phys.*, 93:4172, 1990.
- [5] H.J. Flad, M. Caffarel, and A. Savin. *Quantum Monte Carlo calculations with multi-reference trial wave functions*. Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods. World Scientific Publishing, 1997.
- [6] C. Filippi and C.J. Umrigar. *J. Chem. Phys.*, 105:213, 1996.
- [7] B. Braïda, J. Toulouse, M. Caffarel, and C. J. Umrigar. *J. Chem. Phys.*, 134:0184108, 2011.
- [8] A. G. Anderson and W.A. Goddard III. *J. Chem. Phys.*, 132:164110, 2010.
- [9] F. Fracchia, C. Filippi, and C. Amovilli. *J. Chem. Theory Comput.*, 8:1943, 2012.
- [10] T. Bouabça, B. Braïda, and M. Caffarel. *J. Chem. Phys.*, 133:044111, 2010.
- [11] A. Monari, A. Scemama, and M. Caffarel. Large-scale quantum monte carlo electronic structure calculations on the egee grid. In Franco Davoli, Marcin Lawenda, Norbert Meyer, Roberto Pugliese, Jan Wglarz, and Sandro Zappatore, editors, *Remote Instrumentation for eScience and Related Aspects*, pages 195–207. Springer New York, 2012. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-0508-5_13.
- [12] M. Bajdich, L. Mitáš, G. Drobný, and L.K. Wagner. *Phys. Rev. Lett.*, 96:240402, 2006.
- [13] M. Casula, C. Attaccalite, and S. Sorella. *J. Chem. Phys.*, 121:7110, 2004.
- [14] P. Lopez Rios, A. Ma, N.D. Drummond, M.D. Towler, and R.J. Needs. *Phys. Rev. E*, 74:066701, 2006.
- [15] C.J. Umrigar, J. Toulouse, C. Filippi, S. Sorella, and R.G. Hennig. *Phys. Rev. Lett.*, 98:110201, 2007.
- [16] E. Giner, A. Scemama, and M. Caffarel. *Can. J. Chem.*, 91:879, 2013.
- [17] B. Huron, P. Rancurel, and J.P. Malrieu. *J. Chem. Phys.*, 58:5745, 1973.
- [18] S. Evangelisti, J.P. Daudey, and J.P. Malrieu. *Chem. Phys.*, 75:91, 1983.
- [19] T. Applencourt, E. Giner, A. Scemama, and M. Caffarel. Accurate non-relativistic ground-state energies for 3d transition metal atoms with fn-dmc. *preprint*, 2014.
- [20] A. Scemama, E. Giner, M. Caffarel, C. Hureau, and P. Faller. Petascale quantum monte carlo for metal-free and copper-containing peptides: Critical role of the fixed-node approximation. *preprint*, 2014.
- [21] M.D. Towler. *Quantum Monte Carlo, or, how to solve the many-particle Schrödinger equation accurately whilst retaining favourable scaling with system size*. Wiley, 2011.
- [22] M. Caffarel. *Quantum Monte Carlo Methods in Chemistry*. Encyclopedia of Applied and Computational Mathematics. Springer, 2012.
- [23] F.A. Matsen. *Adv. Quantum Chem.*, page 59, 1964.
- [24] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling. *Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1992.
- [25] C. F. Bender and E. R. Davidson. *Phys. Rev.*, 183:23, 1969.
- [26] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff. *Theor. Chim. Acta*, 35:33, 1974.
- [27] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff. *Theor. Chim. Acta*, 39:217, 1975.
- [28] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, and W. Butscher. *Mol. Phys.*, 35:771, 1978.
- [29] P. J. Bruna, D. S. Peyerimhoff, and R. J. Buenker. *Chem. Phys. Lett.*, 72:278, 1980.
- [30] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, and P. J. Bruna. *Computational Theoretical Organic Chemistry*. Reidel, Dordrecht, 1981.
- [31] R. J. Harrison. *J. Chem. Phys.*, 94:5021, 1991.
- [32] P.S. Epstein. *Phys. Rev.*, 28:695, 1926.
- [33] R.K. Nesbet. *Proc. Roy. Soc.*, A230:312, 1955.
- [34] C. Møller and M.S. Plesset. *Phys. Rev.*, 46:618, 1934.
- [35] T.H. Dunning. *J. Chem. Phys.*, 90:1007, 1989.
- [36] L. Bytautas, T. Nagata, M.S. Gordon, and K. Ruedenberg. *J. Chem. Phys.*, 127:164317, 2007.
- [37] D. Cleland, G.H. Booth, C. Overy, and A. Alavi. *J. Chem. Theory Comput.*, 8:4138, 2012.

- [38] L. Bytautas, N. Matsunaga, T. Nagata, M. S. Gordon, and K. Ruedenberg. *J. Chem. Phys.*, 127:204301, 2007.
- [39] L. Bytautas and K. Ruedenberg. *J. Chem. Phys.*, 130:204101, 2009.
- [40] E.R. Davidson, S.A. Hagstrom, S.J. Chakravorty, V. Meiser Umar, and C. Froese Fischer. *Phys. Rev. A*, 47:3649, 1993.
- [41] C. Angeli and M. Persico. *Theor. Chem. Acc.*, 98:117, 1997.

6.6 Accurate nonrelativistic ground-state energies of 3d transition metal atoms

Accurate nonrelativistic ground-state energies of $3d$ transition metal atoms

A. Scemama, T. Applencourt, E. Giner, and M. Caffarel¹

Lab. Chimie et Physique Quantiques, CNRS-Université de Toulouse, France.

We present accurate nonrelativistic ground-state energies of the transition metal atoms of the $3d$ series calculated with Fixed-Node Diffusion Monte Carlo (FN-DMC). Selected multi-determinantal expansions obtained with the CIPSI method (Configuration Interaction using a Perturbative Selection made Iteratively) and including the most prominent determinants of the full CI expansion are used as trial wavefunctions. Using a maximum of a few tens of thousands determinants, fixed-node errors on total DMC energies are found to be greatly reduced for some atoms with respect to those obtained with Hartree-Fock nodes. The FN-DMC/(CIPSI nodes) ground-state energies presented here are, to the best of our knowledge, the most accurate values reported so far. Thanks to the variational property of FN-DMC total energies, the results also provide lower bounds for the absolute value of all-electron correlation energies, $|E_c|$.

Keywords: Quantum Monte Carlo (QMC), Fixed-Node Diffusion Monte Carlo (FN-DMC), Configuration Interaction using a Perturbative Selection made Iteratively (CIPSI), Fixed-Node Approximation, Atomic Ground-state Energies, $3d$ Transition Metal atoms

I. INTRODUCTION

An accurate knowledge of nonrelativistic ground-state energies of atoms is known to be of great interest for computational chemistry. Atomic total energies are indeed routinely used to calibrate theoretical studies in electronic structure theory. For example, let us cite the search for more accurate exchange-correlation energy functionals in Density Functional Theory (DFT), the calibration of various approximations in wavefunction-based approaches (finite basis set effects, truncation at a given order in multi-particle excitations, etc.), the study of the fixed-node approximation in quantum Monte Carlo (QMC), the definition of alternative/exotic electronic approaches, etc. Furthermore, by combining experimental results and accurate nonrelativistic values, some valuable information about relativistic effects can also be obtained.

Here, accurate nonrelativistic all-electron ground-state energies for the metal atoms of the $3d$ series (from Sc to Zn) are reported. Calculations are performed using the Fixed-Node Diffusion Monte Carlo (FN-DMC) approach, a quantum Monte Carlo (QMC) method known to be particularly powerful for computing ground-state energies.^{1,2} An overwhelming number of works have been devoted to the calculation of accurate atomic ground-state energies using various highly-correlated approaches; here, we shall only restrict ourselves to briefly summarize the typical accuracies presently achievable. For small atoms (say, less than 10 electrons, that is, from H to Ne for neutral atoms) very accurate values with errors smaller than 10^{-4} – 10^{-5} a.u. (or much smaller for the lightest atoms) can be obtained. For heavier atoms up to Ar (18 electrons), the accuracy reduces to the millihartree level (\sim chemical accuracy). For even bigger atoms (say, more than 20 electrons) to obtain a precision close the millihartree is problematic and only a small number of results have been published. Regarding quantum Monte Carlo studies using FN-DMC or a closely related QMC variant, most of the works have been concerned with atoms from

Li to Ne; for the most recent ones, see *e.g.* [3–6]. For heavier atoms, most calculations have been performed using pseudo-potentials to remove core electrons (see *e.g.* [7],[8], and [9]). At the all-electron level, very little has been done. We can essentially cite the FN-DMC calculations by Ma *et al.*¹⁰ for the Ar, Kr, and Xe atoms, calculations for the Cu atom and its cation,^{11,12} and two studies by Buendia and collaborators for $3d$ transition metal atoms.^{4,6}

It is fair to say that FN-DMC is presently the most accurate method for computing total ground state energies for large enough electronic systems. Potentially, diffusion Monte Carlo allows an exact stochastic solution of the Schrödinger equation. Several sources of error make in practice FN-DMC simulations non-exact. However, most of the errors are not of fundamental nature and can be easily kept under control (mainly, the statistical, finite time-step, and population control errors). In contrast, the fixed-node error resulting from the use of trial wavefunctions with approximate nodes is much more problematic since, up to now, no simple and systematic scheme to control this error has been devised. Note that the fixed-node approximation is variational, $E_{FN} \geq E_0$, a convenient property to get upper and lower bounds for total energies and absolute values of correlation energies, respectively [in contrast, *e.g.*, with the non-variational character of the commonly used CCSD(T) or Møller-Plesset approaches].

To decrease the fixed-node error, the common strategy is to use trial wavefunctions of the best possible quality and to resort to (large-scale) optimization techniques to get the best parameters entering the trial wavefunction (usually, via minimization of the total energy and/or its variance). A great variety of functional forms have been introduced for the wavefunction (see, *e.g.* [12–22]), and different optimization techniques designed to be efficient in a Monte Carlo context have been developed (*e.g.* [23]). In this work, accurate nodes are built by employing a new class of trial wavefunctions very recently introduced in the context of QMC simulations.²⁴ The wavefunction is

expressed as a truncated Configuration Interaction (CI) expansion containing up to a few tens of thousands of determinants. The expansion is built thanks to the CIPSI method (Configuration Interaction using a Perturbative Selection made Iteratively). The key point with CIPSI is the possibility of extracting the most prominent determinants of the FCI expansion. Very recent applications on several systems have shown that accurate nodes can be obtained.^{24,25} Furthermore, it has been observed that the quality of nodes appears to systematically improve when the number of determinants is increased. This property is remarkable since it allows a simple control of the fixed-node error. Finally, an important practical property of CIPSI is that trial wavefunctions are generated in an automated way through the deterministic selection and diagonalization steps and the initial many-parameter stochastic optimization usually performed in QMC is avoided here.

The FN-DMC/(CIPSI nodes) total ground-state energies of metal atoms of the $3d$ series obtained here are compared to the very recent results of Buendia *et al.*⁶ An important and systematic improvement is obtained (lower total fixed-node energies). To the best of our knowledge, the data presented here are the best ones reported so far. Thanks to the variational property of FN-DMC total energies, the results also provide lower bounds for the absolute value of all-electron correlation energies, $|E_c|$.

II. METHODS AND COMPUTATIONAL DETAILS

A. Configuration Interaction using a Perturbative Selection made Iteratively (CIPSI)

The CIPSI method, and similar approaches closely related, have been introduced and developed a long time ago by a number of authors (see, *e.g.*, [26–34]). In a few words, the approach consists in building the multi-determinantal expansion *iteratively* by selecting at each step one determinant (or a group of determinants) according to a perturbative criterion. A determinant D_i (or a group of determinants) is added to the current wavefunction if its (their) energetic contribution(s) calculated by second-order perturbation theory is (are) sufficiently large. In this way, the wavefunction is built hierarchically, the most important determinants of the FCI solution entering first in the expansion. Such a construction must be contrasted with standard approaches (CIS, CISD, etc.) where the contributions at a given order are calculated by considering all possible particle-excitations with respect to some reference wavefunction (usually, the Hartree-Fock (HF) solution). The CIPSI multi-determinantal expansion is thus much more compact than standard expansions, an important practical point for FN-DMC where the trial wavefunction and its derivatives must be computed a very large number of times during the simulations. Let us now briefly summarize the algorithm. More details can be found in Ref.

[24] and in the original works cited above.

In multi-determinantal expansions the ground-state wavefunction $|\Psi_0\rangle$ is written as a linear combination of Slater determinants $\{|D_i\rangle\}$, each determinant corresponding to a given occupation by the N_α and N_β electrons of $N = N_\alpha + N_\beta$ electrons among a set of M spin-orbitals $\{\phi_1, \dots, \phi_M\}$ (restricted case). The best representation of the exact wavefunction in the entire determinantal basis is the Full Configuration Interaction (FCI) wavefunction written as

$$|\Psi_0\rangle = \sum_i c_i |D_i\rangle \quad (1)$$

where c_i are the ground-state coefficients obtained by diagonalizing the Hamiltonian matrix, $H_{ij} = \langle D_i | H | D_j \rangle$, within the orthonormalized set, $\langle D_i | D_j \rangle = \delta_{ij}$, of determinants $|D_i\rangle$.

In its simplest form, the multi-determinant wavefunction is iteratively built as follows. Let us call $|\Psi_0^{(n)}\rangle = \sum_{i \in S_n} c_i^{(n)} |D_i\rangle$ the current wavefunction at iteration n where S_n is the set of selected determinants at iteration n . Typically, at the initial step $n = 0$ a mono-determinantal HF-type or a short CAS-SCF-type wavefunction is used. The first step consists in collecting all *different* determinants $|D_{i_c}\rangle$ connected by H to $|\Psi_0^{(n)}\rangle$, that is $\langle \Psi_0^{(n)} | H | D_{i_c} \rangle \neq 0$. Then, the second-order correction to the total energy resulting from each connected determinant is computed

$$\delta e(|D_{i_c}\rangle) = - \frac{\langle \Psi_0^{(n)} | H | D_{i_c} \rangle^2}{\langle D_{i_c} | H | D_{i_c} \rangle - E_0^{(n)}} \quad (2)$$

and the determinant (or group of determinants) $|D_{i_c^*}\rangle$ associated with the largest $|\delta e|$ (or greater than a given threshold) is (are) added to the reference subspace:

$$S_n \rightarrow S_{n+1} = S_n \cup \{|D_{i_c^*}\rangle\}$$

Finally, the Hamiltonian matrix is then diagonalized within S_{n+1} to obtain the new wavefunction at iteration $n + 1$ and the process is iterated until a target size N_{dets} for the reference subspace is reached. The CIPSI wavefunction issued from this selection process is the trial wavefunction used here for FN-DMC.

B. Fixed-Node Diffusion Monte Carlo (FN-DMC)

For a detailed presentation of the theoretical and practical aspects of FN-DMC, the reader is referred to the literature, *e.g.* [35–37]. Here, let us just emphasize that the central quantity of such approaches is the trial wavefunction Ψ_T determining both the magnitude of the fixed-node error through its approximate nodes and the quality of the statistical convergence (good trial wavefunctions

imply small statistical fluctuations). The computational cost of FN-DMC is almost entirely determined by the evaluation at each Monte Carlo step of the value of Ψ_T and its first (drift vector) and second derivatives (Laplacian needed for the local energy). In view of the very large number of MC steps usually required (typically at least billions and often much more) it is essential to be able of computing such quantities very rapidly. In the present work, the typical size of the expansion considered is a few tens of thousands of determinants. Some care is thus required when computing such expansions to keep the computational cost reasonable. The various aspects regarding this problem are presented in Ref. [38].

C. Computational Details

The atomic basis sets used for the calculations were the Slater-type orbitals of Bunge³⁹ supplemented with four additional $4f$ and three $5g$ functions (a total of 112 atomic basis functions). All the CIPSI calculations were performed using Hartree-Fock molecular orbitals using the code developed in our group (quantum package), and all the FN-DMC calculations were performed using QMC=Chem.⁴⁰

For each atom, the CIPSI calculation was stopped when more than 10^6 determinants were selected in the variational wave function. This wave function was then truncated such that the least significant determinants contributing to 0.5% of the norm of the wave function were discarded: 10^4 – $5 \cdot 10^4$ determinants were kept. This wave function was used *without any modification* as the trial wave function for the FN-DMC calculations (no Jastrow factor was used).

For the FN-DMC calculations, we have employed the algorithm described in ref [41] allowing us to use a small constant number of walkers. A block consisted in 30 walkers performing 5000 steps with a time step of 10^{-5} a.u., a value chosen such that the time-step error was smaller than the statistical error. Long enough simulations have been performed to make the statistical error negligible with respect to the fixed-node one: depending on the atom, a number of blocks between $7 \cdot 10^4$ and $1.5 \cdot 10^5$ were calculated ($\sim 10^{10}$ MC steps).

III. RESULTS

In table I the variational energy, the number of determinants in the CIPSI expansion, and an estimate of the percentage of the total correlation energy (CE) recovered for each trial wavefunction Ψ_T used in FN-DMC are given. The CE's reported are calculated from the recommended values given recently by McCarthy and Thakkar (denoted as McCT in what follows).⁴² In sharp contrast with the present work, these values have not been computed directly from a unique (very) accurate energy calculation but have been obtained indirectly by combin-

ing Møller-Plesset (MP2) correlation energies extrapolated at the complete-basis-set (CBS) limit and CCSD(T) calculations using Dunning's basis sets of various sizes. Note that the percentage of correlation energy already retrieved at the CIPSI variational level is around 60%, a relatively important amount according to the standards of post-HF wavefunction theories for such systems. In table II the Fixed-Node DMC total energies obtained using standard Hartree-Fock nodes and newly proposed CIPSI nodes are reported. For the sake of comparison, we also give the very recent results of Buendia *et al.*⁶ that were up to now the lowest variational total energies reported for these atoms. In their study the trial wavefunctions employed are written as the product of a nodeless correlation factor and a so-called model function obtained within the parametrized Optimized Effective Potential (OEP) approximation. The model function determining the nodal structure is written as a linear combination of a few Configuration State Functions (CSFs), mainly to take into account $4s - 4p$ near-degeneracy effects. For the Cr and Cu atoms with a singly occupied $4s$ shell the model function is represented by a single CSF, while for the other atoms $4s^2 3d^n$ and $4p^2 3d^n$ configurations are mixed. For each type of nodes used, an estimate of the percentage of the correlation energy is also reported. The percentages retrieved by all FN-DMC calculations presented are important and range between 89 and 94%. A first observation is that energies resulting from HF and OEP nodes are of comparable quality, while CIPSI nodes may lead to significantly lower fixed-node energies. The gain in energy with the new nodes is found to decrease almost uniformly with Z . For the lightest elements (Sc, V and Ti) a maximum gain of about 0.04 a.u. is achieved; for the intermediate atoms (Cr to Ni) about 0.02-0.03 a.u. is obtained, while for the two heaviest elements (Cu and Zn) no gain is observed within statistical fluctuations. The fact that CIPSI performs better for lightest elements is not surprising since Hartree-Fock nodes are known to be well-adapted to atoms with spherical symmetry. In the extreme case of the Cu and Zn atoms having a totally filled and spherically symmetric $3d$ shell, HF and CIPSI nodes give similar results. In the opposite case of light atoms, the CIPSI wavefunctions, that have many more degrees of freedom than the single-configuration HF solution to describe non-symmetrical electronic configurations, lead to much improved results. In table III the correlation energies resulting from our FN-DMC simulations are reported and compared to the recommended values of McCT. As already noted, these latter results have been obtained with a mixed approach including MP2-CBS and CCSD(T) calculations. According to the authors, the errors in these values are estimated to be $\pm 3\%$. The relative differences between FN-DMC/[HF nodes] or FN-DMC/[OEP nodes] and the McCT values go from 8 to 11%. Using CIPSI nodes the differences are reduced and range between 6 and 8%. Note that the typical statistical error on these percentages is small and about 0.2%. Although our final values for correlation

Atom	$E_{\text{var}}(\text{CIPSI})$	[CE in %]	N_{dets}
Sc	-760.32556	[66.5%]	11 389
Ti	-849.02624	[66.9%]	14 054
V	-943.53667	[64.9%]	12 441
Cr	-1044.03692	[63.6%]	10 630
Mn	-1150.57902	[63.0%]	11 688
Fe	-1263.21805	[62.5%]	13 171
Co	-1382.24964	[62.8%]	15 949
Ni	-1507.74694	[62.3%]	15 710
Cu	-1639.96605	[63.3%]	48 347
Zn	-1778.82784	[60.5%]	44 206

Table I. Variational energy, $E_{\text{var}}(\text{CIPSI})$, of the CIPSI trial wavefunctions Ψ_T used in FN-DMC, estimated percentages of the correlation energy (CE) recovered, and number of determinants, N_{dets} , in the expansions. Energy in hartree.

energies are slightly less accurate than the estimations made by McCT, we would like emphasize and conclude on three important points: i.) In contrast with what has been done by McCT, our correlation energies have been directly computed with a unique highly-correlated electronic structure method. No hybrid scheme mixing results of two different approaches has been employed. To the best of our knowledge, the FN-DMC values presented here are the most accurate (lowest) nonrelativistic total energies ever reported for the $3d$ transition metal atoms. ii.) As a consequence of the variational property of FN-DMC total energies and, also in contrast with McCT's results, the absolute values of our correlation energies are *exact lower bounds* of the unknown CE's. iii.) Finally, in view of the great versatility of FN-DMC/CIPSI, there is no reason why improved lower bounds would not be achieved in the near future, thus leading to benchmark-type results for such atoms.

Acknowledgments. AS and MC thank the Agence Nationale pour la Recherche (ANR) for support through Grant No ANR 2011 BS08 004 01. This work has been possible thanks to the computational support of CALMIP (Toulouse) through a Meso-Challenge on their new Eos supercomputer (<http://www.calmip.univ-toulouse.fr>).

REFERENCES

¹B.L. Hammond, W.A. Lester Jr., and P.J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, volume 1 of *World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry*. 1994.
²W.M.C. Foulkes, L. Mitás, R.G. Needs, and G. Rajagopal. *Rev. Mod. Phys.*, 73:33, 2001.
³M.D. Brown, J.R. Trail, P. Lopez Rios, and R.J. Needs. *J. Chem. Phys.*, 126:224110, 2007.
⁴A. Sarsa, E.Buendia, F.J. Galvez, and P. Maldonado. *J. Phys. Chem. A*, 112:2074, 2008.
⁵P. Lopez Rios, P. Seth, N.D. Drummond, and R.J. Needs. *Phys. Rev. E*, 86:036703, 2012.

⁶E.Buendia, F.J. Galvez, P. Maldonado, and A. Sarsa. *Chem. Phys. Lett.*, 559:12, 2012.
⁷L. Mitás. *Phys. Rev. A*, 49:4411, 1994.
⁸L. Wagner and M. Mitás. *Chem. Phys. Lett.*, 370:412, 2003.
⁹S. Sokolova and A. Luchow. *Chem. Phys. Lett.*, 320:421, 2000.
¹⁰A. Ma, N.D. Drummond, M.D. Towler, and R.J. Needs. *Phys. Rev. E*, 71:066704, 2005.
¹¹M. Caffarel, J.P. Daudey, J.L Heully, and A. Ramirez-Solis. *J. Chem. Phys.*, 123:094102, 2005.
¹²T. Bouabça, B. Braida, and M. Caffarel. *J. Chem. Phys.*, 133:044111, 2010.
¹³K.E. Schmidt and J.W. Moskowitz. *J. Chem. Phys.*, 93:4172, 1990.
¹⁴H.J. Flad, M. Caffarel, and A. Savin. *Quantum Monte Carlo calculations with multi-reference trial wave functions*. Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods. World Scientific Publishing, 1997.
¹⁵C. Filippi and C.J. Umrigar. *J. Chem. Phys.*, 105:213, 1996.
¹⁶B. Braida, J. Toulouse, M. Caffarel, and C. J. Umrigar. *J. Chem. Phys.*, 134:0184108, 2011.
¹⁷A. G. Anderson and W.A. Goddard III. *J. Chem. Phys.*, 132:164110, 2010.
¹⁸F. Fracchia, C. Filippi, and C. Amovilli. *J. Chem. Theory Comput.*, 8:1943, 2012.
¹⁹A. Monari, A. Scemama, and M. Caffarel. Large-scale quantum monte carlo electronic structure calculations on the egee grid. In Franco Davoli, Marcin Lawenda, Norbert Meyer, Roberto Pugliese, Jan Wglarz, and Sandro Zappatore, editors, *Remote Instrumentation for eScience and Related Aspects*, pages 195–207. Springer New York, 2012. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-0508-5_13.
²⁰M. Bajdich, L. Mitás, G. Drobný, and L.K. Wagner. *Phys. Rev. Lett.*, 96:240402, 2006.
²¹M. Casula, C. Attaccalite, and S. Sorella. *J. Chem. Phys.*, 121:7110, 2004.
²²P. Lopez Rios, A. Ma, N.D. Drummond, M.D. Towler, and R.J. Needs. *Phys. Rev. E*, 74:066701, 2006.
²³C.J. Umrigar, J. Toulouse, C. Filippi, S. Sorella, and R.G. Hennig. *Phys. Rev. Lett.*, 98:110201, 2007.
²⁴E. Giner, A. Scemama, and M. Caffarel. *Can. J. Chem.*, 91:879, 2013.
²⁵E. Giner, A. Scemama, and M. Caffarel. 2014.
²⁶C. F. Bender and E. R. Davidson. *Phys. Rev.*, 183:23, 1969.
²⁷B. Huron, P. Rancurel, and J.P. Malrieu. *J. Chem. Phys.*, 58:5745, 1973.
²⁸R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff. *Theor. Chim. Acta*, 35:33, 1974.
²⁹R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff. *Theor. Chim. Acta*, 39:217, 1975.
³⁰R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, and W. Butscher. *Mol. Phys.*, 35:771, 1978.
³¹P. J. Bruna, D. S. Peyerimhoff, and R. J. Buenker. *Chem. Phys. Lett.*, 72:278, 1980.
³²R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, and P. J. Bruna. *Computational Theoretical Organic Chemistry*. Reidel, Dordrecht, 1981.
³³S. Evangelisti, J.P. Daudey, and J.P. Malrieu. *Chem. Phys.*, 75:91, 1983.
³⁴R. J. Harrison. *J. Chem. Phys.*, 94:5021, 1991.
³⁵B. L. Hammond, W.A. Lester Jr., and P.J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, volume 1 of *Lecture and Course Notes in Chemistry*. World Scientific, Singapore, 1994. World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry Vol.1.
³⁶M.D. Towler. *Quantum Monte Carlo, or, how to solve the many-particle Schrödinger equation accurately whilst retaining favourable scaling with system size*. Wiley, 2011.
³⁷M. Caffarel. *Quantum Monte Carlo Methods in Chemistry*. Encyclopedia of Applied and Computational Mathematics. Springer, 2012.

Atom ^a	HF nodes [CE in %]	OEP nodes ^b [CE in %]	CIPSI nodes [CE in %]	FN energy gain with CIPSI nodes ^c
Sc [s^2d^1]	-760.5265(13) [89.2(2)%]	-760.5288(6) [89.50(7)%]	-760.5718(16) [94.4(2)%]	-0.0453(21)
Ti [s^2d^2]	-849.2405(14) [89.6(2)%]	-849.2492(7) [90.55(7)%]	-849.2841(19) [94.2(2)%]	-0.0436(24)
V [s^2d^3]	-943.7843(13) [89.6(1)%]	-943.7882(6) [89.95(6)%]	-943.8234(16) [93.4(2)%]	-0.0391(21)
Cr [s^1d^5]	-1044.3292(16) [91.0(2)%]	-1044.3289(6) [90.93(6)%]	-1044.3603(17) [93.9(2)%]	-0.0311(23)
Mn [s^2d^5]	-1150.8880(17) [90.4(2)%]	-1150.8897(7) [90.54(6)%]	-1150.9158(20) [92.9(2)%]	-0.0278(26)
Fe [s^2d^6]	-1263.5589(19) [90.1(2)%]	-1263.5607(6) [90.26(5)%]	-1263.5868(21) [92.4(2)%]	-0.0279(28)
Co [s^2d^7]	-1382.6177(21) [90.5(2)%]	-1382.6216(8) [90.85(6)%]	-1382.6377(24) [92.1(2)%]	-0.0200(32)
Ni [s^2d^8]	-1508.1645(23) [91.6(2)%]	-1508.1743(7) [92.27(5)%]	-1508.1901(25) [93.4(2)%]	-0.0256(34)
Cu [s^1d^{10}]	-1640.4271(26) [92.4(2)%]	-1640.4266(7) [92.34(4)%]	-1640.4328(29) [92.7(2)%]	-0.0057(39)
Zn [s^2d^{10}]	-1779.3371(26) [91.9(2)%]	-1779.3425(8) [92.24(5)%]	-1779.3386(31) [92.0(2)%]	-0.0015(40)

Table II. FN-DMC total energies for the 3d series of transition metal atoms together with the percentage of correlation energy recovered for different nodal structures. Energy in hartree.

^a Atom given with its electronic configuration, the common argon core [Ar]=($1s^22s^22p^63s^23p^6$) being not shown.

^b Ref. [6].

^c Difference between FN-DMC energies obtained with HF nodes (column 1) and newly proposed CIPSI nodes (column 3).

Atom	HF nodes	OEP nodes ^a	CIPSI nodes	McCT ^b
Sc	0.7900(13)	0.7923(6)	0.8353(16)	0.8853
Ti	0.8454(14)	0.8541(7)	0.8890(19)	0.9433
V	0.9000(13)	0.9039(6)	0.9390(16)	1.0049
Cr	0.9728(16)	0.9725(6)	1.0039(17)	1.0695
Mn	1.0218(17)	1.0235(7)	1.0495(20)	1.1304
Fe	1.1122(19)	1.1140(6)	1.1401(21)	1.2343
Co	1.2016(21)	1.2055(8)	1.2216(24)	1.3270
Ni	1.3043(23)	1.3141(7)	1.3299(25)	1.4242
Cu	1.4634(26)	1.4629(7)	1.4691(29)	1.5842
Zn	1.4890(26)	1.4944(8)	1.4905(31)	1.6202

Table III. Fixed-Node DMC correlation energies, $-E_c$, in hartree using HF and CIPSI nodes. Comparison with the recommended values of McCarthy and Thakkar (McCT).⁴²

^a Ref. [6].

^b Ref. [42]

³⁸E.Buendia, F.J. Galvez, P. Maldonado, and A. Sarsa. *J. Comp. Chem.*, 34:938, 2013.

³⁹C. F. Bunge, J.A. Barrientos, and A. Bunge-Vivier. Roothaan-hartree-fock ground-state atomic wave functions: Slater-type orbital expansions and expectation values for $z=2-54$. *Atomic data and nuclear data tables*, 53(1):113–162, 1993.

⁴⁰See web site: "Quantum Monte Carlo for Chemistry@Toulouse", <http://qmcchem.ups-tlse.fr>.

⁴¹Roland Assaraf, Michel Caffarel, and Anatole Khelif. Diffusion monte carlo methods with a fixed number of walkers. *Phys. Rev. E*, 61(4):4566–4575, Apr 2000.

⁴²S.P. McCarthy and Thakkar A.J. *J. Chem. Phys.*, 136:054107, 2012.

Annexe A

Chimie quantique et seconde quantification

Dans cette annexe on discutera de l'importance de l'écriture en seconde quantification de l'hamiltonien à N électrons pour les méthodes de fonction d'onde en chimie quantique. On discutera ici principalement les éléments de matrice de l'opérateur hamiltonien. On présentera succinctement les règles de Slater-Condon qui sont capitales pour toutes les méthodes de fonction d'onde. Les intégrales intervenant dans les éléments de matrice seront ici brièvement commentées, et on insistera sur la différence qui peut exister entre les différentes classes d'intégrales biélectroniques. Les éléments de matrices de l'hamiltonien seront ensuite discutés en détails et on montrera notamment la différence profonde qui peut exister entre les différents types d'éléments de matrice (mono ou double excitations entre deux déterminants quelconques).

A.1 L'hamiltonien en seconde quantification et les règles de Slater

On souhaite ici réécrire l'hamiltonien suivant en seconde quantification :

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{k=1}^{N_{\text{nucl}}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Comme il est composé d'une somme d'opérateurs à un et deux corps, on peut le réécrire comme :

$$H = \sum_i h_i + \sum_{i<j} g_{ij}$$

avec :

$$h_i = \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{k=1}^{N_{\text{nucl}}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \right)$$

$$g_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

On peut donc réécrire l'hamiltonien en seconde quantification comme

$$H = \sum_{ik}^M \sum_{\sigma} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{p\sigma} h_{ip} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^M \sum_{\sigma, \sigma'} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma'}^{\dagger} a_{k\sigma'} a_{l\sigma} g_{ijkl}$$

avec ici :

$$h_{ip} = \int d\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \Delta - \sum_{k=1}^{N_{\text{nucl}}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right) \phi_p(\mathbf{r})$$

$$g_{ijkl} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_l(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2)$$

En chimie quantique, il existe plusieurs notations possibles pour les mêmes intégrales que j'ai ici appelées g_{ijkl} . Principalement il existe la notation *physicienne* :

$$g_{ijkl} = \langle ij|lk \rangle$$

(indices i et l réfèrent au même électron) et la notation chimiste :

$$g_{ijkl} = (il, jk)$$

(indices i et j réfèrent au même électron)

On voit donc que l'hamiltonien électronique de la chimie quantique ne fait apparaître que des opérateurs de mono excitations purs (la partie à un corps) ou de double excitations (la partie à deux corps). L'hamiltonien ne connecte donc que des déterminants au plus doublement excités l'un par rapport à l'autre, ce qu'on appelle aussi les règles de Slater-Condon. Les règles de Slater-Condon se dérivent très facilement à partir de l'écriture en seconde quantification de l'opérateur hamiltonien. Encore une fois, ces règles peuvent aussi être dérivées de la formulation usuelle de la mécanique quantique, mais la dérivation est, à mon avis, beaucoup plus compliquée. Nous allons les donner ici sans dérivation.

L'élément de matrice diagonal de l'opérateur hamiltonien pour un déterminant de Slater $|D_k\rangle$ composé de N orbitales (A antisymétriseur) :

$$|D_k\rangle = |A \prod_{m=1}^N \phi_{m\sigma_m}\rangle$$

s'écrit comme

$$\langle D_k|H|D_k\rangle = \sum_{m=1}^N h_{mm} + \sum_{m=1}^N \sum_{n>m}^N (g_{mnmn} - g_{mnmn} \delta_{\sigma_m \sigma_n})$$

Considérons maintenant deux déterminants $|D_k\rangle$ et $|D_l\rangle$ qui diffèrent par une mono excitation d'un électron de spin σ qui part de l'orbitale i vers l'orbitale r (on note $i_{\sigma} \rightarrow r_{\sigma}$), l'élément de matrice de l'opérateur hamiltonien entre ces deux déterminants s'écrit :

$$|D_l\rangle = a_{r\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma} |D_k\rangle$$

$$\langle D_l|H|D_k\rangle = \gamma_{i\sigma}^{r\sigma} \left(h_{ir} + \sum_{m \neq i, r} (g_{mimr} - g_{mirm} \delta_{\sigma_m \sigma}) \right)$$

où le terme $\gamma_{i\sigma}^{r\sigma}$ représente le facteur de phase lié au croisement de tous les opérateurs d'annihilation et de création lors du calcul de l'élément de matrice. Considérons enfin deux déterminants $|D_k\rangle$ et $|D_l\rangle$ qui diffèrent par une double excitation d'un électron de spin σ qui part de l'orbitale i vers l'orbitale r ainsi que d'un électron de spin σ' qui part de l'orbitale j vers l'orbitale s (on note $i_\sigma j_{\sigma'} \rightarrow r_\sigma s_{\sigma'}$), l'élément de matrice correspondant est :

$$|D_l\rangle = a_{r\sigma}^\dagger a_{s\sigma'}^\dagger a_{j\sigma'} a_{i\sigma} |D_k\rangle$$

$$\langle D_l|H|D_k\rangle = \gamma_{i\sigma j\sigma'}^{r\sigma s\sigma'} (g_{ijrs} - g_{ijsr} \delta_{\sigma\sigma'})$$

Nous avons vu les trois cas possibles d'éléments de matrice de l'opérateur hamiltonien sur la base des déterminants. Ces trois règles constituent la base de toutes les méthodes travaillant avec des déterminants de Slater. Dans le paragraphe suivant nous allons donner quelques éléments d'interprétation de ces éléments de matrice.

A.2 Contenu physique des éléments de matrices de l'hamiltonien

Considérons en premier lieu l'élément de matrice diagonal de l'hamiltonien. On sait intuitivement qu'il doit représenter l'énergie associée au déterminant $|D_k\rangle$ considéré. Réécrivons cet élément de matrice :

$$\langle D_k|H|D_k\rangle = \sum_{m=1}^N h_{mm} + \sum_{m=1}^N \sum_{n>m}^N (g_{mnmn} - g_{mnmn} \delta_{\sigma_m \sigma_n})$$

On voit apparaître la partie mono électronique dont chaque terme représente l'énergie cinétique et l'attraction nucléaire totale (c'est-à-dire celle associée à tous les noyaux) associées à chaque orbitale. En faisant la somme de tous les termes on a bien toute la partie mono électronique de l'énergie associée à un déterminant. La partie biélectronique fait apparaître des termes en g_{mnmn} . Ce terme n'est autre que l'intégrale :

$$g_{mnmn} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_m(\mathbf{r}_1) \phi_n(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_m(\mathbf{r}_1) \phi_n(\mathbf{r}_2)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_m(\mathbf{r}_1)^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_n(\mathbf{r}_2)^2$$

Cette intégrale est positive, et représente la répulsion électrostatique d'un électron dans l'orbitale ϕ_m avec un autre électron dans l'orbitale ϕ_n . On appelle communément ce terme le terme de Coulomb J_{mn} :

$$J_{mn} = J_{nm} = g_{mnmn} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_m(\mathbf{r}_1)^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_n(\mathbf{r}_2)^2$$

Les autres termes intervenant dans l'élément de matrice sont les g_{mnmn} qui correspondent à l'intégrale :

$$g_{mnmn} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_m(\mathbf{r}_1) \phi_n(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_n(\mathbf{r}_1) \phi_m(\mathbf{r}_2)$$

Cette intégrale est aussi positive, et elle représente le fait que les électrons peuvent s'échanger s'ils sont de même spin (d'où le $\delta_{\sigma\sigma'}$ dans le terme diagonal de H), Ce terme n'a pas d'interprétation classique simple, il correspond à un terme purement quantique. On appelle ce terme communément le terme d'échange K_{mn} :

$$K_{mn} = K_{nm} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_m(\mathbf{r}_1) \phi_n(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_n(\mathbf{r}_1) \phi_m(\mathbf{r}_2)$$

Comme cette intégrale est positive et qu'elle vient dans la somme avec un signe négatif, c'est un terme qui stabilise l'énergie du déterminant. L'interaction entre électrons de même spin est donc écrantée par le terme d'échange, ce qui va avoir tendance à favoriser l'alignement des spins dans les atome notamment, ce qui est énoncé comme la règle de Hund. La somme sur toutes les paires d'orbitales occupées des interactions coulombiennes et d'échange entre ces orbitales représente bien l'interaction entre toutes les paires d'électrons présentes dans un déterminant de Slater.

Intéressons nous maintenant aux termes intervenant dans les éléments de matrice entre déterminants mono excités. Le terme mono électronique correspondrait au terme de saut dans un modèle de type liaison forte ou Hückel. Il représente l'amplitude de probabilité pour qu'un électron "saute" d'une orbitale à une autre en tenant compte de l'énergie cinétique et de l'attraction nucléaire. Le terme d'énergie cinétique aura tendance à délocaliser les électrons alors que le terme d'attraction nucléaire aura tendance à localiser les électrons autour des noyaux. C'est la compétition entre ces deux effets qui donne la nature probable ou pas du saut via ces deux termes. Les termes biélectroniques intervenant dans l'élément de matrice sont les g_{mimr} qui correspondent à l'intégrale suivante :

$$\begin{aligned} g_{mimr} &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_m(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_m(\mathbf{r}_1) \phi_r(\mathbf{r}_2) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_m(\mathbf{r}_1)^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_r(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

Cette intégrale représente l'interaction coulombienne d'un électron dans l'orbitale ϕ_m avec la distribution de charge $\phi_i\phi_r$, soit encore l'interaction coulombienne entre la densité de charge ϕ_m^2 et la distribution de charge $\phi_i\phi_r$. A l'inverse des termes J_{mn} et K_{mn} , ces intégrales ne sont pas toujours positives puisqu'elles dépendent du signe de $\phi_i\phi_r$, et de fait ce genre d'intégrales peut donner lieu à des termes d'interférences. Ces termes correspondent encore à des termes dits de Coulomb puisqu'il y a toujours une charge dans ϕ_m :

$$\langle \phi_i | J_m | \phi_r \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_m(\mathbf{r}_1)^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_r(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2)$$

Les termes suivants dans la somme sont les termes d'échange liés à cette même interaction. Comme précédemment, ces termes n'apparaissent qu'entre électrons de même spin. On note ces termes :

$$\langle \phi_i | K_m | \phi_r \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_m(\mathbf{r}_1) \phi_m(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_r(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2)$$

La partie biélectronique de l'élément de matrice entre déterminants mono excités n'est autre que la somme de toutes les interactions électrostatiques des électrons présents dans le déterminant $|D_k\rangle$ (hormis l'électron excité) avec la distribution de charge $\phi_i\phi_r$. On peut alors voir cet élément de matrice comme l'interaction moyenne de la distribution $\phi_i\phi_r$ avec le champ créé par tous les autres électrons dans le système. Cet élément de matrice ne dépend donc pas seulement des indices i et r mais aussi de l'occupation des orbitales du déterminant sur lequel est appliquée la mono excitation. Cette remarque aura son importance un peu plus tard.

L'élément de matrice entre déterminants diexcités fait intervenir l'intégrale suivante :

$$\begin{aligned} g_{ijrs} &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_r(\mathbf{r}_1) \phi_s(\mathbf{r}_2) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_r(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_j(\mathbf{r}_2) \phi_s(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

qui représente l'interaction coulombienne entre les deux distributions de charges $\phi_i\phi_r$ et $\phi_j\phi_s$. L'autre terme fait intervenir l'intégrale suivante :

$$\begin{aligned} g_{ijsr} &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_s(\mathbf{r}_1) \phi_r(\mathbf{r}_2) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_s(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_j(\mathbf{r}_2) \phi_r(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

qui représente encore une fois la possibilité d'échange entre électrons de même spin. On remarque que les intégrales impliquées dans cet élément de matrice ne dépendent pas de l'occupation des déterminants $|D_k\rangle$ et $|D_l\rangle$ mais seulement des indices i, j, r, s . De fait les éléments de matrice entre déterminants diexcités ne dépendent que du processus de diexcitation qui les relie, c'est-à-dire des orbitales et spins mis en jeu lors de la diexcitation. On peut donc retrouver exactement les mêmes éléments de matrice entre des couples de déterminants diexcités très différents. Cette remarque est à la base du concept de répétabilité des opérations de diexcitations qui est très utilisé dans les méthodes d'IC habillées (CISD(SC)²) et CC.

Annexe B

Introduction pédagogique aux méthodes d'IC

Dans cette section, je souhaite présenter les méthodes d'IC de manière pédagogique. Il n'y a donc ici aucun résultat original mais plutôt une vision personnelle des méthodes d'IC. On y discutera notamment du lien qui peut être fait entre une expansion en terme de déterminants de Slater et l'impact sur les fonctions de corrélation. Le problème de la size consistence sera aussi abordé autour d'un exemple simple et bien connu (les deux molécules de dihydrogène sans interaction), qu'on détaillera analytiquement ainsi que numériquement.

Une fois les orbitales de types Hartree-Fock obtenues, on peut construire un déterminant de Slater qui a la plus basse énergie par rapport à tous les déterminants de Slater de l'espace FCI, ce qui revient à annuler les éléments de matrice d'interaction entre ce déterminant et les mono-excitations par rapport à celui-ci (théorème de Brillouin,[111, 112, 113]). Le contenu physique de la procédure qui nous a permis d'obtenir les orbitales Hartree-Fock est assez clair : un électron ne voit la présence des autres électrons que via le champ moyen de ceux-ci. Qu'en est-il des corrélations spatiales entre électrons ? Pour répondre à cette question, il faut tout d'abord remarquer que du point de vue des coordonnées spatiales l'antisymétrie de la fonction d'onde due à l'aspect fermionique des électrons ne s'applique qu'aux particules de même spin. Pour comprendre cela prenons un déterminant de Slater usuel écrit en terme de spin-orbitales occupées par N_α et N_β . On va montrer que ce déterminant possède les mêmes valeurs moyennes que le produit de deux déterminants de Slater construits à partir des orbitales spatiales occupées par les électrons de spin α et β , pour tout opérateur symétrique dans l'échange des particules et ne dépendant pas des coordonnées de spin (le cas usuel, par exemple l'hamiltonien total). Pour être plus précis, notons

$$|D\rangle = \mathcal{A}_{N_\alpha+N_\beta} \left[\prod_{i=1, N_\alpha+N_\beta} \phi_i(\mathbf{r}_i)\sigma_i \right]$$

le déterminant de Slater composé de spin-orbitales $\phi_i(\mathbf{r})\sigma$ où $\phi_i(\mathbf{r})$ sont des orbitales spatiales et $\sigma = \alpha$ ou β . Dans cette formule $\mathcal{A}_{N_\alpha+N_\beta}$ est l'antisymétriseur complet qui peut être écrit comme

$$\mathcal{A}_{N_\alpha+N_\beta} = \frac{1}{(N_\alpha + N_\beta)!} \sum_P (-1)^{\sigma(P)} P$$

où la somme est effectuée sur l'ensemble des $N_\alpha + N_\beta$ permutations P et $\sigma(P)$ la signature de la permutation. Par souci de simplicité nous considérons ici le cas d'un déterminant à couche fermée, c'est à dire avec $N_\alpha = N_\beta = N/2$ et des orbitales communes et doublement occupées pour les spins α et β (ϕ_i avec $i = 1, N/2$). Le cas général ne pose pas de difficulté particulière.

Soit O un opérateur agissant sur les coordonnées spatiales et symétrique dans l'échange des labels des électrons (par exemple, l'hamiltonien H) alors on a

$$\langle D|O|D\rangle = \langle D_\alpha D_\beta|O|D_\alpha D_\beta\rangle \quad (\text{B.1})$$

où la valeur moyenne quantique dans le terme de gauche se fait sur les coordonnées d'espace et de spin, alors que la moyenne à droite ne se fait que sur les coordonnées spatiales. Les déterminants $|D_\alpha\rangle$ et $|D_\beta\rangle$ sont définis comme

$$|D_\alpha\rangle = \mathcal{A}_{N_\alpha} \left[\prod_{i=1, N_\alpha} \phi_i(\mathbf{r}_i) \right]$$

pour les coordonnées spatiales des spins α (\mathbf{r}_i avec $i = 1, N_\alpha$) et

$$|D_\beta\rangle = \mathcal{A}_{N_\beta} \left[\prod_{i=1, N_\beta} \phi_i(\mathbf{r}_{i+N_\alpha}) \right]$$

pour les coordonnées spatiales des spins β (\mathbf{r}_i avec $i = 1 + N_\alpha, N$). Bien sûr le choix des labels pour les spins α et β est arbitraire. La démonstration de la formule précédente, Eq.(B.1), n'est pas difficile. En quelques mots elle est basée sur le fait que quand on injecte l'antisymétriseur complet A_N dans l'expression $\langle D|O|D\rangle$ on se retrouve à antisymétriser sur tous les labels des particules intervenant dans des produits de la forme $\prod \phi \prod \alpha \prod \beta$. Quand on fait le produit scalaire sur la partie de spin (l'opérateur O ne les couplant pas), toutes les permutations échangeant des électrons de spins différents donne alors une contribution nulle puisque $\langle \alpha|\beta\rangle = 0$. L'effet de l'antisymétriseur complet \mathcal{A}_N peut donc se décomposer comme le produit des antisymétriseurs sur les spin α et β , ce qui permet de déduire l'équation (B.1).

De fait, si on considère une fonction d'onde qui n'est formée que d'un seul déterminant de Slater en espace-spin, les électrons de spins opposés ne sont absolument pas corrélés et ce peu importe les orbitales qui le forment. Pour comprendre ceci, écrivons la densité de probabilité à partir d'un déterminant de Slater :

$$\begin{aligned} & \rho(\mathbf{r}_1, \alpha; \mathbf{r}_2, \alpha; \dots \mathbf{r}_{N_\alpha}, \alpha; \mathbf{r}_{N_\alpha+1}, \beta; \dots \mathbf{r}_{N_\alpha+N_\beta}, \beta) \\ &= |\psi(\mathbf{r}_1, \alpha; \mathbf{r}_2, \alpha; \dots \mathbf{r}_{N_\alpha}, \alpha; \mathbf{r}_{N_\alpha+1}, \beta; \dots \mathbf{r}_{N_\alpha+N_\beta}, \beta)|^2 \end{aligned}$$

où on a par convention ordonné les particules de spin α en premier et les particules de spin β en dernier. Cette quantité représente la densité de probabilité de trouver les N_α électrons α en $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_\alpha}$ et les N_β électrons en $\mathbf{r}_{N_\alpha+1}, \dots, \mathbf{r}_{N_\alpha+N_\beta}$. Dans le cas où la fonction d'onde est composée d'un seul déterminant de Slater, cette densité probabilité n'est autre que le produit de la densité de probabilité des électrons α par la densité de probabilité des électrons β :

$$\rho(\mathbf{r}_1, \alpha; \mathbf{r}_2, \alpha; \dots \mathbf{r}_{N_\alpha}, \alpha; \mathbf{r}_{N_\alpha+1}, \beta; \dots \mathbf{r}_{N_\alpha+N_\beta}, \beta)$$

$$\begin{aligned}
&= |\mathcal{A} \left[\prod_{i=1, N_\alpha} \phi_i(\mathbf{r}_i, \alpha) \right] \mathcal{A} \left[\prod_{j=1, N_\beta} \phi_j(\mathbf{r}_{N_\alpha+j}, \beta) \right]|^2 \\
&= \rho_\alpha(\mathbf{r}_1, \alpha; \mathbf{r}_2, \alpha; \dots \mathbf{r}_{N_\alpha}, \alpha) \rho_\beta(\mathbf{r}_{N_\alpha+1}, \beta; \dots \mathbf{r}_{N_\alpha+N_\beta}, \beta)
\end{aligned}$$

ce qui par définition implique que les électrons de spins opposés ne sont pas corrélés. Les électrons de même spin cependant sont corrélés par le principe d'antisymétrisation : un déterminant de Slater composé d'un produit de n électrons occupant chacun une orbitale différente engendre une somme de produits, qui par définition n'est plus factorisable en un produit de n fonctions, révélant donc des corrélations entre ces n électrons. Ces corrélations ne dépendent que de la structure des orbitales qui composent le déterminant, et même si les orbitales Hartree-Fock ont ressenti l'interaction moyenne des électrons entre eux, la corrélation dite d'échange n'a rien à voir avec la corrélation liée au potentiel de paire entre électrons puisque le principe d'antisymétrisation s'applique aussi à des électrons non interagissants. Pour aller plus loin que l'approximation de Hartree-Fock, il faudrait introduire des corrélations explicites entre électrons quelque soient leurs spins, c'est-à-dire casser la structure produit de la fonction d'onde Hartree-Fock. Quels type de corrélation entre électrons introduire en premier ? On peut répondre à cette question de manière intuitive. Dans la fonctions d'onde Hartree-Fock, on a des orbitales optimales pour représenter un système d'électrons indépendants ressentant l'effet moyen des uns sur les autres, mais de fait la fonction est décorrélée. Puisqu'on a un potentiel de paires d'électrons (et non pas de triplets ou de quadruplets d'électrons), les corrélations majeures entre électrons doivent être les corrélations entre paires d'électrons. Dans la fonction d'onde Hartree-Fock, les fonctions de paires entre électrons de spins opposés occupant respectivement les orbitales i et j n'est autre que le produit de ces deux orbitales :

$$f_{ij}^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2)$$

et de fait cette paire d'électron n'est pas corrélée puisqu'elle n'est qu'un simple produit. Pour introduire des corrélations entre ces paires d'électrons, il suffirait de casser cette structure produit par l'ajout d'une autre fonction dépendant de \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 de telle sorte que la fonction de paire totale ne puisse plus s'écrire comme un produit. Mathématiquement, il faudrait donc avoir une fonction de paire de type :

$$f_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) + f_{ij}^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq g(\mathbf{r}_1)h(\mathbf{r}_2)$$

où g et h sont des fonctions quelconques. Il faudrait donc trouver un moyen de paramétrer cette fonction f_{ij}^{corr} . Comme précisé avant, lorsqu'on a un jeu d'orbitales Hartree-Fock, on a des orbitales occupées mais aussi des virtuelles. Ces orbitales virtuelles peuvent nous servir à paramétrer ces fonctions de paires f_{ij}^{corr} , puisqu'on pourrait exprimer cette fonction à partir de tous les produits possibles de paires d'orbitales virtuelles dont on dispose :

$$f_{ij}^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{m,n=1}^{N_{\text{virt}}} c_{ij}^{mn} \phi_m(\mathbf{r}_1)\phi_n(\mathbf{r}_2)$$

Si on se donne une base de fonctions à un corps complète, alors n'importe quelle fonction à deux corps (comme $f_{ij}^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ par exemple) peut se décomposer comme

un produit de ces fonctions à un corps. Cette paramétrisation n'est alors pas dénuée de sens puisqu'elle peut potentiellement donner accès à la fonction f_{ij}^{corr} exacte si la base de fonctions à un corps est complète. Reste maintenant à trouver comment optimiser ces coefficients c_{ij}^{kl} ... Ces considérations peuvent être retrouvées dans le contexte du Coupled Cluster dans l'excellent livre de Schaeffer.[115]

B.1 Exemple de système à deux électrons : He

Considérons l'atome d'hélium dans son état fondamental singulet. On a optimisé des orbitales Hartree-Fock (en base non minimale il va de soi...), et on cherche à optimiser la fonction de paire à l'aide des orbitales virtuelles. Puisqu'il n'y a qu'une seule paire, la fonction d'onde exacte (à savoir le FCI dans la base donnée) est précisément la fonction de paire. Le FCI ici se résume à un CISD puisqu'il n'y a que deux électrons. Si on se restreint aux doubles excitations seulement, on peut construire la matrice d'IC des doubles excitations et la diagonaliser pour obtenir une approximation du vecteur propre fondamental :

$$|\psi^{\text{CID}}\rangle = c_{\text{HF}}|\text{HF}\rangle + \sum_{m,n=1}^{N_{\text{virt}}} c_{1s,1s}^{mn} a_{m\alpha}^\dagger a_{n\beta}^\dagger a_{1s,\beta} a_{1s,\alpha} |\text{HF}\rangle$$

Cette fonction d'onde peut précisément s'écrire comme la fonction de paire suivante :

$$f_{1s,1s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_{\text{HF}} 1s(\mathbf{r}_1) 1s(\mathbf{r}_2) + \sum_{m,n=1}^{N_{\text{virt}}} c_{1s,1s}^{mn} \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2)$$

Ces opérations de doubles excitations qui pourraient avoir un sens un peu abstrait servent en fait à construire la partie corrélée de la fonction de paire pour la paire d'électrons dont elle part (ici la paire 1s). Si maintenant on rajoute les mono excitations pour obtenir le FCI on arrive à la fonction d'onde suivante :

$$\begin{aligned} |\text{CISD}\rangle = & c_{\text{HF}}|\text{HF}\rangle + \sum_{m=1, N_{\text{virt}}} c_{1s\alpha}^m a_{m\alpha}^\dagger a_{1s,\alpha} |\text{HF}\rangle + \sum_{m=1, N_{\text{virt}}} c_{1s\beta}^m a_{m\beta}^\dagger a_{1s,\beta} |\text{HF}\rangle \\ & + \sum_{m,n=1, N_{\text{virt}}} c_{1s,1s}^{mn} a_{m\alpha}^\dagger a_{n\beta}^\dagger a_{1s,\beta} a_{1s,\alpha} |\text{HF}\rangle \end{aligned}$$

Les mono excitations ont en général un coefficient très petit puisque leurs éléments de matrice avec Hartree-Fock sont nuls. Cependant, leurs interactions avec les doubles excitations est non nulle, et c'est par ce biais que les mono excitations réapparaissent. Le poids des mono excitations dans un CISD de la paire i, j est donc directement lié à la corrélation de cette paire i, j . Dans la fonction de paire CISD les mono excitations contribuent à la fonction de paire i, j de la manière suivante :

$$\text{mono}_{ij}^{\text{CISD}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_i(\mathbf{r}_1) \sum_{m=1}^{N_{\text{virt}}} c_j^m \phi_m(\mathbf{r}_2) + \phi_j(\mathbf{r}_1) \sum_{m=1}^{N_{\text{virt}}} c_i^m \phi_m(\mathbf{r}_2)$$

L'effet des mono excitations peut toujours se mettre sous la forme de nouvelles orbitales occupées via un passage aux orbitales naturelles, et de fait on ne peut

pas dire que les mono excitations ont un effet de corrélation dans la fonction d'onde CISD, mais plutôt de relaxation des orbitales occupées sous l'effet de la corrélation de paire liée aux doubles excitations. Ces exemples nous permettent de comprendre le lien très fort qui peut exister entre le rôle des diverses classes d'excitations en IC et leur impact sur la fonction d'onde obtenue.

B.2 Le FCI en partant de Hartree-Fock

Maintenant qu'on comprend mieux ce que produisent comme modifications sur la fonction d'onde Hartree-Fock les simples et doubles excitations, on peut généraliser ceci à une IC comportant un degré d'excitation arbitrairement élevé. Si les doubles excitations permettent de construire la partie corrélée des paires électroniques, on peut se demander ce que construisent les triples excitations ainsi que les quadruples excitations etc. . . Pour simplifier les notations on notera i, j, k, l les spinorbitales occupées et m, n, p, q les spinorbitales virtuelles au niveau Hartree-Fock. Si on réalise les triples et quadruples excitations en plus de toutes les mono et doubles excitations, on va corrélérer explicitement les triplets et les quadruplets d'électrons. Si on regarde la fonction qui couple quatre électrons occupant les spinorbitales i, j, k, l au niveau Hartree-Fock, cette fonction s'écrit :

$$f_{ijkl}^{\text{HF}} = \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2)\phi_k(\mathbf{r}_3)\phi_l(\mathbf{r}_4)$$

Comme cette fonction est un produit de 4 fonctions à une particule, on voit clairement que ces électrons ne sont pas corrélés (hormis par l'antisymétrisation). Le fait de réaliser un CI avec toutes les quadruples excitations qui partent des orbitales i, j, k, l va introduire une correction à cette fonction de la forme :

$$f_{ijkl}^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = \sum_{m,n,p,q} c_{ijkl}^{mnpq} \phi_m(\mathbf{r}_1)\phi_n(\mathbf{r}_2)\phi_p(\mathbf{r}_3)\phi_q(\mathbf{r}_4)$$

où le coefficient c_{ijkl}^{mnpq} correspond au coefficient de la quadruple excitation :

$$a_m^\dagger a_n^\dagger a_p^\dagger a_q^\dagger a_i a_j a_k a_l | \text{HF} \rangle$$

dans la fonction d'onde. Le fait de rajouter au produit des 4 orbitales une fonction qui s'exprime comme une combinaison linéaire de produits de quatre spinorbitales va casser la structure produit de la fonction à quatre électrons au niveau Hartree-Fock. Dans une base donnée la qualité de cette fonction de corrélation ne va dépendre que des coefficients c_{ijkl}^{mnpq} , c'est-à-dire de la méthode qui les génère.

Le FCI est la prolongation naturelle de cette logique qui consiste à générer jusqu'aux N -ième excitations, de manière à pouvoir envisager des corrélations explicites entre les N électrons de manière simultanée. On comprend alors pourquoi le FCI est la solution exacte dans la base donnée : la fonction à N coordonnées électroniques possède tous les degrés de libertés qu'on peut lui offrir dans la base, et de fait la diagonalisation de la matrice FCI donne nécessairement une paramétrisation exacte en terme de fonctions de corrélations.

B.3 La méthode du CID et le problème de size extensivité

Ici on va se concentrer sur le modèle *Interaction de Configurations avec Doubles substitutions (CID)* et analyser en détail le contenu physique ainsi que les problèmes liés à ce modèle.

B.3.1 La fonction d'onde CID pour deux atomes d'hélium

Pour un système donné, la fonction d'onde CID s'exprime comme suit :

$$|\text{CID}\rangle = c_{\text{HF}}|\text{HF}\rangle + \sum_{i,j=1}^{N_{\text{elec}}} \sum_{m,n=1}^{N_{\text{virt}}} c_{ij}^{mn} a_m^\dagger a_n^\dagger a_j a_i |\text{HF}\rangle$$

En terme de fonctions de corrélation de paires, elle peut aussi se réécrire comme :

$$|\text{CID}\rangle = \left| \prod_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \phi_i(\mathbf{r}_i) \right\rangle + \sum_{i,j=1}^{N_{\text{elec}}} |f_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \prod_{m \neq i,j}^{N_{\text{elec}}} \phi_m(\mathbf{r}_m)\rangle$$

Sous cette forme on voit que dans la fonction d'onde CID, on corrèle chacune des paires d'électrons via les fonctions $f_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. Cette fonction répond donc à l'intuition que ce sont les corrélations de paires d'électrons qui jouent un rôle majeur dans la fonction d'onde exacte. Seulement, à y regarder de plus près, on se rend compte que lorsqu'on corrèle une paire d'électrons via f_{ij} , tous les autres électrons sont dans un état produit antisymétrisé d'orbitales, et donc ne sont pas corrélés. On ne corrèle donc qu'une paire à la fois, et la fonction d'onde CID est une combinaison linéaire de tous ces événements dans lesquels une paire d'électrons est explicitement corrélée et les autres électrons ne le sont pas.

Le problème lié à cette approche est que si l'on considère un système où deux paires d'électrons ne sont pas corrélées pour des raisons physiques, la fonction d'onde CID ne permet pas de rendre compte de cette situation. Pour s'en convaincre, prenons l'exemple de deux atomes d'hélium à une distance infinie. Il existe de la corrélation au sein des paires d'électrons de chacun des atomes d'hélium (d'où une nécessité d'introduire des fonctions de paires et donc des doubles excitations), mais les paires d'électrons ne sont pas corrélées entre elles. Si on considère la paire d'électron située sur l'atome A et la paire d'électrons située sur l'atome B , ces deux paires ne peuvent pas être corrélées puisqu'il n'existe aucune interaction entre ces paires.

Écrivons de ce pas la fonction d'onde CID pour ce système :

$$|\text{CID}(A+B)\rangle = |\text{HF}(A+B)\rangle + |\text{HF}(B)f_{1s\ 1s\ A}\rangle + |\text{HF}(A)f_{1s\ 1s\ B}\rangle$$

étant donnée que les fonctions de corrélation de paires entre orbitales situées sur des atomes différents sont évidemment nulles. Dans cette fonction d'onde, le fait que

lorsque la paire située en A soit corrélée, la paire en B ne le soit pas (et vice versa), introduit une forme de corrélation implicite entre ces deux paires d'électrons, forme de corrélations qui n'a pas physiquement lieu d'être. En effet, le niveau de corrélation de la paire A doit être indépendant du niveau de corrélation de la paire B . Les deux paires d'électrons situées en A et B doivent avoir la possibilité d'être corrélées au même moment. La fonction qui représente le fait que les deux paires d'électrons sont corrélées en même temps n'est autre que :

$$|f_{1s1sA} f_{1s1sB}\rangle$$

et cette fonction n'est pas présente dans le CID. Formulé autrement, on peut aussi remarquer que les atomes n'étant pas corrélés entre eux, la fonction d'onde doit s'écrire comme le produit de la fonction d'onde de l'atome A par celle de l'atome B :

$$\psi_{A+B} = \psi_A \psi_B$$

et la fonction CID_{A+B} ne possède pas cette structure de produit. Or si on rajoute à la fonction CID_{A+B} la fonction $|f_{1s1sA} f_{1s1sB}\rangle$, alors celle-ci devient :

$$\begin{aligned} & |\text{CID}(A+B)\rangle + |f_{1s1sA} f_{1s1sB}\rangle = \\ & |\text{HF}(A+B)\rangle + |\text{HF}(B)f_{1s1sA}\rangle + |\text{HF}(A)f_{1s1sB}\rangle + |f_{1s1sA} f_{1s1sB}\rangle = \\ & |\text{HF}(A) + f_{1s1sA}\rangle |\text{HF}(B) + f_{1s1sB}\rangle = |\text{CISD}(A)\rangle |\text{CISD}(B)\rangle \end{aligned}$$

qui a bien une structure produit. En terme d'IC, introduire la fonction $|f_{1s1sA} f_{1s1sB}\rangle$ revient à introduire un produit de doubles excitations, c'est-à-dire à introduire des quadruples excitations.

On voit donc que la fonction d'onde CID traite bien la corrélation à l'intérieur de chaque paire, mais elle introduit des corrélations non physiques entre les paires, ce qui implique que la fonction d'onde CID n'a pas de structure produit. Pour corriger ce défaut, il nous faut introduire des quadruples excitations comme des produits de doubles excitations, ce qui représente physiquement le fait d'autoriser plusieurs paires à être corrélées en même temps. Mais nous verrons tout ça bien plus en détail par la suite ...

B.3.2 L'énergie CID ou la size inconsistency

Regardons l'énergie d'une fonction d'onde CID pour un système modèle. On va ici s'inspirer d'un exercice du livre de Helgaker[116] pour montrer la non additivité de l'énergie CID et donc sa non size extensivité.

Considérons une molécule d'hydrogène (notée A) en base minimale sur laquelle on aurait fait un calcul Hartree-Fock. Ce calcul Hartree-Fock nous donne deux orbitales moléculaires qui sont la σ_g occupée et la σ_u virtuelle. Par symétrie, les mono excitations $a_{\sigma_u}^\dagger a_{\sigma_g}$ sont interdites et de fait seule la double excitation

$$a_{\sigma_u\alpha}^\dagger a_{\sigma_u\beta}^\dagger a_{\sigma_g\beta} a_{\sigma_g\alpha} |\text{HF}^A\rangle = |D^A\rangle$$

est autorisée. On définit l'opérateur de double excitation (pour simplifier l'écriture) :

$$\hat{T}^A = a_{\sigma_u\alpha}^\dagger a_{\sigma_u\beta}^\dagger a_{\sigma_g\beta} a_{\sigma_g\alpha}$$

de telle sorte qu'on puisse écrire :

$$|D^A\rangle = \hat{T}^A|\text{HF}^A\rangle$$

Le FCI se résume donc ici au CID, c'est-à-dire à une matrice 2×2 qui est analytiquement soluble. A partir de là on parlera de CID sur le système A pour parler du FCI sur le système A . La matrice CID s'écrit donc :

$$H = \begin{pmatrix} E_{\text{HF}}^A & K \\ K & E_D^A \end{pmatrix}$$

qu'on peut réécrire comme

$$H_{\text{corr}}^{\text{FCI}(A)} = \begin{pmatrix} 0 & K \\ K & \Delta \end{pmatrix}$$

en prenant comme référence l'énergie Hartree-Fock et en notant Δ l'énergie d'excitation liée à la double excitation. L'intégrale K n'est autre que :

$$K = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \sigma_g(\mathbf{r}_1)\sigma_u(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \sigma_g(\mathbf{r}_2)\sigma_u(\mathbf{r}_2)$$

qui est en fait l'intégrale d'échange entre les orbitales σ_g et σ_u , et l'énergie d'excitation Δ :

$$\Delta = E_D^A - E_{\text{HF}}^A = J_{\sigma_u\sigma_u} + 2h_{\sigma_u\sigma_u} - (J_{\sigma_g\sigma_g} - 2h_{\sigma_g\sigma_g})$$

La valeur propre de cette matrice donne directement l'énergie de corrélation du CID :

$$E_{\text{corr}}^{\text{CID } A} = \frac{\Delta - \sqrt{\Delta^2 + 4K^2}}{2}$$

Le vecteur propre de cette matrice s'écrit en toute généralité comme :

$$|\text{CID}^A\rangle = c_{\text{HF}}|\text{HF}^A\rangle + c_A|D^A\rangle$$

Si on impose que $c_{\text{HF}} = 1$ (autrement dit on se place en normalisation intermédiaire), on a alors :

$$|\text{CID}^A\rangle = |\text{HF}^A\rangle + t_A|D^A\rangle$$

Lorsqu'on se place en normalisation intermédiaire on appelle amplitude le coefficient t_A . Pour en déduire t_A on va calculer l'énergie de corrélation par projection :

$$H_{\text{corr}}^{\text{FCI}(A)}|\text{CID}^A\rangle = E_{\text{corr}}^{\text{CID } A}|\text{CID}^A\rangle$$

$$\langle \text{HF}^A | H_{\text{corr}} | \text{CID}^A \rangle = t_A \langle \text{HF}^A | H | D^A \rangle = E_{\text{corr}}^{\text{CID } A} \langle \text{HF}^A | \text{CID}^A \rangle = E_{\text{corr}}^{\text{CID } A}$$

d'où :

$$t_A = \frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID } A}}{K}$$

On a donc ici extrait les deux quantités importantes pour le CID : l'énergie de corrélation ainsi que l'amplitude de la double excitation sur le système A .

Considérons à présent une deuxième molécule d'hydrogène (notée B) disposée à l'infini par rapport à la première. Puisque les deux systèmes n'interagissent pas,

l'énergie de corrélation du FCI est la somme des énergies de corrélation des sous systèmes, à savoir celle de la molécule A plus celle de la molécule B , donc deux fois l'énergie de corrélation du CID sur le système A . Considérons alors l'espace CID pour le système formé de ces deux molécules identiques. Celui-ci se résume à trois déterminants qui ne sont autre que le déterminant Hartree-Fock, la double excitation sur la molécule A , et la double excitation sur la molécule B :

$$\begin{aligned} \{\text{CID}\} &= \{|\text{HF}^{A+B}\rangle; \hat{T}^A|\text{HF}^{A+B}\rangle; \hat{T}^B|\text{HF}^{A+B}\rangle\} \\ &= \{|\text{HF}^{A+B}\rangle; |D^A\rangle|\text{HF}^B\rangle; |D^B\rangle|\text{HF}^A\rangle\} \end{aligned}$$

Si comme précédemment on écrit la matrice CID en retirant l'énergie Hartree-Fock du système $A + B$ on aboutit à une matrice très similaire à celle du CID sur le système A :

$$H_{\text{corr}}^{\text{CID}(A+B)} \begin{pmatrix} 0 & K & K \\ K & \Delta & 0 \\ K & 0 & \Delta \end{pmatrix}$$

On remarque qu'ici, puisque nous sommes en présence d'un système à couche fermée, alors l'énergie Hartree-Fock est additive :

$$E_{\text{HF}}^{A+B} = E_{\text{HF}}^A + E_{\text{HF}}^B$$

Les éléments de matrice entre les deux doubles excitations sont nuls puisque l'une est une quadruple excitation par rapport à l'autre. Les éléments de matrice diagonaux sont bien toujours liés aux énergies d'excitation sur les systèmes individuels dans la mesure où il n'y a pas d'interaction entre les deux systèmes, et donc sont toujours égaux à Δ . Comme précédemment on a soustrait l'énergie Hartree-Fock, la valeur propre la plus basse de cette matrice est donc directement l'énergie de corrélation du CID. Cette valeur propre n'est autre que :

$$E_{\text{corr}}^{\text{CID } A+B} = \frac{\Delta - \sqrt{\Delta^2 + 8K^2}}{2}$$

Si le CID était size consistant, alors l'énergie de corrélation du CID sur le système $A + B$ devrait être la somme des énergies de corrélations du CID sur le système A et du système B traités séparément. A cause du principe variationnel, on a forcément :

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}}^{\text{CID } A+B} &\geq E_{\text{corr}}^{\text{CID } A} + E_{\text{corr}}^{\text{CID } B} \\ E_{\text{corr}}^{\text{CID } A+B} &\geq 2E_{\text{corr}}^{\text{CID } A} \end{aligned}$$

Il nous faut donc évaluer quantitativement ce qui manque à l'énergie de corrélation du CID sur le système $A + B$ par rapport à deux fois l'énergie de corrélation du système A :

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID } A+B}}{2E_{\text{corr}}^{\text{CID } A}} &= \frac{1}{2} \frac{\Delta - \sqrt{\Delta^2 + 8K^2}}{\Delta - \sqrt{\Delta^2 + 4K^2}} \\ &= \frac{1}{2} \times \frac{1 - \sqrt{1 + 8\frac{K^2}{\Delta^2}}}{1 - \sqrt{1 + 4\frac{K^2}{\Delta^2}}} \end{aligned}$$

or :

$$\begin{aligned}\sqrt{1+8x} &\geq \sqrt{1+4x} \\ \Rightarrow 1 - \sqrt{1+8x} &\leq 1 - \sqrt{1+4x}\end{aligned}$$

mais comme $1 - \sqrt{1+4x} \leq 0$ alors :

$$\frac{1 - \sqrt{1+8x}}{1 - \sqrt{1+4x}} \geq 1$$

d'où :

$$\frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID } A+B}}{2E_{\text{corr}}^{\text{CID } A}} \geq \frac{1}{2}$$

Ce qui n'est autre que le principe variationnel. Analysons en détail les cas limites, c'est-à-dire énergie de corrélation faible ($\frac{K^2}{\Delta^2} \ll 1$), ainsi que le régime où l'énergie de corrélation est forte ($\frac{K^2}{\Delta^2} \gg 1$). Pour $\frac{K^2}{\Delta^2} \rightarrow 0$ on peut faire un développement limité pour trouver :

$$\begin{aligned}\frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID } A+B}}{2E_{\text{corr}}^{\text{CID } A}} &\approx \frac{1}{2} \frac{1 - \left(1 + 8\frac{K^2}{\Delta^2}\right)}{1 - \left(1 + 4\frac{K^2}{\Delta^2}\right)} \\ &= \frac{1}{2} \frac{8\frac{K^2}{\Delta^2}}{4\frac{K^2}{\Delta^2}} = 1\end{aligned}$$

Si maintenant on se place à forte énergie de corrélation, alors on peut passer à la limite et trouver :

$$\frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID } A+B}}{2E_{\text{corr}}^{\text{CID } A}} \approx \frac{1}{2} \frac{1 - \sqrt{8\frac{K^2}{\Delta^2}}}{1 - \sqrt{4\frac{K^2}{\Delta^2}}}$$

soit encore :

$$\frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID } A+B}}{2E_{\text{corr}}^{\text{CID } A}} \approx \frac{1}{2} \frac{1 - 2\sqrt{(2)\frac{K}{\Delta}}}{1 - 2\frac{K}{\Delta}}$$

et si on se place à très grande énergie de corrélation on arrive à :

$$\begin{aligned}\frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID } A+B}}{2E_{\text{corr}}^{\text{CID } A}} &\approx \frac{1}{2} \frac{2\sqrt{(2)\frac{K}{\Delta}}}{2\frac{K}{\Delta}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 0.7\end{aligned}$$

On voit donc que dans le régime où l'énergie de corrélation est forte (lorsque les deux molécules d'hydrogène sont dissociées par exemple), le CID sur le système $A + B$ ne recouvre que 0.7 de l'énergie de corrélation totale, alors que dans un régime où l'énergie de corrélation est faible (lorsque les deux molécules d'hydrogène sont près de leurs géométries d'équilibre par exemple), le CID redonne presque entièrement l'énergie de corrélation totale. En d'autres termes, lorsque les deux systèmes sont fortement corrélés, l'énergie de corrélation du système $A + A$ traité en CID est $\sqrt{2}$ fois l'énergie de corrélation du système A au lieu d'être 2 fois celle du système A . On peut montrer que lorsqu'on augmente le nombre de systèmes identiques (N systèmes identiques), l'énergie de corrélation du CID croît comme

\sqrt{N} fois l'énergie de corrélation du système A , et non pas comme N fois l'énergie de corrélation du système A . On dit alors que l'énergie de corrélation de la méthode CID n'est pas size consistante.

Pour être plus quantitatif, on a réalisé les calculs numériques lié à cet exemple : pour une molécule d'hydrogène en base minimale (en pratique STO-6G) à une certaine géométrie on a réalisé le CID, puis on a réalisé le CID des deux molécules d'hydrogènes identiques (et donc chacune d'elle à la même géométrie que la molécule seule) en les mettant à une distance respective de 40 Å. Sur la figure B.1 les calculs FCI et Hartree Fock pour une molécule d'hydrogène.

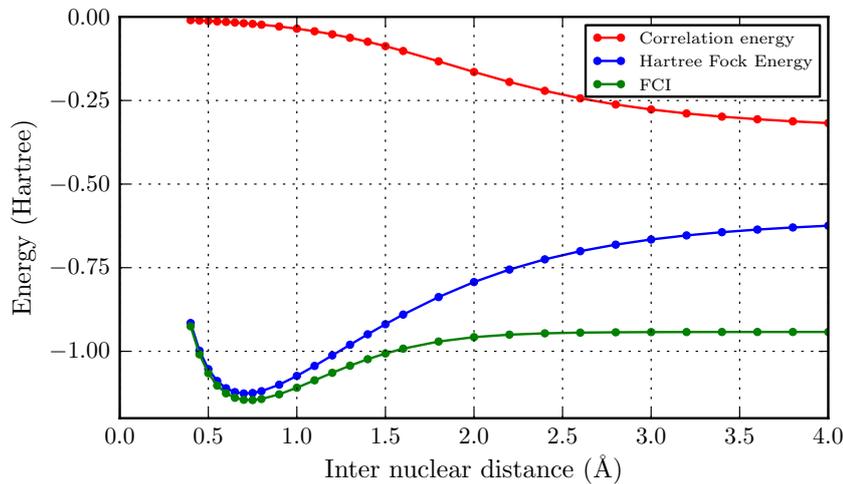


FIGURE B.1 – Courbe d'énergie potentielle de la molécule de H_2 en base minimale. Energie FCI, Hartree Fock et énergie de corrélation.

Sur la figure B.2 on représente l'évolution du rapport typique $\left(\frac{K}{\Delta}\right)^2$ en fonction de la distance inter atomique entre les deux atomes d'hydrogènes. On peut d'ailleurs remarquer que ce rapport n'est autre que la norme de la fonction perturbée au premier ordre lorsqu'on prend un hamiltonien d'ordre zéro Epstein-Nesbet.

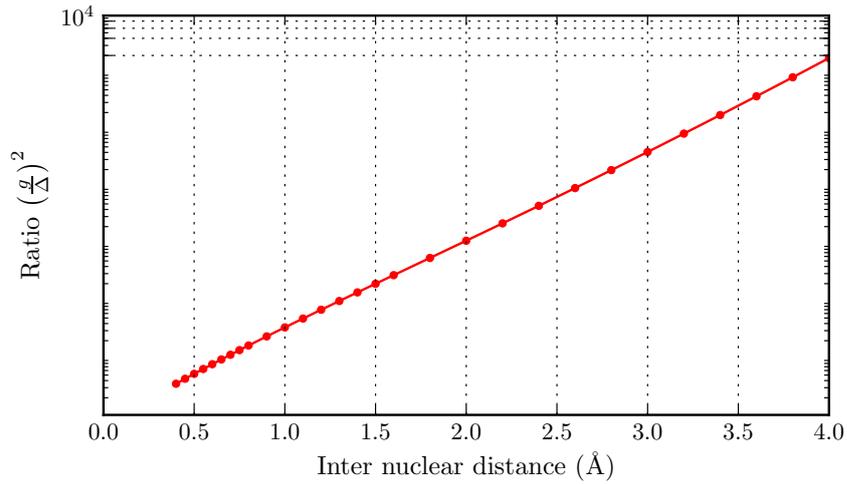


FIGURE B.2 – Evolution du rapport $\left(\frac{K}{\Delta}\right)^2$ en fonction de la distance inter nucléaire entre atomes d’hydrogènes.

Sur la figure B.3 on représente l’évolution de l’énergie de corrélation récupérée par le CID sur deux molécules d’hydrogènes non interagissantes et on compare avec deux fois l’énergie de corrélation du CID obtenue sur une molécule d’hydrogène. Enfin sur la figure B.4 on représente le rapport entre ces deux quantités.

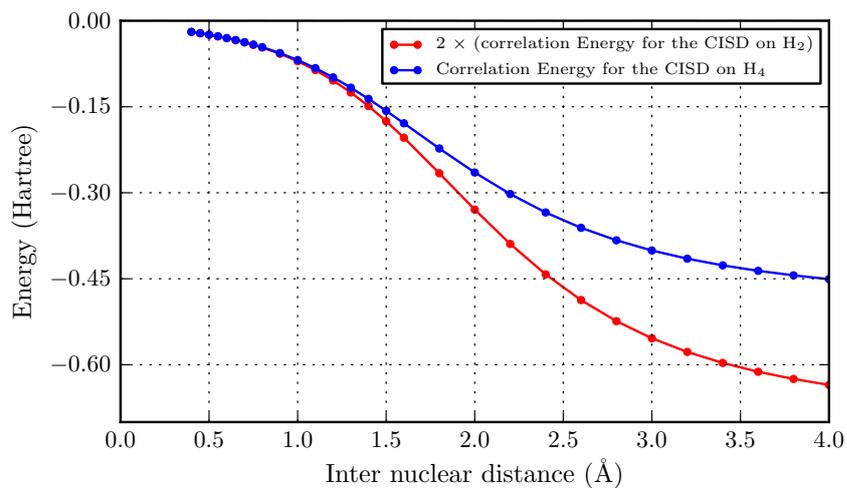


FIGURE B.3 – Evolution des énergies de corrélations $E_{\text{corr}}^{\text{CID } A+B}$ et $2E_{\text{corr}}^{\text{CID } A}$ en fonction de la distance inter nucléaire entre atomes d’hydrogènes.

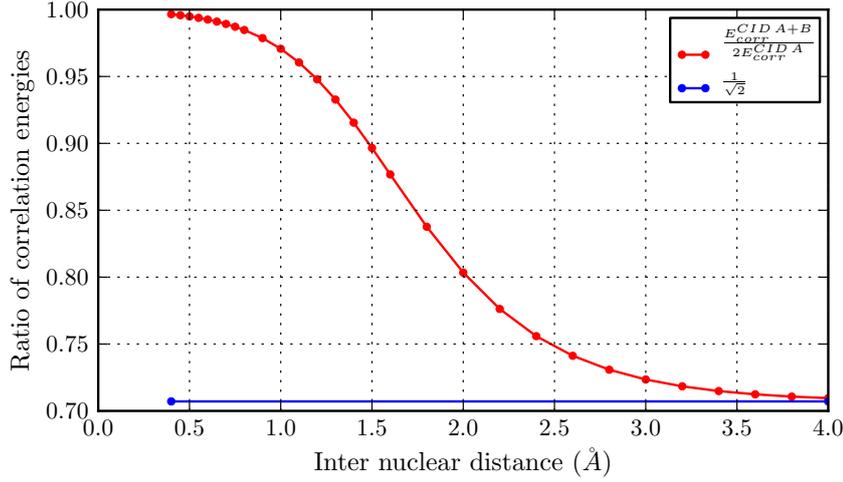


FIGURE B.4 – Evolution du rapport $\frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID } A+B}}{2E_{\text{corr}}^{\text{CID } A}}$ en fonction de la distance inter nucléaire entre atomes d'hydrogènes.

B.3.3 Les amplitudes CID

On a précédemment vu que l'énergie de corrélation obtenue avec la méthode CID pour deux molécules identiques sans interaction entre elles n'était pas deux fois l'énergie de corrélation obtenue avec la même méthode sur une de ces molécules. On se propose maintenant d'analyser en détail la fonction d'onde en terme d'amplitudes.

Considérons maintenant l'espace FCI pour nos deux molécules de dihydrogène. Ici, ce qui manque au CID par rapport au FCI c'est la quadruple excitation résultant des deux diexcitations successives sur la molécule A et B :

$$|Q\rangle = a_{\sigma_u^A \alpha}^\dagger a_{\sigma_u^A \beta}^\dagger a_{\sigma_g^A \beta} a_{\sigma_g^A \alpha} a_{\sigma_u^B \alpha}^\dagger a_{\sigma_u^B \beta}^\dagger a_{\sigma_g^B \beta} a_{\sigma_g^B \alpha} |\text{HF}^{A+B}\rangle$$

$$|Q\rangle = \hat{T}^A \hat{T}^B |\text{HF}^{A+B}\rangle$$

Si on écrit la matrice FCI en lui substituant l'énergie Hartree-Fock comme précédemment on obtient :

$$H_{\text{corr}}^{\text{FCI}(A+B)} = \begin{pmatrix} 0 & K & K & 0 \\ K & \Delta & 0 & K \\ K & 0 & \Delta & K \\ 0 & K & K & 2\Delta \end{pmatrix}$$

dont on connaît la valeur propre qui n'est autre que deux fois l'énergie de corrélation du CID sur la molécule seule :

$$E_{\text{corr}}^{\text{FCI } A+B} = 2 \times E_{\text{corr}}^{\text{FCI } A} = 2 \times E_{\text{corr}}^{\text{CID } A}$$

$$= \Delta - \sqrt{\Delta^2 + 4K^2}$$

Essayons à présent d'extraire les coefficients du vecteur propre fondamental FCI. On se place encore une fois en normalisation intermédiaire, la fonction FCI s'écrit donc comme suit :

$$|\text{FCI}^{A+B}\rangle = |\text{HF}^{A+B}\rangle$$

$$+t_A \hat{T}^A |\text{HF}^{A+B}\rangle + t_B \hat{T}^B |\text{HF}^{A+B}\rangle \\ +t_{AB} \hat{T}^A \hat{T}^B |\text{HF}^{A+B}\rangle$$

Les amplitudes t_A et t_B doivent être identiques puisqu'elles correspondent à des événements strictement identiques (et puis la matrice est symétrique entre les colonnes et lignes 2 et 3) :

$$t_A = t_B = t$$

Comme on connaît l'énergie de corrélation FCI, on peut directement calculer les amplitudes t_A et t_B . En effet si on a accès au vecteur propre d'une matrice, sa valeur propre peut se calculer soit par valeur moyenne soit par projection. Si on projette l'équation aux valeurs propres sur le déterminant Hartree-Fock il vient :

$$\langle \text{HF}^{A+B} | H_{\text{corr}}^{\text{FCI}(A+B)} | \text{FCI}^{A+B} \rangle = E_{\text{corr}}^{\text{FCI} A+B} \langle \text{HF}^{A+B} | \text{FCI}^{A+B} \rangle \\ tK + tK = E_{\text{corr}}^{\text{FCI} A+B} = 2E_{\text{corr}}^{\text{CID} A}$$

On comprend cette équation comme suit : l'énergie de corrélation totale est la somme des énergies de corrélation apportées par chacune des doubles excitations présentes dans la fonction d'onde. On en déduit donc l'amplitude t :

$$t \equiv t_{\text{FCI}}^{A+B} = \frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID} A}}{K}$$

Remarquons une chose : l'amplitude t de la double excitation sur le système A dans le calcul sur le système $A + B$ est la même que l'amplitude de la même double excitation dans le système A seul. Cette dernière phrase est très importante : elle dit que le rapport entre le coefficient d'une double excitation dans le système A seul et le déterminant Hartree-Fock est exactement le même que dans le super système non interagissant $A + B$. Cela paraît évident, mais c'est une remarque cruciale pour la suite.

Calculons maintenant l'amplitude de la même double excitation dans la fonction d'onde CID. Comme précédemment on se place en normalisation intermédiaire et on projette l'équation aux valeurs propres sur le déterminant Hartree-Fock pour trouver :

$$t_{\text{CID}}^{A+B} = \frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID} A+B}}{2K}$$

Comparons l'amplitude de cette diexcitation sur le système A dans le super système $A + B$ au niveau FCI et CISD :

$$\frac{t_{\text{CID}}^{A+B}}{t_{\text{FCI}}^{A+B}} = \frac{\frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID} A+B}}{2K}}{\frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID} A}}{K}} = \frac{E_{\text{corr}}^{\text{CID} A+B}}{2E_{\text{corr}}^{\text{CID} A}}$$

Pour une double excitation correspondant à une situation physique donnée, son amplitude dans le système A ou dans le super système $A + A$ ne sont pas les mêmes. L'amplitude dans le CID sur le super système peut être jusqu'à $\sqrt{2}$ fois plus petite que dans le système A . Traiter en CID deux système indépendants pose donc un problème : outre le fait qu'un CID n'a pas la bonne structure produit, les amplitudes des doubles excitations sont plus petites que celles qu'elles devraient l'être. Les amplitudes des doubles excitations dans la fonction CID sont tamponnés par le

fait que les doubles excitations ne peuvent interagir avec la quadruple excitation. Notons aussi que le couplage entre la quadruple excitation et les doubles excitations est le même qu'entre le déterminant Hartree-Fock et les doubles excitations (l'intégrale K), et de plus, la différence d'énergie entre les doubles excitations et la quadruple excitation est la même qu'entre Hartree-Fock et les doubles excitations (l'énergie d'excitation typique Δ). De fait l'effet de la quadruple excitation sur les doubles excitation est du même ordre de grandeur que l'effet des doubles excitations sur Hartree-Fock. On comprends alors mieux pourquoi lorsqu'on est dans un régime de forte énergie de corrélation ($(\frac{K}{\Delta})^2 \gg 1$) l'effet de la quadruple excitation sur les doubles sera très important. On montre d'ailleurs que l'amplitude de la double excitation est :

$$t_Q = t \times t$$

A titre d'exemple, si on considère les deux molécules totalement dissociées mais toujours à une distance infinie l'une de l'autre, les amplitudes des doubles excitations sont égales à 1, et de fait l'amplitude de la quadruple excitation est elle aussi égale à 1. Ceci indique que le poids de la quadruple excitation peut devenir aussi important que celui des doubles ou même de Hartree-Fock. Ne pas tenir compte de la quadruple excitation peut donc poser un problème dans ce genre de régime.

B.3.4 Réécriture du FCI

L'amplitude de la quadruple excitation étant le produit des amplitudes des doubles excitations, on peut écrire le FCI comme :

$$|\text{FCI}^{A+B}\rangle = (1 + t\hat{T}^A) (1 + t\hat{T}^B) |\text{HF}^{A+B}\rangle$$

Écrit sous cette forme, la structure produit du FCI apparaît clair : la fonction d'onde FCI est le produit de la fonction d'onde CID sur A par la fonction d'onde FCI sur B . On peut aussi réécrire cette fonction d'onde comme :

$$\begin{aligned} |\text{FCI}^{A+B}\rangle &= e^{t\hat{T}^A + t\hat{T}^B} |\text{HF}^{A+B}\rangle \\ &= |\text{HF}^{A+B}\rangle + t\hat{T}^A |\text{HF}^{A+B}\rangle + t\hat{T}^B |\text{HF}^{A+B}\rangle + \frac{1}{2} t\hat{T}^A t\hat{T}^B |\text{HF}^{A+B}\rangle + \frac{1}{2} t\hat{T}^B t\hat{T}^A |\text{HF}^{A+B}\rangle \\ &= e^{t\hat{T}^A} |\text{HF}^A\rangle e^{t\hat{T}^B} |\text{HF}^B\rangle \end{aligned}$$

Ces deux écritures sont équivalentes dans ce cas là, mais nous verrons plus tard qu'elles diffèrent par certains aspects.

Le point clé qui nous a permis d'écrire la fonction d'onde FCI sous une forme produit est que l'amplitude de la quadruple excitation est le produit des amplitudes des doubles excitations. Ceci exprime mathématiquement que les paires d'électrons impliquées dans les doubles excitations ne sont pas corrélées, ce qui ici est une donnée physique du problème.

Annexe C

Théorie des perturbations : présentation et applications

Dans cette annexe je souhaite donner quelques éléments qui me paraissent clés sur le sujet de la théorie des perturbations appliquée au cas mono référence. Une présentation succincte des équations générales de la théorie Rayleigh-Schrödinger sera abordée, et son application au cas mono référence sera discutée. On fera notamment le lien entre les approches perturbatives et le calcul par projection de l'énergie, élément clé à mes yeux de la théorie des perturbations. Une brève discussion sera faite autour de deux hamiltoniens d'ordre zéro utilisés dans ce contexte, à savoir l'hamiltonien EN et MP. Par la suite, on mènera le développement perturbatif jusqu'au deuxième ordre sur la fonction d'onde pour discuter de la structure produit de la fonction d'onde, et jusqu'au quatrième ordre sur l'énergie où l'on discutera de l'apparition des termes connectés et déconnectés et de leur comportement avec le nombre de particules. On discutera alors de certaines méthodes visant à obtenir des énergies size consistantes (CEPA, CISD(SC)², CC), on insistera sur ce qui les différencie en s'appuyant sur la théorie des perturbations.

C.1 Théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger : présentation générale

La théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger permet d'approximer par un développement en série les solutions de l'équation de Schrödinger pour un hamiltonien $H = H_0 + \lambda V$ si les solutions sont connues pour H_0 . L'hamiltonien H_0 est supposé "dominer" les solutions de H , c'est en ce sens qu'on suppose pour la validité de cette approche que V soit une "petite" perturbation par rapport à H_0 , d'où le terme théorie des perturbations. On souhaite donc résoudre

$$(H_0 + \lambda V) |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle$$

Ici, les fonctions et valeurs propres de H dépendent de λ puisque l'hamiltonien lui-même en dépend. On suppose que les solutions de H_0 sont connues, c'est-à-dire qu'on connaît ses vecteurs et valeurs propres :

$$H_0 |\phi_i\rangle = E_i^0 |\phi_i\rangle$$

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

On va par la suite postuler que les solutions de $H(\lambda)$ peuvent s'écrire comme un développement perturbatif en puissances de λ , à savoir

$$E_n(\lambda) = \sum_{l=0}^{\infty} e_n^{(l)} \lambda^l$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = \sum_{l=0}^{\infty} |\psi_n^{(l)}\rangle \lambda^l$$

Par la suite, afin d'éviter de trop lourdes notations, on omettra l'indice n pour l'état propre de H , et on supposera qu'on s'intéressera à l'état fondamental de H .

C.1.1 Les équations de bases

Comme introduit précédemment, on suppose que les valeurs et vecteurs propres de H peuvent s'écrire comme un développement en série :

$$E(\lambda) = \sum_{l=0}^{\infty} e^{(l)} \lambda^l$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = \sum_{l=0}^{\infty} |\psi^{(l)}\rangle \lambda^l$$

En ce qui concerne la deuxième équation, nous choisirons de prendre la solution $|\psi^{(0)}\rangle$ *normalisée* et nous chercherons à déterminer *sans perte de généralité* la série des fonctions perturbées dans l'espace orthogonal à $|\psi^{(0)}\rangle$. Notons que ceci implique en particulier que

$$\langle \psi_n(\lambda) | \psi^{(0)} \rangle = 1$$

on parle alors de normalisation "intermédiaire".

La convergence de telles séries n'est absolument pas assurée du point de vue mathématique, et cet aspect de la théorie des perturbations ne sera pas abordé ici. L'équation de base à résoudre est donc

$$(H_0 + \lambda V) |\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle$$

soit encore

$$(H_0 + \lambda V) \left(\sum_{l=0}^{\infty} |\psi^{(l)}\rangle \lambda^l \right)$$

$$= \left(\sum_{l=0}^{\infty} e^{(l)} \lambda^l \right) \left(\sum_{l=0}^{\infty} |\psi^{(l)}\rangle \lambda^l \right)$$

Le fait même d'écrire les fonctions et valeurs propres de H comme un développement perturbatif en puissances de λ implique qu'un terme d'ordre n de la série sur l'énergie par exemple comprendra tous les termes de l'équation de Schrödinger impliquant une puissance n de λ dans l'équation de Schrödinger. L'ordre zéro en λ contient donc tous les termes ne faisant intervenir aucune puissance de λ :

$$H_0 |\psi^{(0)}\rangle = e^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle$$

ce qui veut dire que la fonction d'onde d'ordre zéro est une fonction propre de H_0 , et de même pour la valeur propre d'ordre zéro. De fait on peut écrire

$$\begin{aligned} |\psi^{(0)}\rangle &= |\phi_0\rangle \\ e^{(0)} &= E_0^0 \end{aligned}$$

L'équation comprenant tous les termes d'ordre 1 en λ s'écrit comme

$$H_0\lambda|\psi^{(1)}\rangle + \lambda V|\psi^{(0)}\rangle = \lambda e^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle + e^{(1)}|\psi^{(0)}\rangle$$

soit encore

$$(H_0 - e^{(0)})|\psi^{(1)}\rangle + (V - e^{(1)})|\psi^{(0)}\rangle = 0$$

De la même manière, l'équation d'ordre 2 en λ s'écrit comme

$$H_0|\psi^{(2)}\rangle\lambda^2 + \lambda^2 V|\psi^{(1)}\rangle = e^{(0)}|\psi^{(2)}\rangle\lambda^2 + e^{(2)}|\psi^{(0)}\rangle\lambda^2$$

soit encore

$$(H_0 - e^{(0)})|\psi^{(2)}\rangle + (V - e^{(1)})|\psi^{(1)}\rangle - e^{(2)}|\psi^{(0)}\rangle = 0$$

et de manière générale, à l'ordre n , on peut écrire l'équation contenant tous les termes d'ordre n en λ :

$$\begin{aligned} (H_0 - e^{(0)})|\psi^{(n)}\rangle + (V - e^{(1)})|\psi^{(n-1)}\rangle - e^{(2)}|\psi^{(n-2)}\rangle - e^{(3)}|\psi^{(n-3)}\rangle \dots \\ - e^{(i)}|\psi^{(n-i)}\rangle \dots - e^{(n)}|\psi^{(0)}\rangle = 0 \end{aligned}$$

Cette relation une fois écrite, il ne nous reste plus qu'à trouver un moyen systématique de résoudre ces équations pour tout n .

C.1.2 Résolution des équations, norme de la fonction d'onde

Au vu des équations mises en jeu dans les développements perturbatifs, on voit que l'énergie d'ordre n fait intervenir toutes les énergies aux ordres inférieurs. De fait, pour déterminer l'ordre n , il faut avoir déterminé tous les ordres précédents. Commençons par l'ordre 1 :

$$(H_0 - e^{(0)})|\psi^{(1)}\rangle + (V - e^{(1)})|\psi^{(0)}\rangle = 0$$

Si on projette cette équation sur l'état fondamental de H_0 alors on obtient :

$$\langle\phi_0|(H_0 - e^{(0)})|\psi^{(1)}\rangle + \langle\phi_0|(V - e^{(1)})|\psi^{(0)}\rangle = 0$$

et en se rappelant que $|\psi^{(0)}\rangle = |\phi_0\rangle$, il vient alors :

$$\langle\phi_0|(H_0 - e^{(0)})|\psi^{(1)}\rangle + \langle\phi_0|(V - e^{(1)})|\phi_0\rangle = 0$$

et comme H_0 est diagonal dans la base de ses vecteurs propres on a :

$$\langle\phi_0|(H_0 - e^{(0)}) = \langle\phi_0|(E_0^0 - e^{(0)}) = \langle\phi_0|(e^{(0)} - e^{(0)}) = 0$$

d'où

$$\langle \phi_0 | (V - e^{(1)}) | \phi_0 \rangle = 0$$

soit encore

$$e^{(1)} = \langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle$$

L'énergie au premier ordre n'est autre que la valeur moyenne de la perturbation sur la fonction d'onde à l'ordre zéro. Qu'en est-il de la fonction d'onde perturbée au premier ordre $|\psi^{(1)}\rangle$? Cette fonction se décompose sur tous les états propres de H_0 excepté le fondamental

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{l \neq 0}^{\infty} c_l^{(1)} |\phi_l\rangle$$

on projette donc l'équation du premier ordre sur l'état propre $|\phi_l\rangle$ pour obtenir :

$$\langle \phi_l | (H_0 - e^{(0)}) |\psi^{(1)}\rangle + \langle \phi_l | (V - e^{(1)}) |\psi^{(0)}\rangle = 0$$

soit encore

$$(E_l^0 - E_0^0) \langle \phi_l | \psi^{(1)} \rangle + \langle \phi_l | (V - e^{(1)}) | \phi_0 \rangle = 0$$

qui donne

$$c_l^{(1)} = \frac{\langle \phi_l | V | \phi_0 \rangle - e^{(1)} \langle \phi_l | \phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_l^0}$$

comme les états propres de H_0 sont orthogonaux, alors il vient tout simplement

$$c_l^{(1)} = \frac{\langle \phi_l | V | \phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_l^0}$$

On peut donc écrire la fonction d'onde perturbée au premier ordre comme :

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{l \neq 0} \frac{\langle \phi_l | V | \phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_l^0} |\phi_l\rangle$$

La fonction d'onde perturbée au premier ordre se décompose donc sur tous les états propres de H_0 qui sont connectés avec le vecteur propre fondamental $|\phi_0\rangle$ via une application de la perturbation V sur celui-ci. Cette petite remarque a son importance en chimie quantique où l'hamiltonien ne contient que les simples et doubles excitations.

Calculons à présent l'énergie au deuxième ordre. Comme précédemment, on va projeter l'équation du deuxième ordre sur le vecteur propre fondamental $|\phi_0\rangle$:

$$\langle \phi_0 | (H_0 - e^{(0)}) |\psi^{(2)}\rangle + \langle \phi_0 | (V - e^{(1)}) |\psi^{(1)}\rangle - e^{(2)} |\psi^{(0)}\rangle = 0$$

via les mêmes astuces de calcul (H_0 est diagonal sur la base des $|\phi_i\rangle$) on arrive à l'expression suivante pour l'énergie perturbée au deuxième ordre :

$$e^{(2)} = \langle \phi_0 | V | \psi^{(1)} \rangle - e^{(1)} \langle \phi_0 | \psi^{(1)} \rangle$$

soit encore :

$$e^{(2)} = \langle \phi_0 | V | \psi^{(1)} \rangle = \sum_{l \neq 0} c_l^{(1)} \langle \phi_0 | V | \phi_l \rangle$$

$$e^{(2)} = \sum_{l \neq 0} \frac{\langle \phi_l | V | \phi_0 \rangle^2}{E_0^0 - E_l^0}$$

Généralisons à l'ordre n :

$$\langle \phi_0 | (H_0 - e^{(0)}) | \psi^{(n)} \rangle + \langle \phi_0 | (V - e^{(1)}) | \psi^{(n-1)} \rangle - \sum_{i=2}^n e^{(i)} \langle \phi_0 | \psi^{n-i} \rangle = 0$$

Comme on a imposé que

$$\langle \phi_0 | \psi^{(n)} \rangle = \delta_{0n}$$

alors cette expression se résume à :

$$e^{(n)} = \langle \phi_0 | V | \psi^{n-1} \rangle$$

Calculons aussi le coefficient d'un état propre sur la fonction d'onde perturbée à l'ordre n :

$$\langle \phi_l | (H_0 - e^{(0)}) | \psi^{(n)} \rangle + \langle \phi_l | (V - e^{(1)}) | \psi^{(n-1)} \rangle - \sum_{i=2}^n e^{(i)} \langle \phi_l | \psi^{n-i} \rangle = 0$$

d'où

$$c_l^{(n)} = \frac{\langle \phi_l | V | \psi^{(n-1)} \rangle}{E_0^0 - E_l^0} - \sum_{i=2}^n \frac{e^{(i)}}{E_0^0 - E_l^0} c_l^{(n-i)}$$

L'expression de ce coefficient fait apparaître deux types de contributions : la première est l'interaction directe de $|\phi_l\rangle$ avec la fonction d'onde perturbée à l'ordre précédent via l'opérateur de perturbation V , et la seconde contribution concerne ce qu'on pourrait appeler le passé plus lointain puisqu'elle fait intervenir le coefficient de ce même vecteur à des ordres plus éloignées de n . Cependant, il est difficile de dire que la seconde partie est négligeable puisque, quand bien même les coefficients doivent être petits, les contributions énergétiques qui rentrent en jeu sont celles des premiers ordres (à partir de l'ordre 2).

Explicitons le premier terme :

$$\begin{aligned} \frac{\langle \phi_l | V | \psi^{(n-1)} \rangle}{E_0^0 - E_l^0} &= \sum_i c_i^{(n-1)} \frac{\langle \phi_l | V | \phi_i \rangle}{E_0^0 - E_l^0} \\ &= \sum_{i \neq l} c_i^{(n-1)} \frac{\langle \phi_l | V | \phi_i \rangle}{E_0^0 - E_l^0} + c_l^{(n-1)} \frac{\langle \phi_l | V | \phi_l \rangle}{E_0^0 - E_l^0} \end{aligned}$$

On voit donc apparaître ici un terme diagonal du potentiel sur la base des $|\phi_l\rangle$, et on montrera qu'en chimie quantique ce terme n'est pas toujours nul en fonction du choix de l'hamiltonien H_0 . Le coefficient $c_l^{(n)}$ s'écrit donc en toute généralité comme :

$$\begin{aligned} c_l^{(n)} &= \sum_{i \neq l} c_i^{(n-1)} \frac{\langle \phi_l | V | \phi_i \rangle}{E_0^0 - E_l^0} + c_l^{(n-1)} \frac{\langle \phi_l | V | \phi_l \rangle}{E_0^0 - E_l^0} \\ &\quad - \sum_{i=2}^n \frac{e^{(i)}}{E_0^0 - E_l^0} c_l^{(n-i)} \end{aligned}$$

C.2 Théorie des perturbations mono-référence

C.2.1 Une approche intuitive de la fonction d'onde

Dans ce paragraphe, on souhaite montrer que la théorie des perturbations est un outil précieux pour comprendre les phénomènes de corrélation ainsi que la construction des méthodes de fonction d'onde. L'avantage de la théorie des perturbations est sa relative simplicité puisqu'elle n'est faite que de sommes de termes dont on peut assez facilement comprendre le sens physique. L'histoire de la théorie de perturbation en chimie quantique n'est pas jeune, et on peut trouver notamment une très bonne introduction et contextualisation dans [117].

La théorie des perturbations suppose connu un hamiltonien H_0 , c'est-à-dire qu'on connaît les vecteurs propres et valeurs propres de cet hamiltonien :

$$H_0|\phi_i\rangle = E_i^0|\phi_i\rangle$$

L'hamiltonien est alors décomposé en

$$H = H_0 + V$$

où V est alors appelé potentiel perturbateur défini comme :

$$V = H - H_0$$

Dans les cas qui nous intéressent en chimie quantique, l'hamiltonien H est l'hamiltonien traditionnel (qu'on peut exprimer en seconde quantification par exemple), et ce qui va déterminer la qualité d'une théorie des perturbations est le choix de H_0 . Il est important de voir que ce choix de H_0 est tout à fait libre.

Pour n'importe quel choix de H_0 , on définit des ordres de perturbations sur l'énergie et sur la fonction d'onde. Chacun de ces ordres de perturbation peut se comprendre comme des développements limités de l'énergie ou de la fonction d'onde à un ordre donné du potentiel V . L'idée intéressante est d'écrire la fonction d'onde ou l'énergie comme un développement en série :

$$E = e^{(0)} + e^{(1)} + e^{(2)} + e^{(3)} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} e^{(n)}$$

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + |\psi^{(2)}\rangle + |\psi^{(3)}\rangle + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} |\psi^{(n)}\rangle$$

Dans la suite, pour représenter les fonctions d'onde on se placera systématiquement dans une base de déterminants de Slater, et donc toutes les formules précédemment introduites sont applicables en considérant que l'ensemble des $|\phi_i\rangle$ sont les déterminants de Slater de l'espace FCI :

$$\{|\phi_i\rangle\} \rightarrow \{|I\rangle, \in \text{l'espace FCI}\}$$

On va donc à présent *remplacer les $|\phi_i\rangle$ par les déterminants de Slater $|I\rangle$* .

Afin de rentrer au plus vite dans le vif du sujet, il nous faut distinguer deux types de théories des perturbations : les théories des perturbations dites mono-référence et celles dites multi-référence. La différence profonde entre ces deux approches réside dans le fait que dans les théories mono-référence l'approximation

d'ordre zéro de la fonction d'onde (c'est-à-dire $|\psi^{(0)}\rangle$) n'est composée que d'un seul déterminant de Slater, alors que dans celles multi-références, $|\psi^{(0)}\rangle$ est composée d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Certains aspects clés des théories multi-références sont présentés en de plus amples détails dans le chapitre 4 de ce manuscrit, et on souhaite ici se concentrer uniquement sur les théories mono-références.

Dans le cadre de la théorie de perturbation mono-référence, on s'intéresse à l'état fondamental d'un système donné, et celui-ci sera décrit à l'ordre zéro par le déterminant Hartree-Fock, et on supposera ici que ce déterminant Hartree Fock est un déterminant à couche fermé (Restricted Hartree Fock) ou donc le nombre d'électrons α sera supposé égal au nombre d'électrons β . On écrit donc :

$$|\psi^{(0)}\rangle = |\text{HF}\rangle$$

Ensuite, on définit un H_0 de telle sorte que pour n'importe quel déterminant de Slater $|I\rangle$ on puisse lui associer une énergie dans le cadre de ce H_0 :

$$H_0|I\rangle = E_I^0|I\rangle$$

Comme hamiltonien d'ordre zéro on peut citer deux exemples très connus : l'hamiltonien mono électronique Møller-Plesset (MP) et bi électronique EN. On donne ici succinctement les différences profondes qui peuvent exister entre ces deux hamiltoniens, et une discussion plus détaillée pourra être trouvée un peu plus loin.

L'hamiltonien bi électronique EN s'exprime simplement comme la diagonale de l'opérateur hamiltonien sur la base des déterminants :

$$H_0^{\text{EN}} = \sum_{I=1}^{N_{\text{FCI}}} \langle I|H|I\rangle |I\rangle\langle I| = \sum_{i=1}^{N_{\text{FCI}}} H_{II} |I\rangle\langle I|$$

De fait l'énergie d'ordre zéro d'un déterminant en EN est donc bien la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien sur ce déterminant :

$$E_I^{(0)\text{EN}} = \langle I|H|I\rangle$$

Le potentiel perturbateur associé à l'hamiltonien d'ordre zéro EN est donc purement extra diagonal par définition :

$$\begin{aligned} V^{\text{EN}} &= H - H_0^{\text{EN}} = \sum_{I,J=1}^{N_{\text{FCI}}} \langle J|H|I\rangle |J\rangle\langle I| - \sum_{I=1}^{N_{\text{FCI}}} \langle I|H|I\rangle |I\rangle\langle I| \\ &= \sum_{\substack{I \neq J \\ I,J=1}}^{N_{\text{FCI}}} \langle J|H|I\rangle |J\rangle\langle I| \end{aligned}$$

ce qui implique donc que dans les expressions des coefficients perturbatifs les termes liés à la diagonale de l'opérateur de perturbation seront tous nuls avec l'approche EN.

Pour ce qui concerne l'approche MP, les choses sont un peu différentes puisqu'on suppose ici que le H_0 est l'opérateur de Fock. Cet opérateur s'écrit formellement comme :

$$F = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{i,j} a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \epsilon_{ij}$$

$$\epsilon_{ij} = \sum_{n=1, N_\alpha} \langle j | 2J_n - K_n | i \rangle$$

où on a sommé sur toutes les orbitales occupées au niveau HF les intégrales de Coulomb et d'échanges associées :

$$\langle i | J_n | j \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_n(\mathbf{r}_1)^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_j(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2)$$

$$\langle i | K_n | j \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_n(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_n(\mathbf{r}_2)$$

Puisqu'ici on va supposer qu'on travaille avec des orbitales HF (virtuelles et occupées), les éléments de matrices ϵ_{ij} sont diagonaux dans cette base orbitalaire, et de fait on peut écrire l'opérateur de Fock comme :

$$\begin{aligned} F &= \sum_{\sigma=\alpha, \beta} \sum_i a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \epsilon_i \\ &= \sum_{\sigma=\alpha, \beta} \sum_i n_{i\sigma} \epsilon_i \end{aligned}$$

où l'on a fait apparaître l'opérateur nombre $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$. L'opérateur de Fock est donc bien diagonal dans la base des déterminants constitués d'*orbitales canoniques* HF puisqu'il fait apparaître l'opérateur nombre qui ne change pas l'occupation d'un déterminant. Si l'on considère un déterminant :

$$|I\rangle = a_{N_{\text{elec}}}^\dagger \dots a_m^\dagger \dots a_1^\dagger |0\rangle$$

alors son énergie d'ordre zéro en MP ne sera alors que la somme sur toutes les orbitales occupées par des électrons dans $|I\rangle$ des énergies orbitales associées :

$$E_I^{(0)\text{MP}} = \sum_{m=1}^{N_{\text{elec}}} \epsilon_m$$

L'opérateur potentiel associé à l'hamiltonien d'ordre zéro MP est alors défini par rapport à l'opérateur de Fock :

$$V^{\text{MP}} = H - H_0^{\text{MP}}$$

Notons que cet opérateur V^{MP} possède quant à lui *une partie diagonale dans la base des déterminants* puisque la valeur moyenne de H sur un déterminant quelconque n'est pas égale à la somme des énergies orbitales qui le composent :

$$\langle I | H | I \rangle \neq E_I^{(0)\text{MP}} \Rightarrow \langle I | V^{\text{MP}} | I \rangle \neq 0$$

Les termes de la théorie des perturbations liés à la partie diagonale de V^{MP} ne seront donc pas nuls dans l'approche MP. On trouvera un peu plus tard une discussion un peu plus détaillée à ce sujet. Cependant, la partie extra diagonale du potentiel V^{MP} est exactement la même que celle du potentiel V^{EN} sur la base des déterminants de Slater.

A partir d'ici on appellera $|S\rangle$ les déterminants mono excités, $|D\rangle$ les déterminants doublement excités, $|T\rangle$ les déterminants triplement excités et $|Q\rangle$ les déterminants quadruplement excités. Regardons la fonction d'onde au premier ordre de perturbation :

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{I=1, N_{\text{FCI}}} \frac{\langle \psi^{(0)} | V | I \rangle}{E_0^0 - E_I^0} | I \rangle = \sum_{I=1, N_{\text{FCI}}} \frac{\langle \text{HF} | V | I \rangle}{E_0^0 - E_I^0} | I \rangle$$

Comme l'hamiltonien ne couple que les déterminants au plus doublement excités entre eux, la somme sur tous les déterminants de l'espace FCI se résume ici aux déterminants simplement ou doublement excités par rapport au déterminant Hartree-Fock :

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{|I\rangle \in \text{monos et doubles}} \frac{\langle \text{HF} | V | K \rangle}{E_0^0 - E_I^0} | I \rangle$$

Cependant les monos excitations n'interagissent pas avec le déterminant Hartree-Fock à cause du théorème de Brillouin,[111, 112, 113] et de fait seules les doubles excitations interagissent avec le déterminant Hartree-Fock. On peut donc réduire la somme des monos et doubles excitations à la somme sur les doubles uniquement. Par soucis de clarté, nous appellerons a, b, c, d, e, f, g, h les orbitales occupées ainsi que i, j, k, l, m, n, p, q les orbitales virtuelles au niveau Hartree-Fock. On appelle $\hat{T}_{i\sigma j\sigma' b\sigma' a\sigma}$ l'opérateur d'excitation qui génère la double excitation des orbitales occupées vers les virtuelles $a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma'}^\dagger a_{b\sigma'} a_{a\sigma}$:

$$\hat{T}_{i\sigma j\sigma' b\sigma' a\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma'}^\dagger a_{b\sigma'} a_{a\sigma}$$

On peut écrire explicitement la fonction au premier ordre comme :

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{a, b=1, N_\alpha} \sum_{i, j=1, N_{\text{virt}}} \frac{\langle \text{HF} | V a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma'}^\dagger a_{b\sigma'} a_{a\sigma} | \text{HF} \rangle}{E_0^0 - E_{\hat{T}_{i\sigma j\sigma' b\sigma' a\sigma}}^0} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma'}^\dagger a_{b\sigma'} a_{a\sigma} | \text{HF} \rangle$$

où on a défini l'énergie d'ordre zéro $E_{\hat{T}_{i\sigma j\sigma' b\sigma' a\sigma}}^0$ comme l'énergie d'ordre zéro du déterminant doublement excité généré par l'action de $\hat{T}_{i\sigma j\sigma' b\sigma' a\sigma}$ sur le déterminant Hartree-Fock :

$$E_{\hat{T}_{i\sigma j\sigma' b\sigma' a\sigma}}^0 = \langle \text{HF} | \hat{T}_{i\sigma j\sigma' b\sigma' a\sigma}^\dagger H_0 \hat{T}_{i\sigma j\sigma' b\sigma' a\sigma} | \text{HF} \rangle$$

Si on explicite les éléments de matrice de l'hamiltonien en prenant la convention *physicienne*, $|\psi^{(1)}\rangle$ s'écrit alors comme :

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{a, b=1, N_\alpha} \sum_{i, j=1, N_{\text{virt}}} \frac{\langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle \delta_{\sigma\sigma'}}{E_0^0 - E_{\hat{T}_{i\sigma j\sigma' b\sigma' a\sigma}}^0} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma'}^\dagger a_{b\sigma'} a_{a\sigma} | \text{HF} \rangle$$

Le coefficient d'une double excitation au premier ordre s'écrit donc comme :

$$c(\hat{T}_{i\sigma j\sigma' b\sigma' a\sigma} | \text{HF} \rangle)^{(1)} = \frac{\langle \text{HF} | V | D \rangle}{E_0^0 - E_{\hat{T}_{i\sigma j\sigma' b\sigma' a\sigma}}^0} = \frac{\langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle \delta_{\sigma\sigma'}}{E_0^0 - E_{\hat{T}_{i\sigma j\sigma' b\sigma' a\sigma}}^0}$$

On voit donc qu'au premier ordre de perturbation, seules les doubles excitations ont un coefficient non nul, et que celui-ci est simplement le rapport de l'interaction du doublement excité avec Hartree-Fock par la différence d'énergie entre ces deux déterminants, différence d'énergie qui dépend de H_0 qu'on a pris. De fait, comme le numérateur ne dépend pas de H_0 , la seule dépendance d'une théorie des perturbations au deuxième ordre au choix de H_0 se fait dans le dénominateur, c'est-à-dire dans la définition des énergies d'excitation. On note aussi que la fonction d'onde au premier ordre est générée par une application de l'opérateur V , et de manière générale, la fonction d'onde au n ème ordre sera générée par n applications de l'opérateur V .

Qu'en est-il de l'énergie au premier ordre? L'énergie au premier ordre n'est autre que :

$$e^{(1)} = \langle \text{HF} | V | \text{HF} \rangle$$

Si on choisit un hamiltonien d'ordre zéro EN, par définition $\langle \text{HF} | V^{\text{EN}} | \text{HF} \rangle$ est nul. Lorsqu'on prend un H_0 MP, ce terme est nul car on introduit une constante additionnelle dans l'opérateur de Fock de telle sorte à ce que :

$$\langle \text{HF} | H_0^{\text{MP}} | \text{HF} \rangle = \langle \text{HF} | H | \text{HF} \rangle$$

ce qui implique donc que :

$$\langle \text{HF} | V^{\text{MP}} | \text{HF} \rangle = \langle \text{HF} | H - H_0^{\text{MP}} | \text{HF} \rangle = 0$$

Notons que cette constante n'influe pas sur les différences d'énergies au dénominateurs dans les expressions MP puisque celle ci se retrouve aussi dans les énergies d'ordre zéro des autres déterminants.

Il vient donc que l'énergie au premier ordre est nulle avec un H_0 EN ou MP :

$$e^{(1)} = \langle \text{HF} | V | \text{HF} \rangle = 0$$

Pour voir apparaître un effet énergétique du potentiel il faut donc aller au moins à l'ordre deux :

$$\begin{aligned} e^{(2)} &= \sum_{I=1}^{N_{\text{FCI}}} \frac{\langle \text{HF} | V | I \rangle \langle I | V | \text{HF} \rangle}{E_0^0 - E_I^0} \\ &= \sum_{I=1}^{N_{\text{FCI}}} \frac{\langle \text{HF} | V | I \rangle^2}{E_0^0 - E_I^0} \end{aligned}$$

Comme pour $|\psi^{(1)}\rangle$, la sommation se limite en fait à toutes les doubles excitations :

$$e^{(2)} = \sum_{|D\rangle} \frac{\langle \text{HF} | V | D \rangle}{E_0^0 - E_D^0} \langle \text{HF} | V | D \rangle$$

On remarque que le coefficient au premier ordre des doubles excitations apparaît, de telle sorte qu'on puisse réécrire $e^{(2)}$ comme :

$$e^{(2)} = \sum_{|D\rangle} c_D^{(1)} \langle \text{HF} | V | D \rangle = \langle \text{HF} | V \left(\sum_{|D\rangle} c_D^{(1)} | D \rangle \right) = \langle \text{HF} | V | \psi^{(1)} \rangle$$

En remarquant que la partie *extra diagonale* de V est égale à la partie *extra diagonale* de H , on peut alors écrire le deuxième ordre de perturbation sur l'énergie comme :

$$e^{(2)} = \sum_{|D\rangle} c_D^{(1)} \langle \text{HF} | H | D \rangle = \langle \text{HF} | H \left(\sum_{|D\rangle} c_D^{(1)} | D \rangle \right) = \langle \text{HF} | H | \psi^{(1)} \rangle$$

On comprend alors mieux le sens physique de l'énergie au deuxième ordre : c'est l'effet *par projection* des doubles excitations sur le déterminant Hartree-Fock. En effet si on considère que la fonction d'onde FCI peut s'écrire comme le déterminant Hartree-Fock auquel on ajoute la fonction d'onde perturbée au premier ordre $|\psi^{(1)}\rangle$ (c'est-à-dire les doubles excitations avec leur coefficient perturbatif au premier ordre) et ensuite le reste (c'est-à-dire tout ce qui n'est pas des doubles excitations) :

$$|\text{FCI}\rangle = |\text{HF}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + |\text{Reste}\rangle$$

alors puisqu'on suppose qu'il s'agit de la fonction d'onde FCI elle vérifie l'équation aux valeurs propres :

$$H|\text{FCI}\rangle = E_{\text{FCI}}|\text{FCI}\rangle$$

et si l'on projette cette équation sur le déterminant Hartree-Fock, il vient :

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

$$\langle \text{HF} | H \left(|\text{HF}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + |\text{Reste}\rangle \right) = E_{\text{FCI}}$$

$$\langle \text{HF} | H | \text{HF} \rangle + \langle \text{HF} | H | \psi^{(1)} \rangle + \langle \text{HF} | H | \text{Reste} \rangle = E_{\text{FCI}}$$

or, comme par définition le vecteur $|\text{Reste}\rangle$ contient tout ce qui n'est pas les simples et doubles excitations (donc les triples quadruples etc ...), son élément de matrice avec Hartree-Fock via l'hamiltonien est nécessairement nul, et il vient donc que :

$$\langle \text{HF} | H | \text{FCI} \rangle = \langle \text{HF} | H | \text{HF} \rangle + \langle \text{HF} | H | \psi^{(1)} \rangle = E_{\text{FCI}}$$

$$e^0 + e^2 = E_{\text{FCI}}$$

On approxime donc l'énergie FCI par projection en supposant que les coefficients de doubles excitations sont corrects. Ceci est très général et ne se limite pas au deuxième ordre sur l'énergie. Dans tout développement perturbatif, on calcule l'énergie par projection par rapport à Hartree-Fock, c'est-à-dire uniquement avec les coefficients des doubles excitations puisqu'ils sont les seuls à interagir avec Hartree-Fock. L'effet des ordres plus élevés de perturbation est donc uniquement de modifier les coefficients des doubles excitations de manière à s'approcher de plus en plus des coefficients exacts, c'est-à-dire du FCI. De manière générale, l'ordre n de perturbation sur l'énergie s'exprime très simplement à partir de la fonction d'onde perturbée au $n - 1$ ème ordre :

$$e^{(n)} = \langle \text{HF} | V | \psi^{(n-1)} \rangle = \langle \text{HF} | H | \psi^{(n-1)} \rangle$$

Comme seules les doubles excitations interagissent avec le déterminant HF, on n'a besoin que des coefficients des doubles excitations dans la fonction d'onde $|\psi^{(n-1)}\rangle$.

L'énergie au n -ième ordre s'écrit donc uniquement en fonctions des doubles excitations à l'ordre $n - 1$:

$$e^{(n)} = \langle \text{HF} | H | \psi^{(n-1)} \rangle = \sum_D c_D^{(n-1)} \langle \text{HF} | H | D \rangle$$

On peut utiliser ce résultat pour montrer que lorsqu'on calcule l'énergie en perturbation *exacte* en sommant jusqu'à l'infini les contributions perturbatives, cela revient à calculer *l'énergie par projection* grâce à la fonction d'onde exacte calculée en perturbation.

La fonction d'onde exacte s'exprime par définition comme la somme des fonctions d'ondes perturbées à tous les ordres :

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |\psi^{(n)}\rangle = |\text{HF}\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} |\psi^{(n)}\rangle$$

Par construction de la théorie des perturbation, on suppose que celle ci est état propre de H , et de fait elle vérifie :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Lorsqu'on on projette sur le déterminant Hartree-Fock l'équation aux valeurs propres il vient :

$$\begin{aligned} E &= \langle \text{HF} | H | \psi \rangle = \langle \text{HF} | H | \sum_{n=0}^{\infty} \psi^{(n)} \rangle \\ &= \langle \text{HF} | H | \text{HF} \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \langle \text{HF} | H | \psi^{(n)} \rangle \end{aligned}$$

Comme on projette sur le déterminant Hartree-Fock, seuls les coefficients des doubles excitations sont utiles dans les $|\psi^{(n)}\rangle$. Il vient donc que :

$$\begin{aligned} E &= e^{(0)} + \sum_D \langle \text{HF} | H | D \rangle \left(\sum_{n=1}^{\infty} c_D^{(n)} \right) \\ &= e^{(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\sum_D \langle \text{HF} | H | D \rangle c_D^{(n)} \right) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{(n)} \end{aligned}$$

qui est donc bien la somme des contributions perturbatives à tous les ordres.

Ce point de vue n'est pas exclusif, mais il met en lumière la différence qui peut exister entre le calcul de l'énergie par projection dans le cadre de la théorie des perturbations et le calcul par valeur moyenne tel qu'il se fait dans les méthodes d'IC. Dans ces dernières, l'énergie obtenue est variationnelle, tandis que dans le cas de la théorie des perturbations, rien n'empêche formellement l'énergie obtenue d'être plus basse que l'énergie de la fonction d'onde exacte. L'avantage d'un calcul de l'énergie par projection est qu'il n'a formellement besoin de rien d'autre à part les coefficients des doubles excitations et les éléments de matrice entre le déterminant Hartree-Fock et les doubles excitations.

C.2.2 Hamiltoniens Møller-Plesset et Epstein-Nesbet

Dans cette partie on souhaite pointer du doigt certaines différences qui peuvent exister entre les hamiltoniens EN et MP.

L'hamiltonien Møller-Plesset (MP)

En MP, H_0 n'est autre que l'opérateur de Fock ce qui en fait un opérateur mono électronique. L'énergie d'un déterminant est donc définie comme la somme sur tous les électrons d'un déterminant des énergies orbitales associées :

$$|D\rangle = a_{N_{\text{elec}}}^\dagger \dots a_m^\dagger \dots a_1^\dagger |0\rangle$$

$$\Rightarrow E_D^{\text{MP}} = \sum_{m=1}^{N_{\text{elec}}} \epsilon_m$$

et de fait si on considère une double excitation de type $a, b \rightarrow r, s$ alors l'énergie d'excitation associée s'écrira comme :

$$E_0^{\text{MP}} - E_D^{\text{MP}} = \epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s$$

D'après le théorème de Koopmans,[118] on peut interpréter l'énergie d'une orbitale occupée comme le potentiel d'ionisation (IP) associé à l'arrachage d'un électron depuis cette orbitale, et pour une orbitale virtuelle comme l'affinité électronique (EA) associée à l'ajout d'un électron dans cette orbitale virtuelle. Dans l'approche MP, l'énergie d'excitation s'exprime donc comme la différence entre la somme des potentiels d'ionisation et la somme des affinités électroniques. L'hypothèse du H_0 MP est donc que les énergies d'excitation sont additives, à savoir qu'arracher deux électrons à un système coûte énergétiquement la somme des arrachages individuels, et de même pour le fait de rajouter des électrons au système. Cette hypothèse (à la base du théorème des diagrammes connectés de Goldstone[105]) est strictement correcte s'il n'existe aucune interaction entre les orbitales mises en jeu dans les excitations, mais peut être fortement discutée dans le cas contraire.

L'hamiltonien Epstein-Nesbet (EN)

Dans l'hamiltonien EN (qui historiquement a été introduit en premier), les énergies des déterminants sont définies comme les valeurs moyennes de l'hamiltonien :

$$E_D^{\text{EN}} = \langle D|H|D\rangle$$

ce qui fait des énergies d'excitations des différences de valeurs moyennes :

$$E_0^{\text{EN}} - E_D^{\text{EN}} = \langle \text{HF}|H|\text{HF}\rangle - \langle D|H|D\rangle$$

Comme on considère des éléments de matrice de l'hamiltonien, on a accès à des termes biélectroniques, à savoir les interactions entre les trous et les particules. En remarquant que l'énergie d'une orbitale définie via l'opérateur de Fock contient la somme de toutes les interactions coulombiennes et d'échange de l'électron dans cette orbitale avec tous les autres électrons du système, on peut réécrire l'énergie

d'excitation en EN à partir de celle en MP en rajoutant les interactions trous-trous, trous-particules et particules-particules. En remarquant que dans les éléments de matrice de l'hamiltonien interviennent les intégrales d'échange, il est important de spécifier les spins des électrons dans la double excitation considérée :

$$|D\rangle = a_{r\sigma}^\dagger a_{s\sigma'}^\dagger a_{b\sigma'} a_{a\sigma} |\text{HF}\rangle$$

L'énergie de diexcitation peut alors s'écrire comme :

$$\begin{aligned} E_0^{\text{EN}} - E_D^{\text{EN}} &= E_0^{\text{MP}} - E_D^{\text{MP}} + \underbrace{(J_{ab} - K_{ab}\delta_{\sigma\sigma'})}_{\text{trou1-trou2}} + \underbrace{(J_{rs} - K_{rs}\delta_{\sigma\sigma'})}_{\text{particule1-particule2}} \\ &\quad - \underbrace{(J_{ra} - K_{ra})}_{\text{trou1-particule1}} - \underbrace{(J_{sb} - K_{sb})}_{\text{trou2-particule2}} - \underbrace{(J_{rb} - K_{rb}\delta_{\sigma\sigma'})}_{\text{trou2-particule1}} - \underbrace{(J_{sa} - K_{sa}\delta_{\sigma\sigma'})}_{\text{trou1-particule2}} \end{aligned}$$

Dans cette expression, différents termes interviennent, et on peut considérer chacun comme une correction à la non additivité des énergies d'anionisation et de cationisation. On notera cependant que les interactions trous-trous et particules-particules viennent avec un signe positif, tandis que les interactions trous-particules viennent avec un signe négatif. Les orbitales virtuelles étant de manière générale beaucoup plus diffuses que les orbitales occupées, les interactions entre trous sont dominantes par rapport à celles entre particules. On en déduit donc que si les interactions entre trous et particules sont dominantes, comme elles interviennent avec un signe négatif elles vont alors réduire le dénominateur par rapport à MP (et donc donner une énergie de corrélation plus grande), tandis que si les interactions entre trous sont dominantes elles vont avoir tendance à donner des dénominateurs plus grands que ceux de MP (et donc donner une énergie de corrélation plus faible).

Différences qualitatives de comportements de MP2 et EN2

L'hamiltonien MP est très majoritairement utilisé dans les calculs de chimie quantique, et ce pour différentes raisons. Une première raison est son extrême simplicité puisque les dénominateurs ne sont que la somme de quatre termes alors que dans le cas EN des sommes plus complexes apparaissent. On note d'ailleurs que cette simplicité a été largement utilisée dans les calculs MP2 visant les gros systèmes (avec notamment utilisation de la transformée de Laplace pour se ramener à une somme sans division) et on peut actuellement faire des calculs MP2 sur des systèmes chimiques à 2025 atomes (20 371 fonctions de base).[119] On note aussi qu'une implémentation stochastique du MP2 a été développée.[120] Une autre raison de la popularité du MP2 est que sur des applications sans atome lourd (et évidemment sans cas de quasi-dégénérescence énergétique) le MP2 donne systématiquement une valeur de l'énergie de corrélation qui est très proche de l'énergie de corrélation FCI dans la base, et surtout qui n'est jamais plus grande. Autre point, et pas des moindres, comme les énergies de Fock sont définies de manière univoque, lorsqu'on a convergé un calcul HF sur un système dissocié (en couche fermé) composé de A et B , on est sûr que l'énergie de corrélation qu'on obtiendra avec un calcul MP sera bien l'énergie de corrélation de A plus celle de B calculée avec en MP. Cette propriété d'additivité (qui peut être interprétée comme la size consistence de l'énergie MP2) est une propriété très importante pour l'aspect pratique des calculs de chimie quantique. Notons que dans le cas d'un calcul MP2, si on

utilise des orbitales qui ne sont pas fonctions propres de l'opérateur de Fock, l'énergie MP2 n'est plus une simple somme mais le résultat d'un système d'équations linéaires à résoudre puisque les déterminants de Slater ne sont plus des fonctions propres de l'opérateur H_0^{MP} .

Pour ce qui est de l'hamiltonien EN, les choses ne sont pas aussi simples. On note déjà que le fait qu'interviennent les éléments de matrice entre les électrons dans les orbitales virtuelles implique que les intégrales biélectroniques impliquant quatre orbitales virtuelles doivent être calculées, ce qui n'est pas le cas en MP. Dans la littérature on remarque que pour des atomes allant jusqu'à l'argon les énergies de corrélation EN sont surestimées par rapport à celles estimées exactes. Ceci est dû au fait que les interactions entre trous et particules sont prépondérantes par rapport à celles entre trous et particules. Cependant, dès qu'on se retrouve en présence d'atomes relativement lourds (comme les métaux de transition), l'interaction entre trous (qui représente la différence d'écrantage du noyau dans l'atome ionisé deux fois) prend le dessus lorsqu'on excite des électrons des couches profondes, et on remarque alors qu'Epstein-Nesbet au deuxième ordre (EN2) donne une énergie de corrélation moins grande que MP2 [121]. Ceci a été attribué par Angeli et Malrieu à la non additivité des énergies d'excitation qui est supposée en MP et non en EN [122]. Dans le même article, les auteurs montrent que le fait que l'opérateur potentiel possède une partie diagonale en MP induit des termes qui peuvent diverger dans le cas des atomes lourds. Ce terme est encore une fois lié à la non additivité des énergies d'excitations.

Concernant la propriété d'additivité des énergies par fragment, la chose est plus compliquée à obtenir en EN qu'en MP. Malrieu et Spiegelman ont montré [123] que dans le cas d'orbitales délocalisées les dénominateurs EN des systèmes dissociés n'étaient pas ceux des systèmes isolés. Ceci est dû à une forme de composante ionique induite qui apparaît dans les interactions entre trous et entre particules. De fait, pour obtenir la même énergie de corrélation en EN sur un système dissocié $A+B$ que sur les deux systèmes A et B , il faut s'assurer que les orbitales de A dans $A+B$ soient les mêmes que celles de A lorsque A est calculé seul. Pour réaliser ceci, on a implémenté une procédure de localisation basée sur une décomposition de Cholesky de la matrice densité sur la base atomique [110] (appelée localisation de Cholesky) et si cette procédure de localisation est appliquée à l'atome seul ou à la molécule dissociée, on est censé retrouver les mêmes orbitales. Ceci est illustré sur la figure C.1. Sur celle-ci on compare les valeurs limites de dissociation du dimère de néon avec la théorie des perturbation EN2 en orbitales canoniques et localisées. Toutes les limites de dissociations sont comparées avec deux fois la valeur obtenue par la méthode sur le néon seul avec des orbitales générées par la même procédure. De cette figure on remarque que la limite n'est pas bonne pour EN2 lorsque les orbitales utilisées sont celles issues du calcul Hartree-Fock. Ceci est dû au fait que pour le dimère de néon, les orbitales HF sont délocalisées sur les deux atomes, ce qui implique qu'elles ne sont pas les mêmes que celles de l'atome de néon seul. Lorsqu'on applique la procédure de localisation de Cholesky sur le dimère et sur l'atome, on obtient bien l'additivité des énergies EN2, ce qui veut bien dire que EN2 est potentiellement additif. Le fait qu'on trouve l'additivité des énergies EN2 est un bon test pour s'assurer de la stabilité de la procédure de localisation de Cholesky puisqu'on s'assure ainsi qu'elle donne bien les orbitales de

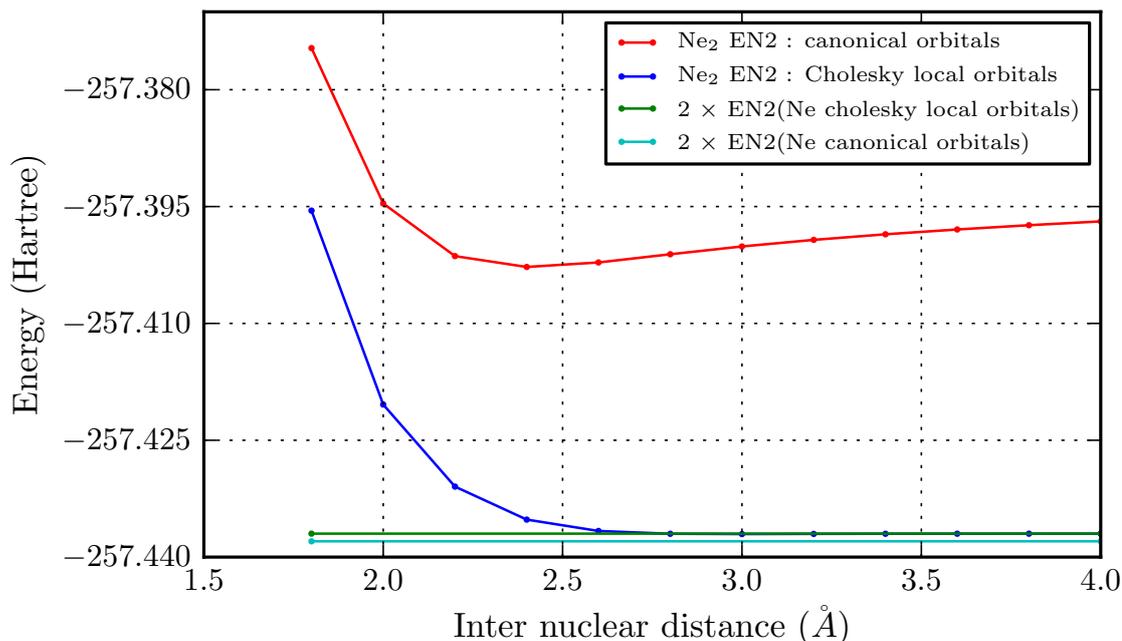


FIGURE C.1 – Neon dissociation energies using EN2 with canonical and localized orbitals.

l'atome si le dimère est dissocié.

En résumé, on peut dire que l'approche perturbative peut être raisonnablement envisagée si il n'existe pas de dégénérescence énergétique. Cette approche est relativement peu coûteuse et on peut distinguer deux approches : MP et EN. La dernière est à mes yeux aussi intéressante que l'approche MP car elle fait intervenir le véritable hamiltonien, et si on utilise des orbitales locales elle a la bonne propriété de séparabilité.

C.3 Analyse de la fonction d'onde aux deuxième et troisième ordre, termes déconnectés

Dans cette partie, on va illustrer la théorie des perturbations jusqu'à l'ordre 4 sur l'énergie afin de mieux saisir le fonctionnement de cette machinerie. A travers ces développements on va se familiariser avec cet outil et dégager des résultats bien connus mais importants. Un des résultats fondamentaux est que sous certaines hypothèses on peut écrire les coefficients des quadruples excitations comme somme de produits des coefficients de doubles excitations. On verra alors que l'interaction de ces quadruples avec les doubles excitations permettent d'éliminer *exactement* des termes énergétiques qui ne se comportent pas linéairement avec le nombre de particules comme devrait le faire l'énergie. Ces résultats ne sont évidemment pas neufs et ils ont été pour la première fois mis en évidence à l'ordre 4 par Brueckner [124], et généralisés à tous les ordres par Goldstone [105]. On discutera aussi brièvement de la size inconsistency de l'énergie du CISD. Cet exposé a été important pour moi puisqu'il m'a permis de rentrer dans les détails des équations de la théorie des perturbation et de mieux en saisir le sens et les enjeux. Il se veut

donc assez personnel et pédagogique.

C.3.1 Les quadruples excitations comme produits de doubles

Dans ce qui précède on a détaillé le premier ordre de perturbation sur la fonction d'onde et son effet au deuxième ordre sur l'énergie. La fonction d'onde au premier ordre n'était uniquement constituée que de doubles excitations, et on va ici aller jusqu'au deuxième ordre sur la fonction d'onde pour voir apparaître les simples, triples et quadruples excitations. On montrera alors que sous l'hypothèse d'additivité des énergies d'excitations les coefficients des quadruples excitations ont une structure de produits de coefficients de doubles excitations.

Écrivons la fonction d'onde au deuxième ordre de perturbation, qui se caractérise par l'application de la partie extra-diagonale de l'hamiltonien sur la fonction d'onde au premier ordre. La fonction d'onde au deuxième ordre s'exprime donc à partir des simples, doubles, triples et quadruples excitations :

$$\begin{aligned}
|\psi^{(2)}\rangle &= \sum_S c_S^{(1)} \left(\frac{\langle S|V|S\rangle - e^{(1)}}{E_0^0 - E_S^0} \right) + \sum_{D'} \frac{\langle HF|H|D'\rangle \langle D'|H|S\rangle}{E_0^0 - E_{D'}^0} \frac{1}{E_0^0 - E_S^0} |S\rangle \\
&+ \sum_D c_D^{(1)} \left(\frac{\langle D|V|D\rangle - e^{(1)}}{E_0^0 - E_D^0} \right) |D\rangle + \sum_{D' \neq D} \frac{\langle HF|H|D'\rangle \langle D'|H|D\rangle}{E_0^0 - E_{D'}^0} \frac{1}{E_0^0 - E_D^0} |D\rangle \\
&+ \sum_T c_T^{(1)} \left(\frac{\langle T|V|T\rangle - e^{(1)}}{E_0^0 - E_T^0} \right) |T\rangle + \sum_{D'} \frac{\langle HF|H|D'\rangle \langle D'|H|T\rangle}{E_0^0 - E_{D'}^0} \frac{1}{E_0^0 - E_T^0} |T\rangle \\
&+ \sum_Q c_Q^{(1)} \left(\frac{\langle Q|V|Q\rangle - e^{(1)}}{E_0^0 - E_Q^0} \right) |Q\rangle + \sum_{D'} \frac{\langle HF|H|D'\rangle \langle D'|H|Q\rangle}{E_0^0 - E_{D'}^0} \frac{1}{E_0^0 - E_Q^0} |Q\rangle
\end{aligned}$$

On voit apparaître ici des termes faisant intervenir les coefficients perturbatifs au premier ordre des différents déterminants ainsi que la correction énergétique au premier ordre. Comme seules les doubles excitations ont des coefficients non nuls dans la fonction d'onde au premier ordre, et que l'énergie du premier ordre est nulle, il vient alors pour $|\psi^{(2)}\rangle$:

$$\begin{aligned}
|\psi^{(2)}\rangle &= \sum_{D'} \frac{\langle HF|H|D'\rangle \langle D'|H|S\rangle}{E_0^0 - E_{D'}^0} \frac{1}{E_0^0 - E_S^0} |S\rangle \\
&+ \sum_D \left(c_D^{(1)} \frac{\langle D|V|D\rangle}{E_0^0 - E_D^0} + \sum_{D' \neq D} \frac{\langle HF|H|D'\rangle \langle D'|H|D\rangle}{E_0^0 - E_{D'}^0} \frac{1}{E_0^0 - E_D^0} \right) |D\rangle \\
&+ \sum_{D'} \frac{\langle HF|H|D'\rangle \langle D'|H|T\rangle}{E_0^0 - E_{D'}^0} \frac{1}{E_0^0 - E_T^0} |T\rangle \\
&+ \sum_{D'} \frac{\langle HF|H|D'\rangle \langle D'|H|Q\rangle}{E_0^0 - E_{D'}^0} \frac{1}{E_0^0 - E_Q^0} |Q\rangle
\end{aligned}$$

On peut réécrire $|\psi^{(2)}\rangle$ en faisant apparaître les coefficients perturbés du premier

ordre des doubles excitations :

$$\begin{aligned}
|\psi^{(2)}\rangle &= \sum_D \left(c_D^{(1)} \frac{\langle D|V|D\rangle}{E_0^0 - E_D^0} + \sum_{D' \neq D} c_{D'}^{(1)} \frac{\langle D'|H|D\rangle}{E_0^0 - E_D^0} \right) |D\rangle \\
&+ \sum_S \sum_{D'} c_{D'}^{(1)} \frac{\langle D'|H|S\rangle}{E_0^0 - E_S^0} |S\rangle \\
&+ \sum_T \sum_{D'} c_{D'}^{(1)} \frac{\langle D'|H|T\rangle}{E_0^0 - E_T^0} |T\rangle \\
&+ \sum_Q \sum_{D'} c_{D'}^{(1)} \frac{\langle D'|H|Q\rangle}{E_0^0 - E_Q^0} |Q\rangle
\end{aligned}$$

Dans la fonction d'onde aux deuxième ordre, on a donc généré des simples, triples et quadruples excitations via leurs interactions avec les doubles, et les coefficients des doubles excitations se sont vu révisés de par l'interaction des doubles excitations entre elles, ainsi que par l'élément diagonal du potentiel $\langle D|V|D\rangle$. L'énergie du troisième ordre s'obtient par projection sur le déterminant |HF> :

$$e^{(3)} = \langle \text{HF} | H | \psi^{(2)} \rangle$$

Comme il n'y a que les doubles interactions qui interagissent avec le déterminant HF, on n'a besoin que des doubles excitations qui interviennent dans $|\psi^{(2)}\rangle$ ainsi que leurs coefficients :

$$\begin{aligned}
e^{(3)} &= \sum_D c_D^{(2)} \langle \text{HF} | H | D \rangle \\
&= \sum_D \langle \text{HF} | H | D \rangle \left(c_D^{(1)} \frac{\langle D|V|D\rangle}{E_0^0 - E_D^0} + \sum_{D' \neq D} \frac{\langle D'|H|D\rangle}{E_0^0 - E_D^0} c_{D'}^{(1)} \right)
\end{aligned}$$

La correction énergétique du troisième ordre provient donc de deux effets distincts : l'effet de la diagonale du potentiel sur chacune des doubles excitations, ainsi que leurs interactions mutuelles. Les simples, triples et quadruples excitations ont des coefficients non nuls dans la fonction d'onde perturbée au deuxième ordre, mais cependant comme au deuxième ordre sur la fonction d'onde elles ne peuvent revenir sur aucune double excitation pour en modifier le coefficient, elles n'ont alors aucun impact sur l'énergie à cet ordre-là. Notons qu'à cet ordre de perturbation, si l'on choisit un H_0 EN les termes liés à la diagonale de V disparaissent contrairement à l'hamiltonien MP.

Parmi les mono, triples et quadruples excitations apparaissant au deuxième ordre, la classe des quadruples est particulièrement intéressante pour la suite de l'exposé puisqu'on va montrer que les quadruples excitations peuvent s'exprimer comme produit de coefficients de doubles, ce qui nous permettra d'appréhender la structure produit de la fonction d'onde.

Pour mieux le comprendre, analysons en détail le coefficient d'une quadruple excitations $|Q\rangle$:

$$c_Q^{(2)} = \sum_D c_D^{(1)} \frac{\langle D|H|Q\rangle}{E_0^0 - E_Q^0}$$

Considérons un déterminant doublement excité $|D\rangle$ tel que $\langle D|H|Q\rangle \neq 0$. Puisque cet élément de matrice n'est pas nul, le déterminant $|Q\rangle$ peut forcément s'exprimer comme l'application d'une opération de double excitation $\hat{T}_{D'}$ sur le déterminant $|D\rangle$:

$$\langle D|H|Q\rangle \neq 0 \Rightarrow |Q\rangle = \hat{T}_{D'}|D\rangle$$

et de fait

$$\langle D|H|Q\rangle = \langle D|H\hat{T}_{D'}|D\rangle = \langle HF|H|D'\rangle$$

On voit donc que l'élément d'interaction entre une quadruple et une double est forcément le même que celui entre Hartree-Fock et le déterminant doublement excité lié à l'opération de diexcitation qui a mené de $|D\rangle$ à $|Q\rangle$. On peut alors dire qu'on peut *transférer* les éléments de matrices lorsqu'on répète des doubles excitations.

La contribution provenant de la double excitation $|D\rangle$ au coefficient $c_Q^{(2)}$ de la quadruple excitation $|Q\rangle$ va donc s'écrire comme :

$$c_D^{(1)} \frac{\langle D|H|Q\rangle}{E_0^0 - E_Q^0} = c_D^{(1)} \frac{\langle HF|H|D'\rangle}{E_0^0 - E_Q^0}$$

Par symétrie, l'autre chemin est aussi possible, et on peut donc écrire la contribution au coefficient de la quadruple excitation lié à ces deux chemins comme :

$$\Delta c_Q^{(2)}(D, D') \equiv c_D^{(1)} \frac{\langle D'|H|HF\rangle}{E_0^0 - E_Q^0} + c_{D'}^{(1)} \frac{\langle D|H|HF\rangle}{E_0^0 - E_Q^0}$$

qu'on peut réécrire comme :

$$\Delta c_Q^{(2)}(D, D') = c_D^{(1)} \frac{\langle D'|H|HF\rangle}{E_0^0 - E_{D'}^0} \frac{E_0^0 - E_{D'}^0}{E_0^0 - E_Q^0} + c_{D'}^{(1)} \frac{\langle D|H|HF\rangle}{E_0^0 - E_D^0} \frac{E_0^0 - E_D^0}{E_0^0 - E_Q^0}$$

et en reconnaissant les coefficients des diexcitations au premier ordre il vient :

$$\Delta c_Q^{(2)}(D, D') = c_D^{(1)} c_{D'}^{(1)} \frac{E_0^0 - E_{D'}^0 + E_0^0 - E_D^0}{E_0^0 - E_Q^0}$$

On voit alors apparaître le rapport entre la somme des énergies d'excitation de $|D\rangle$ et $|D'\rangle$ et l'énergie d'excitation correspondant au produit de ces doubles excitations $|Q\rangle = \hat{T}_{D'}\hat{T}_D|HF\rangle$:

$$\frac{E_0^0 - E_{D'}^0 + E_0^0 - E_D^0}{E_0^0 - E_Q^0} = \frac{\Delta E_{D'}^{(0)} + \Delta E_D^{(0)}}{\Delta E_{D+D'}^{(0)}}$$

Si on suppose que l'énergie d'excitation de la quadruple excitation est bien la somme des énergies d'excitation des doubles qui l'ont générée, alors cette quantité vaut 1, de telle manière à ce que la contribution au coefficient de cette quadruple liée à ces deux doubles excitations soit simplement le produit des doubles excitations :

$$\Delta c_Q^{(2)}(D, D') = c_D^{(1)} c_{D'}^{(1)}$$

Ce résultat est intéressant parce qu'il permet d'entrevoir la structure produit de la fonction d'onde. L'hypothèse qui nous a permis d'arriver à ce résultat est celle de

l'additivité des énergies excitations. Cette hypothèse est strictement correcte si l'on considère le cas des deux molécules de dihydrogène non interagissantes précédemment étudié. On retrouve alors le résultat obtenu précédemment : l'amplitude de la quadruple excitation résultant du produit des deux doubles excitations sur les fragments non interagissants est bien le produit des amplitudes des doubles excitations sur les fragments. De manière générale, cette hypothèse est correcte si les opérations de double excitation \hat{T}_D et $\hat{T}_{D'}$ ont lieu sur des fragments non interagissants. On peut cependant questionner l'additivité des énergies d'excitation lorsqu'il y a de l'interaction entre les systèmes dans lesquels ont lieux les doubles excitations \hat{T}_D et $\hat{T}_{D'}$. Dans un hamiltonien d'ordre zéro MP les énergies d'excitations sont par définitions additives puisqu'elles sont définies comme des sommes et différences de quantités mono électroniques, alors qu'il intervient des termes d'interactions entre les électrons excités dans un hamiltonien EN. Ces deux remarques impliquent que l'additivité des énergies d'excitations est systématique dans l'hamiltonien MP alors qu'elle ne l'est pas avec l'hamiltonien EN.

C.3.2 L'énergie du quatrième ordre : contributions déconnectées

On a vu précédemment que les coefficients des quadruples excitations pouvaient se mettre sous la forme de produits de coefficients de doubles excitations et on souhaite ici montrer l'effet des quadruples excitations sur l'énergie. Les quadruples excitations en elles-mêmes n'ayant aucun impact sur l'énergie dans l'approche perturbative, il va falloir construire la fonction perturbée au troisième ordre pour que celles ci révisent les coefficients des doubles excitations qui, elles, contribuent directement à l'énergie.

Comme mentionné précédemment, seuls les coefficients des doubles excitations sont à connaître pour connaître l'impact sur l'énergie ($e^{(4)}$). Le coefficient d'une double excitation à l'ordre 3 se compose du terme diagonal lié à la diagonale du potentiel, des interactions de cette double avec les mono, doubles, triples et quadruples excitations via leurs coefficients au *deuxième ordre*, ainsi que de la contribution en cumulant faisant intervenir l'énergie au deuxième ordre. Parmi toutes ces contributions, on ne va analyser en détail ici que les contribution des quadruples excitations ainsi que la contribution liée à l'énergie du second ordre. La raison en est que le terme diagonal du potentiel, ainsi que les éléments de matrice entre les doubles et les mono, doubles et doubles, et doubles et triples excitations ne sont pas transférables comme les éléments d'interaction entre les doubles et les quadruples. Si on omet ces interactions, le coefficient d'ordre 3 pour une double excitation donnée devient :

$$c_D^{(3)} = \sum_Q c_Q^{(2)} \frac{\langle D|H|Q \rangle}{E_0^0 - E_D^0} - c_D^{(1)} \frac{e^{(2)}}{E_0^0 - E_D^0}$$

L'énergie au quatrième ordre devient alors, si on se restreint à cette expression

pour les coefficients des doubles :

$$\begin{aligned}
 e^{(4)} &= \sum_D \langle \text{HF} | H | D \rangle c_D^{(3)} \\
 &= \sum_D \langle \text{HF} | H | D \rangle \left(\sum_Q c_Q^{(2)} \frac{\langle D | H | Q \rangle}{E_0^0 - E_D^0} - \sum_D c_D^{(1)} \frac{e^{(2)}}{E_0^0 - E_D^0} \right) \\
 &= \sum_D \frac{\langle \text{HF} | H | D \rangle}{E_0^0 - E_D^0} \left(\sum_Q c_Q^{(2)} \langle D | H | Q \rangle - e^{(2)} \sum_D c_D^{(1)} \frac{\langle \text{HF} | H | D \rangle}{E_0^0 - E_D^0} \right)
 \end{aligned}$$

soit encore en reconnaissant les coefficients du premier ordre des doubles excitations $|D\rangle$:

$$e^{(4)} = -e^{(2)} \sum_D (c_D^{(1)})^2 + \sum_D c_D^{(1)} \sum_Q c_Q^{(2)} \langle D | H | Q \rangle$$

La somme des carrés des coefficients des doubles excitations au premier ordre n'est autre que la norme de la fonction perturbée au premier ordre. On peut donc écrire l'énergie au quatrième ordre comme :

$$e^{(4)} = -e^{(2)} \langle \psi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle + \sum_D c_D^{(1)} \left(\sum_Q c_Q^{(2)} \langle D | H | Q \rangle \right)$$

Le terme $-e^{(2)} \langle \psi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle$ est forcément positif puisque l'énergie au deuxième ordre est négative. On peut exprimer l'énergie au deuxième ordre à partir des contributions de chacune des doubles excitations :

$$\begin{aligned}
 e_D^{(2)} &\equiv c_D^{(1)} \langle \text{HF} | H | D \rangle \\
 \Rightarrow e^{(2)} &= \sum_D c_D^{(1)} \langle \text{HF} | H | D \rangle = \sum_D e_D^{(2)}
 \end{aligned}$$

ce qui permet d'exprimer le terme $-e^{(2)} \langle \psi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle$ comme :

$$e^{(2)} \langle \psi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle = \sum_D e_D^{(2)} \sum_{D'} (c_{D'}^{(1)})^2 = \sum_{D, D'} e_D^{(2)} (c_{D'}^{(1)})^2$$

Dans cette double somme vont apparaître des couples D et D' qu'on peut appeler *disjoints*, c'est à dire n'ayant aucune orbitale en commun dans les processus de doubles excitations \hat{T}_D et $\hat{T}_{D'}$. Si on reprend l'exemple des deux molécules de dihydrogène non interagissantes, la double excitation \hat{T}_D implique les orbitales de A , la double excitation $\hat{T}_{D'}$ implique les orbitales de B et les jeux d'orbitales de \hat{T}_D et $\hat{T}_{D'}$ sont donc bien disjoints. Le terme lié à ce couple sera donc $e_A^{(2)} (c_B^{(1)})^2 + e_B^{(2)} (c_A^{(1)})^2$. Ces contributions sont dites *déconnectées* dans le sens où ces contributions sont les produits de fonctions impliquant un groupe d'orbitales par une autre fonction impliquant un jeu d'orbitales *disjoint* sans qu'aucune autre fonction impliquant l'interaction entre ces deux jeux d'orbitales ne rentre en jeu. Pour l'écrire de manière un peu plus formelle :

$$f(i_1, i_2, \dots, i_N) g(j_1, j_2, \dots, j_M) \quad \text{avec} \quad \{i_1, \dots, i_N\} \neq \{j_1, \dots, j_M\}$$

\Leftrightarrow terme déconnecté

Ces termes déconnectés posent un problème quant à la croissance de l'énergie en fonction du nombre de particules. En effet si on considère deux systèmes A et B sans interaction dans lesquels il y aurait deux ensembles de doubles excitations $\{D_A\}$ et $\{D_B\}$ *disjoints*, alors dans le terme en $e^{(2)}\langle\psi^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle$ il y aura le produit de l'énergie de corrélation sur A , qui croît comme le nombre de particules sur A , par la norme de $|\psi^{(1)}\rangle$ sur B , qui elle aussi croît comme le nombre de particules, et bien sûr le terme symétrique. De fait ce terme introduit une contribution à l'énergie qui croît comme le carré du nombre de particules, alors qu'il ne faudrait que des contributions qui croissent linéairement avec le nombre de particules. Une autre manière intuitive d'entrevoir le problème lié aux termes déconnectés est que l'énergie dépend de termes faisant intervenir des régions orbitales *disjointes* comme $e_A^{(2)}\langle\psi_B^{(1)}|\psi_B^{(1)}\rangle$ sans qu'aucune interaction ne soit mise en jeu entre A et B . Or l'énergie étant précisément l'interaction entre particules, introduire un terme qui n'en dépende pas mène à coup sûr à de mauvais comportements en termes de nombre de particules.

Les termes déconnectés dans l'énergie sont donc tous les termes de types $e_D^{(2)}(c_{D'}^{(1)})^2$ tels que les double excitations \hat{T}_D et $\hat{T}_{D'}$ soient *disjointes*, autrement dit, ce sont tous les termes tels que la double excitation \hat{T}_D soit répétable sur $|D'\rangle$ (ou encore que $\hat{T}_{D'}$ soit répétable sur $|D\rangle$). Les termes déconnectés du quatrième ordre sont donc :

$$e_{DC}^{(4)} = - \sum_{D, D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} e_D^{(2)}(c_{D'}^{(1)})^2$$

Nous voyons apparaître à ce niveau de la théorie des perturbations un terme dans l'énergie qui croît comme le carré du nombre de particules, alors que l'énergie doit croître linéairement avec le nombre de particules. Cependant il est connu que la théorie des perturbations donne accès à des énergies qui croissent correctement avec le nombre de particules, ce qui implique que l'autre terme de l'énergie du quatrième ordre doit compenser d'une manière ou d'une autre les contributions déconnectées.

C.3.3 Les quadruples excitations interviennent

Il nous reste à étudier le terme contenant l'interaction des doubles avec les quadruples excitations :

$$\sum_D c_D^{(1)} \sum_Q c_Q^{(2)} \langle D|H|Q\rangle$$

Analysons ce qui se passe pour une double excitation $|D\rangle$ donnée. Les arguments pour l'élément de matrice $\langle D|H|Q\rangle$ précédemment invoqués restent corrects, de sorte qu'on puisse noter que si cet élément de matrice n'est pas nul il doit y avoir une double excitation qui relie $|D\rangle$ et $|Q\rangle$:

$$\langle D|H|Q\rangle \neq 0 \Rightarrow |Q\rangle = \hat{T}_{D'}|D\rangle$$

et de fait

$$\langle D|H|Q\rangle = \langle D|H\hat{T}_{D'}|D\rangle = \langle HF|H|D'\rangle$$

et de fait la somme sur les quadruples peut se résumer à la somme sur les doubles excitations $|D'\rangle$ telles que l'application de cette double excitation sur $|D\rangle$ est

possible :

$$\sum_Q \langle D|H|Q \rangle c_Q^{(2)} = \sum_{D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} \langle \text{HF}|H|D' \rangle c_Q^{(2)}$$

En supposant l'additivité des énergies d'excitations, chaque coefficient $c_Q^{(2)}$ est une somme de produits de coefficients de double excitations.

$$c_Q^{(2)} = \sum_{D, D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle = |Q\rangle} c_D^{(1)} c_{D'}^{(1)}$$

Puisqu'on va ici s'intéresser aux quadruples qui interagissent avec $|D\rangle$ on va alors isoler la contribution provenant du couple ($|D\rangle, |D'\rangle$) du reste des contributions :

$$c_Q^{(2)} = c_D^{(1)} c_{D'}^{(1)} + \delta c_Q^{(2)}(D, D')$$

où le $\delta c_Q^{(2)}(D, D')$ contient tous les produits de coefficients de doubles excitations qui mènent à $|Q\rangle$ hormis ceux de $|D\rangle$ et $|D'\rangle$:

$$\delta c_Q^{(2)}(D, D') = \sum_{D'', D''' \neq (D, D') \text{ tq } \hat{T}_{D''}|D'''\rangle = |Q\rangle} c_{D''}^{(1)} c_{D'''}^{(1)}$$

On peut donc réécrire l'interaction de la double excitation $|D\rangle$ avec les quadruples comme :

$$\begin{aligned} \sum_Q c_Q^{(2)} \langle D|H|Q \rangle &= \sum_{D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} \left(c_D^{(1)} c_{D'}^{(1)} + \delta c_Q^{(2)}(D, D') \right) \langle \text{HF}|H|D' \rangle \\ &= \sum_{D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} c_D^{(1)} c_{D'}^{(1)} \langle \text{HF}|H|D' \rangle + \sum_{D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} \delta c_Q^{(2)}(D, D') \langle \text{HF}|H|D' \rangle \end{aligned}$$

La contribution à l'énergie du quatrième ordre des interactions des quadruples avec les doubles s'exprime alors formellement comme :

$$\begin{aligned} \sum_D c_D^{(1)} \sum_Q c_Q^{(2)} \langle D|H|Q \rangle &= \sum_D c_D^{(1)} \sum_{D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} c_D^{(1)} c_{D'}^{(1)} \langle \text{HF}|H|D' \rangle \\ &+ \sum_D c_D^{(1)} \sum_{D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} \delta c_Q^{(2)}(D, D') \langle \text{HF}|H|D' \rangle \end{aligned}$$

soit encore comme :

$$\begin{aligned} \sum_D c_D^{(1)} \sum_Q c_Q^{(2)} \langle D|H|Q \rangle &= \sum_{D, D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} (c_D^{(1)})^2 c_{D'}^{(1)} \langle \text{HF}|H|D' \rangle \\ &+ \sum_{D, D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} c_D^{(1)} \delta c_Q^{(2)}(D, D') \langle \text{HF}|H|D' \rangle \end{aligned}$$

et enfin comme :

$$\begin{aligned} \sum_D c_D^{(1)} \sum_Q c_Q^{(2)} \langle D|H|Q \rangle &= \sum_{D, D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} (c_D^{(1)})^2 e_{D'}^{(2)} \\ &+ \sum_{D, D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} c_D^{(1)} \delta c_Q^{(2)}(D, D') \langle \text{HF}|H|D' \rangle \end{aligned}$$

On remarque alors que le premier terme de cette expression est *exactement l'opposé des contribution énergétique déconnectée* $e_{DC}^{(4)}$. Ceci implique que les termes déconnectés précédemment rencontrés n'ayant pas le bon comportement avec le nombre de particules sont éliminés par les interactions des quadruples avec les doubles. On note donc une chose importante : *Les interactions des doubles excitations avec les quadruples comme produits de doubles tuent les termes déconnectés dans l'énergie.* Une fois les termes déconnectés éliminés, il ne nous reste que les termes *connectés* dans l'énergie :

$$\begin{aligned} e^{(4)} &= \sum_D \langle \text{HF} | H | D \rangle c_D^{(3)} \\ &= \sum_{D, D' \text{ tq } \hat{T}_{D'} | D \rangle \neq 0} \delta c_Q^{(2)}(D, D') c_D^{(1)} \langle \text{HF} | H | D' \rangle - \sum_{D, D' \text{ tq } \hat{T}_{D'} | D \rangle = 0} \left(c_{D'}^{(1)} \right)^2 e_D^{(2)} \end{aligned}$$

Il est important d'analyser en détail la nature de ces deux termes. La différence majeure entre ceux-ci provient de la nature de la sommation : dans le premier terme on somme sur tous les couples de doubles excitations *qu'on peut répéter* alors que dans le second on somme sur tous les couples de doubles excitations *qu'on ne peut pas répéter*. On appellera par la suite le premier terme les *Possibles* et le second les *Impossibles*.

Chaque terme de la somme des *Possibles* fait intervenir le produit du coefficient d'une double excitation $|D\rangle$ et de l'élément de matrice $\langle \text{HF} | H | D' \rangle$ qui concerne une autre double excitation $|D'\rangle$, et les opérations d'excitations associés à ces deux doubles excitations sont répétables l'un sur l'autre. A priori ce terme est un terme *déconnecté* puisque si les opérations de doubles excitations sont répétables, alors les jeux d'orbitales impliquées dans \hat{T}_D et $\hat{T}_{D'}$ sont disjoints. Cependant, le terme $\delta c_Q^{(2)}(D, D')$ établit un lien entre les orbitales intervenant dans \hat{T}_D et $\hat{T}_{D'}$, et de fait chaque terme de la somme n'est pas un terme *déconnecté*. En effet, le terme $\delta c_Q^{(2)}(D, D')$ contient tous les produits de coefficients de doubles qui mènent à $|Q\rangle$ hormis $c_D^{(1)} c_{D'}^{(1)}$. Ceci implique que les doubles excitations impliquées dans $\delta c_Q^{(2)}(D, D')$ ont nécessairement au moins une orbitale en commun avec $|D\rangle$ et $|D'\rangle$, ce qui établit donc bien une dépendance entre les jeux d'orbitales disjointes des processus d'excitations \hat{T}_D et $\hat{T}_{D'}$. Les termes *Possibles* sont donc bien des termes *connectés*, et on les appelle aussi *termes connectés des quadruples excitations*.

Les termes provenant des *Impossibles* sont nécessairement des termes connectés puisqu'ils impliquent des processus de doubles excitations qui ne peuvent pas être répétés, ce qui implique que les orbitales mises en jeu dans \hat{T}_D et $\hat{T}_{D'}$ ne sont pas disjoints. On appelle aussi ces termes les EPV (pour Exclusion Principle Violating). Les EPV jouent un rôle important dans les méthodes CEPA ainsi que la méthode CISD(SC)².

Ce que nous venons de voir nous permet de mieux appréhender les problèmes de size consistence de la méthode CISD. Dans celle ci, on diagonalise l'hamiltonien projeté dans la base du déterminant Hartree-Fock auquel on ajoute toutes les mono et doubles excitations par rapport à celui-ci. Le fait de diagonaliser l'hamiltonien dans cette base peut se comprendre en théorie des perturbation comme le fait de réaliser une théorie des perturbation d'ordre infini dans ce sous espace, c'est à dire en ne considérant que les déterminants simplement et doublement excités. Dans

ce développement perturbatif il va apparaître les termes déconnectés provenant de la structure en cumulant (par exemple le terme $-e^{(2)}\langle\psi^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle$ que nous avons rencontré à l'ordre 4 sur l'énergie), mais puisque l'interaction des quadruples avec les doubles n'est pas prise en compte en CISD, les termes déconnectés associés à ces interactions n'apparaissent jamais pour annuler les termes déconnectés de la structure cumulant. De fait, l'énergie obtenue ne se comporte pas correctement avec le nombre de particules.

Afin d'obtenir des énergies qui soient size consistantes, plusieurs méthodes ont été développées (CEPA, CISD(SC)², CC) et toutes se basent sur l'idée de prendre en compte l'interaction des doubles avec les quadruples excitations qui sont construites *comme produits de doubles*, assurant ainsi la structure produit de ces modèles de fonction d'onde. Dans les méthodes CEPA, on prend en compte cette interaction mais on introduit des termes non physiques (avec différents niveaux d'approximation) qui sont liés aux EPV. La méthode CISD(SC)² quant à elle traite exactement les interactions des doubles avec les quadruples mais néglige entre autre les termes *connectés des quadruples*. Le traitement le plus rigoureux est probablement le CCSD qui prend en compte ces interactions sans EPV et avec les effets *connectés des quadruples*.

C.4 Les méthodes CEPA

Les méthodes CEPA ont été développées dans le but de rendre l'énergie CISD size consistante. Elles se basent sur les développements perturbatifs précédemment introduits. L'idée générale des méthodes CEPA est d'enlever les contributions déconnectées inhérentes au CISD en traitant l'interaction des doubles avec les quadruples, de manière à le rendre strictement size consistant. Ceci peut être fait par un changement des éléments de la matrice du CISD, on parle d'habillage de la matrice CI.

C.4.1 L'idée principale : la méthode CEPA0

Lorsqu'on a développé l'énergie jusqu'au quatrième ordre, on a rencontré un terme en $-e^{(2)}\langle\psi^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle$ qui contenait des termes déconnectés et des termes qu'on a qualifié d'impossibles. Les termes liés aux impossibles sont appelés dans la littérature EPV. Les termes déconnectés disparaissent dans la théorie des perturbations grâce aux interactions des doubles avec les quadruples comme produit de doubles, termes qui n'existent pas dans la diagonalisation d'un CISD à cause de l'absence des quadruples excitations. L'idée des méthodes CEPA est de prendre en compte une partie des interactions avec les quadruples pour habiller la matrice CISD et ainsi éliminer les termes déconnectés. Si on écrit l'équation aux valeurs propres d'une matrice CISD en normalisation intermédiaire pour la ligne du déterminant Hartree-Fock on a :

$$\langle\text{HF}|H|\text{HF}\rangle + \sum_D t_D \langle\text{HF}|H|D\rangle = E_{\text{CISD}}$$

On peut faire apparaître l'énergie de corrélation directement : $E_{\text{corr}} = E_{\text{CISD}} - E_{\text{HF}}$

$$E_{\text{corr}} = \sum_D t_D \langle \text{HF} | H | D \rangle$$

Cette quantité est évidemment négative, mais elle la propriété de n'être composée que de quantités négatives :

$$e_D^{\text{corr}} \equiv t_D \langle \text{HF} | H | D \rangle \leq 0 \quad \forall |D\rangle$$

On peut donc associer une contribution spécifique e_D^{corr} à l'énergie de corrélation pour chaque opération de double excitation \hat{T}_D . La ligne de l'équation aux valeurs propres pour la double excitation $|D\rangle$ s'écrit :

$$\langle D | H | D \rangle t_D + \sum_S t_S \langle D | H | S \rangle + \sum_{D'} t_{D'} \langle D | H | D' \rangle = t_D E_{\text{CISD}}$$

Pour tuer les termes déconnectés il faudrait donc introduire dans cette équation les termes liés aux quadruples :

$$\sum_Q c_Q \langle D | H | Q \rangle$$

Si on considère la quadruple générée à partir de la double excitation $\hat{T}_{D'}$ répétée sur le déterminant $|D\rangle$, alors une partie de son coefficient sera selon la théorie des perturbations (en supposant l'additivité des dénominateurs) :

$$c_Q = t_D t_{D'}$$

et son interaction avec le déterminant $|D\rangle$ sera :

$$\langle D | H | \hat{T}_{D'} D \rangle = \langle \text{HF} | H | D' \rangle$$

de telle sorte que l'effet de la quadruple sur la double excitation puisse s'écrire comme :

$$c_Q \langle D | H | Q \rangle = t_D t_{D'} \langle \text{HF} | H | D' \rangle = t_D e_{D'}^{\text{corr}}$$

ce terme peut alors se mettre sur la diagonale de matrice CISD comme un habillage :

$$\langle D | H | D \rangle t_D + \sum_S t_S \langle D | H | S \rangle + \sum_{D'} t_{D'} \langle D | H | D' \rangle + c_Q \langle D | H | Q \rangle = t_D E_{\text{CISD}}$$

\Leftrightarrow

$$\langle D | H | D \rangle t_D + \sum_S t_S \langle D | H | S \rangle + \sum_{D'} t_{D'} \langle D | H | D' \rangle + t_D e_{D'}^{\text{corr}} = t_D E_{\text{CISD}}$$

\Leftrightarrow

$$(\langle D | H | D \rangle + e_{D'}^{\text{corr}}) t_D + \sum_S t_S \langle D | H | S \rangle + \sum_{D'} t_{D'} \langle D | H | D' \rangle = t_D E_{\text{CISD}}$$

\Leftrightarrow

$$(\langle D | H | D \rangle + \Delta_D) t_D + \sum_S t_S \langle D | H | S \rangle + \sum_{D'} t_{D'} \langle D | H | D' \rangle = t_D E_{\text{CISD}}$$

En mettant le terme $e_{D'}^{\text{corr}}$ on élimine nécessairement le terme déconnecté lié (au quatrième ordre sur l'énergie) au terme $e_{D'}^{\text{corr}}(c_D^{(1)})^2$. De fait si on habille tous les éléments de matrice diagonaux des doubles excitations par l'énergie de corrélation totale on éliminera nécessairement tous les termes déconnectés responsables de l'erreur de size consistence du CISD. L'idée de la méthode CEPA(0) est donc de diagonaliser la matrice CISD une première fois pour obtenir l'énergie de corrélation du CISD, pour ensuite habiller tous les éléments diagonaux des doubles excitations de la matrice par l'énergie de corrélation. Une fois l'habillage fait, on rediagonalise la matrice CISD habillée, et obtient une énergie qui est strictement size consistante puisqu'elle a tenu compte de l'effet des quadruples excitations comme produits de doubles excitations.

C.4.2 La non répétabilité ou le problème des EPV : raffinement de la méthode CEPA0

La méthode CEPA0 donne accès à une énergie de corrélation strictement size consistante, mais elle néglige cependant l'effet du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire le fait que toutes les doubles excitations ne sont pas répétables sur un déterminant donné. Si on considère un déterminant doublement excité $|D\rangle = a_r^\dagger a_s^\dagger a_i a_j |\text{HF}\rangle$, toutes les double excitations faisant intervenir au moins un trou et une particule dans une des quatre spinorbitales r, s, i, j ne peut pas être répétée à $|D\rangle$, puisque le principe de Pauli nous empêche de détruire un électron là où il n'y en a pas, et de créer un électron là où il y en a déjà. Lorsqu'on va habiller l'élément diagonal de $|D\rangle$ par l'énergie de corrélation totale on va négliger ce genre de subtilités, ce qui introduit des termes non physiques appelés EPV.

Pour la double excitation $|D\rangle$, on peut distinguer deux termes dans l'énergie de corrélation : l'énergie de corrélation qu'on peut vraiment lui répéter et celle qu'on ne peut pas (liée donc aux EPV). On peut donc réécrire l'énergie de corrélation totale comme :

$$E_{\text{corr}} = \sum_{D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} e_{D'}^{\text{corr}} + \sum_{D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle = 0} e_{D'}^{\text{corr}} = \Delta_D + \text{EPV}(D)$$

avec

$$\Delta_D = \sum_{D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle \neq 0} e_{D'}^{\text{corr}} \quad \text{et} \quad \text{EPV}(D) = \sum_{D' \text{ tq } \hat{T}_{D'}|D\rangle = 0} e_{D'}^{\text{corr}}$$

Dans la méthode CEPA0, lorsqu'on habille l'élément de matrice diagonal de la double excitation $|D\rangle$ par l'énergie de corrélation complète on prend en compte l'interaction de $|D\rangle$ avec les quadruples excitations qui existent réellement (via le terme Δ_D) ainsi qu'avec certaines qui n'existent pas (via le terme $\text{EPV}(D)$).

Lorsqu'une double excitation $\hat{T}_{D'}$ est répétable sur la double $|D\rangle$, le déterminant quadruplement excité $|Q\rangle = \hat{T}_{D'}|D\rangle$ peut *en effet* être construit. Il est alors pertinent de tenir compte l'interaction de $|Q\rangle$ avec $|D\rangle$ via l'habillage de l'élément de matrice diagonal de $|D\rangle$ par l'énergie de corrélation $e_{D'}^{\text{corr}}$. L'interaction de $|D\rangle$ avec toutes les quadruples excitations qui existent vraiment peut alors se mettre sous la forme de l'habillage diagonal Δ_D qui est bien la somme de toutes les énergies de corrélation qu'on peut répéter à $|D\rangle$. Cependant, habiller l'élément de matrice

diagonal par l'énergie de corrélation totale fait intervenir le terme $EPV(D)$ qui lui est non physique puisqu'il représente en quelque sorte l'interaction de $|D\rangle$ avec des quadruples qu'on *ne peut pas générer par répétition d'une opération d'excitation* \hat{T}_D sur $|D\rangle$.

Les multiples variantes de méthodes CEPA (CEPA(1), CEPA(3), Averaged Coupled-Pair Functional (ACPF), Averaged Quadratic Coupled Cluster (AQCC)) tiennent compte différemment d'une partie de ces problèmes d'EPV, mais aucune d'entre elle ne tient compte de *tous* les EPV. Une autre différence par rapport à la méthode CEPA(0) est que les éléments de matrice diagonaux des mono excitations sont aussi habillés. Pour résumer, les méthodes CEPA sont des méthodes qui permettent de rendre size consistant des CI en tenant compte des interactions des doubles avec les quadruples excitations, des simples avec les triples, mais elles négligent, à différents niveaux d'approximation, l'effet des EPV sur la fonction d'onde et donc sur l'énergie. Pour un traitement rigoureux des EPV, il faut s'avancer vers des méthodes telles que le CISD(SC)² ou les méthodes CC.

C.4.3 Traitement rigoureux des EPV : le CISD(SC)²

Comme vu précédemment, les EPV sont des termes non physiques qui sont présents à différents niveaux dans les méthodes CEPA. Si on ne tient pas compte de l'existence des EPV, on peut surestimer l'énergie de corrélation puisqu'on rajoute des termes négatifs non physiques sur la diagonale de la matrice hamiltonienne. Les deux idées clés de la méthode (SC)² sont de tenir compte exactement des EPV de manière à s'assurer une size consistence stricte sans pour autant surestimer l'énergie de corrélation, et aussi d'estimer l'énergie de corrélation de manière itérative.

Lorsqu'on diagonalise la matrice CISD, les coefficients des doubles excitations sont tamponnées par les effets de size consistence inhérents à cette approche. Ceci a pour effet que les énergies de corrélation qu'on va déduire des coefficients des doubles sont elles aussi tamponnées par les effets de size consistence. De fait, la correction obtenue dans les méthodes CEPA par les triples et quadruples excitations ne sera pas optimale puisque celle-ci s'exprime directement à partir des énergies de corrélation des doubles excitations.

L'idée de la méthode CISD(SC)² est donc de recalculer l'habillage à partir des nouveaux coefficients, de manière à itérativement converger l'énergie de corrélation, comme dans les méthodes CC. Lorsque l'énergie de corrélation ne change plus au cours des itérations c'est qu'on est arrivée à la meilleure solution pour les coefficients des doubles excitations. L'appellation (SC)² vient de Self Consistent and Size Consistent.

Pour y arriver, on diagonalise itérativement la matrice CISD dont les éléments de matrice diagonaux des simples et doubles ont été habillés par respectivement toutes les interactions avec les triples et quadruples déconnectées. Cet habillage dépend de l'itération puisqu'il est calculé via les énergies de corrélation des doubles excitations calculées à l'itération précédente. Lorsque l'énergie de corrélation totale ne change plus au-delà d'un certain seuil, on a en principe trouvé la solution de l'équation non linéaire.

Pour résumer, le CISD(SC)² est une méthode de CI qui est strictement size

consistante, sans EPV et itérative. On peut donc le considérer comme une bonne approximation du CCSD. Cette méthode est expliquée en de plus amples détails dans le chapitre 4.

C.5 Comparaison entre le CCSD et le CISD(SC)²

Dans cette section nous souhaitons présenter les idées essentielles qui relient le CCSD et le CISD(SC)². Le CCSD ne sera pas ici présenté de manière habituelle ou exhaustive. Pour une présentation plus standard et exhaustive, le lecteur est renvoyé à [115].

C.5.1 Les idées de bases du Coupled Cluster

L'idée du CISD(SC)² comme du CCSD est de tenir compte de la structure produit de la fonction d'onde. Le Coupled Cluster est une paramétrisation exponentielle de la fonction d'onde, contrairement au CI qui est une paramétrisation linéaire :

$$\begin{aligned} |\text{CC}\rangle &= e^{\hat{T}}|\text{HF}\rangle \\ |\text{CI}\rangle &= (1 + \hat{T})|\text{HF}\rangle \end{aligned}$$

où \hat{T} est un opérateur d'excitation quelconque :

$$\hat{T} = \sum_i t_i \hat{\tau}_i$$

De fait si \hat{T} s'arrête à un niveau d'excitation donné (simple et double par exemple), la factorisation de la fonction d'onde en fonction d'onde sur des fragments non interagissant est assurée par la paramétrisation exponentielle de la fonction d'onde CC, contrairement au CI. En effet si on prend deux systèmes A et B non interagissant, alors l'opérateur d'excitation \hat{T} peut s'écrire comme la somme des opérateurs d'excitations par fragments :

$$\hat{T} = \hat{T}_A + \hat{T}_B$$

Comme ces opérateurs d'excitations ne font intervenir aucun trous ou particules en commun puisqu'ils agissent sur des régions différentes de l'espace, ils commutent :

$$[\hat{T}_A, \hat{T}_B] = 0$$

Donc si on exprime la fonction d'onde CC on aura :

$$|\text{CC}(A + B)\rangle = e^{\hat{T}_A + \hat{T}_B}|\text{HF}\rangle = e^{\hat{T}_A}e^{\hat{T}_B}|\text{HF}\rangle$$

et si la fonction d'onde $|\text{HF}\rangle$ est factorisable, on a alors :

$$\begin{aligned} |\text{CC}(A + B)\rangle &= e^{\hat{T}_A}|\text{HF}(A)\rangle e^{\hat{T}_B}|\text{HF}(B)\rangle \\ &= |\text{CC}(A)\rangle |\text{CC}(B)\rangle \end{aligned}$$

Cette factorisation est responsable de la size consistence stricte (pour des systèmes dissociant en couche fermée) de l'énergie CC et ce pour n'importe quel rang d'excitation auquel on se place. Dans le cas du CI, puisque la paramétrisation est linéaire, on ne peut dissocier correctement en s'arrêtant à un niveau d'excitations donné, même sur des systèmes à couche fermée, hormis en faisant une IC complète. Ce problème a déjà été illustré dans l'exemple des deux molécules d'hydrogènes dissociées, ou encore dans la théorie des perturbations mono-références.

A partir d'ici nous ne considérerons que les excitations simples et doubles pour le CC et pour le CI. On définit les opérateurs d'excitations et les amplitudes comme :

$$T = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$$

avec

$$\hat{T}_1 = \sum_{i,r} a_r^\dagger a_r t_i^r = \sum_{i,r} t_i^r \hat{t}_i^r$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,r,j,s} a_r^\dagger a_r a_s^\dagger a_j t_{ij}^{rs} = \frac{1}{4} \sum_{i,r,j,s} t_{ij}^{rs} \hat{t}_{ij}^{rs}$$

La fonction d'onde CCSD peut donc s'écrire comme suit :

$$|\text{CCSD}\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |\text{HF}\rangle$$

$$= \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^2 + \dots + \frac{1}{n!} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^n + \dots \right) |\text{HF}\rangle$$

A cause cette structure exponentielle, la fonction d'onde CCSD se décompose sur tous les déterminants du FCI :

$$|\text{CCSD}\rangle = |\text{HF}\rangle + \sum_{I=1}^{N_{\text{FCI}}} c_I |I\rangle$$

Si l'on souhaite évaluer le coefficient d'un déterminant donné $|I\rangle$ dans la fonction d'onde CCSD, il suffit de projeter la fonction d'onde CCSD sur ce déterminant :

$$c_I = \langle I | e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |\text{HF}\rangle$$

On voit donc que le coefficient c_I est une fonction non linéaire des amplitudes t_i qui composent les opérateurs d'excitations \hat{T}_1 et \hat{T}_2 . A titre d'exemple, le coefficient d'une double excitation $|D\rangle = a_s^\dagger a_r^\dagger a_j a_i |\text{HF}\rangle$ dans la fonction d'onde CCSD dépend linéairement de l'amplitude de la double excitation associée dans \hat{T}_2 ainsi que de tous les produits d'amplitudes de \hat{T}_1 qui peuvent mener à cette double excitation :

$$\langle D | e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |\text{HF}\rangle = \langle D | \hat{T}_2 | \text{HF}\rangle + \frac{1}{2} \langle D | \hat{T}_1 \hat{T}_1 | \text{HF}\rangle$$

$$= t_{srji} + \frac{1}{2} (t_{is} t_{jr} + t_{ir} t_{js})$$

A priori, si on souhaitait calculer l'énergie variationnelle d'une fonction d'onde CCSD il faudrait calculer la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien sur une fonction d'onde s'étendant sur tous le FCI et dont les coefficients sont des fonctions non linéaires des amplitudes, ce qui revient numériquement extrêmement

cher. De plus si on souhaite minimiser cette énergie variationnelle par rapport aux amplitudes, à savoir les t_i^r et t_{ij}^{rs} , on rentre dans un problème de minimisation extrêmement non linéaire qui serait très difficile à résoudre numériquement pour des systèmes de tailles raisonnables. Pour éviter d'avoir à travailler avec la fonction d'onde entière, le CCSD (comme toutes les autres méthodes CC) se base sur une méthode de projection, c'est-à-dire qu'on va approximer l'énergie variationnelle d'une fonction d'onde CCSD par le calcul de l'énergie par projection sur le déterminant $|\text{HF}\rangle$. Comme dans toute méthode de projection, on suppose qu'on connaît le vecteur propre fondamental, qui ici sera la fonction d'onde $|\text{CCSD}\rangle$. On postule donc que la fonction d'onde CCSD vérifie l'équation aux valeurs propres :

$$H|\text{CCSD}\rangle = E|\text{CCSD}\rangle$$

$$He^{\hat{T}}|\text{HF}\rangle = Ee^{\hat{T}}|\text{HF}\rangle$$

Si on projette cette équation sur le bra $\langle\text{HF}|$ il vient :

$$\langle\text{HF}|He^{\hat{T}}|\text{HF}\rangle = E$$

puisque

$$\langle\text{HF}|e^{\hat{T}}|\text{HF}\rangle = 1$$

Comme dans la théorie des perturbations, l'énergie est calculée par projection, et donc seules les amplitudes sur les double excitations contribuent à l'énergie. L'effet de troncature de l'opérateur \hat{T} à un ordre plus ou moins élevé ne se répercute énergétiquement que via son effet sur les amplitudes des doubles excitations, encore une fois comme dans la théorie des perturbations. On voit donc le lien très fort qu'il existe entre les méthodes CC et la théorie des perturbations. Si on prend un opérateur \hat{T} complet (c'est-à-dire comprenant toutes les excitations possibles au niveau FCI), la paramétrisation CC revient à faire un FCI, ce qui veut dire que les amplitudes sur les doubles excitations seront exacts, et de fait l'énergie calculée sera bien celle du FCI.

Pour optimiser les amplitudes des opérateurs d'excitations, on a besoin d'un système d'équations couplées. Ces équations sont toujours obtenues par projection, mais il existe deux types d'équations couplées : les équations d'amplitudes *linked* et *unlinked*. La différence profonde entre ces deux formulations fait encore une fois référence à la théorie des perturbations. Dans celle-ci nous avons vu que l'énergie du quatrième ordre se comportait correctement avec le nombre de particules parce que les contributions déconnectées (les *unlinked*) qui apparaissaient à cet ordre s'annulaient entre elles, et il ne restait dans l'expression de l'énergie au quatrième ordre que des termes connectés (et donc *linked*). On peut généraliser ce résultat [105] à n'importe quel ordre de théorie des perturbations. Dans les équations *unlinked*, les termes déconnectés sont présents mais s'annulent parfaitement de sorte à ce que l'expression de l'énergie possède la propriété de size consistence. Dans la formulation *linked*, les contributions *unlinked* n'apparaissent jamais de telle sorte que les deux formulations donnent les mêmes résultats en termes d'énergies et d'amplitudes, mais par deux chemins différents.

Dans la formulation *unlinked*, les équations d'amplitudes sont les suivantes :

$$\langle\text{HF}|He^{\hat{T}}|\text{HF}\rangle = E$$

$$\langle \mu | H e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle = E \langle \mu | e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle$$

où $|\mu\rangle$ est appelée une variété en langage CC, ou déterminant de Slater en langage CI. Le lien entre les variétés et les opérateurs d'excitations contenus dans l'opérateur \hat{T} est très simple :

$$\hat{T} = \sum_{\mu} t_{\mu} \tau_{\mu}$$

et

$$|\mu\rangle = \hat{\tau}_{\mu} | \text{HF} \rangle$$

Si on tronque aux simples et doubles excitations, on n'aura donc qu'à considérer les équations d'amplitudes pour les variétés concernant les simples et doubles excitations.

Dans la formulation *linked*, on introduit l'opérateur $e^{-\hat{T}}$ qui vérifie :

$$e^{-\hat{T}} e^{\hat{T}} = 1$$

de telle sorte que les équations d'amplitudes deviennent :

$$\langle \text{HF} | e^{-\hat{T}} H e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle = E$$

$$\langle \mu | e^{-\hat{T}} H e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle = 0$$

ce qui peut être vue comme une équation de Schrödinger pour un hamiltonien effectif, appelé le *similarity transformed Hamiltonian* :

$$\hat{H}^T = e^{-\hat{T}} H e^{\hat{T}}$$

Dans le cas des équations *linked*, grâce à l'application de l'opérateur $e^{-\hat{T}}$, tous les termes *unlinked* disparaissent, et ne restent dans ces équations que des termes *linked*.

Par la suite, on ne considèrera que la formulation *unlinked* puisque c'est celle-ci qui est la plus proche de la méthode CISD(SC)².

C.5.2 Le cas du CCD, comparaison avec le CID(SC)²

On souhaite ici comparer les méthodes CCD et CID(SC)² afin de mieux appréhender les différences qui opèrent entre elles. Pour effectuer cette comparaison on va comparer les équations aux valeurs propres de ces deux méthodes. Puisque la méthode CID(SC)² possèdent des termes *unlinked* nous prendrons la formulation *unlinked* du CCD afin que les comparaisons soient plus évidentes.

On ne va ici considérer que les doubles excitations dans \hat{T} , ce qui implique que la fonction CCD ne s'exprime que sur les déterminants du FCI ayant un degré d'excitations pair. Si on considère une double excitation $|D\rangle$, alors son équation aux amplitudes s'écrit (en *unlinked*) :

$$H e^{\hat{T}_2} | \text{HF} \rangle = E e^{\hat{T}_2} | \text{HF} \rangle$$

$$\Leftrightarrow$$

$$\langle D | H e^{\hat{T}_2} | \text{HF} \rangle = E \langle D | e^{\hat{T}_2} | \text{HF} \rangle = E t_D$$

Comme l'hamiltonien ne couple les déterminants que par au plus des doubles excitations, les seuls éléments de $e^{\hat{T}}|\text{HF}\rangle$ avec lesquels va interagir $|D\rangle$ sont le déterminant Hartree-Fock, les doubles et les quadruples. De fait le membre de gauche de l'équation au valeur propre va se résumer à :

$$\langle D|H|D\rangle t_D + \sum_{D'} t_{D'} \langle D|H|D'\rangle + \sum_Q c_Q^{CCD} \langle D|H|Q\rangle = Et_D$$

Considérons une quadruple $|Q\rangle = \hat{\tau}_{D'}|D\rangle$. L'élément d'interaction entre cette quadruple et la double $|D\rangle$ n'est autre que :

$$\langle D|H|Q\rangle = \langle D|H|\hat{\tau}_{D'}|D\rangle = \langle \text{HF}|H|D'\rangle$$

Dans l'équation au valeur propre pour la double excitation $|D\rangle$, le terme provenant de l'interaction de $|D\rangle$ avec la quadruple $|Q\rangle$ devient alors :

$$c_Q^{CCD} \langle D|H|Q\rangle = c_Q^{CCD} \langle \text{HF}|H|D'\rangle$$

Du fait de la structure exponentielle de la fonction d'onde CCD, les coefficients des quadruples excitations sont construits comme tous les produits de doubles excitations possibles amenant sur une quadruple :

$$c_Q^{CCD} = \sum_{D, D'} \sum_{t_q \hat{\tau}_D \hat{\tau}_{D'} | \text{HF} \rangle = |Q\rangle} t_D t_{D'}$$

Dans le coefficient de $|Q\rangle$, on peut isoler la partie $t_D t_{D'}$ et le reste des contributions des produits de doubles excitations autres que t_D et $t_{D'}$:

$$c_Q^{CCD} = t_D t_{D'} + \delta c_Q(D, D')$$

avec

$$\delta c_Q^{(2)}(D, D') = \sum_{D'', D''' \neq (D, D') \text{ tq } \hat{T}_{D''} | D''' \rangle = |Q\rangle} t_{D''} t_{D'''}$$

Si l'on se réfère à la théorie des perturbations, le terme $\delta c_Q(D, D')$ est appelé *terme connecté de la quadruple* $|Q\rangle$.

Dans le cas du CID(SC)², la même ligne de l'équation aux valeurs propres donnent :

$$\langle D|H|D\rangle t_D + \sum_D t_D \langle D|H|D\rangle + \sum_Q c_Q^{CID(SC)^2} \langle D|H|Q\rangle = Et_D$$

où ici dans le coefficient de la quadruple ne figure que la partie déconnectée :

$$c_Q^{CISD(SC)^2} = t_D t_{D'}$$

On voit alors que la seule différence entre le CCD et le CID(SC)² vient des coefficients des quadruples qui en CCD contiennent tous les chemins des doubles, alors que dans le CID(SC)², ils ne contiennent que le terme direct. Cette différence est en fait assez minime puisque si on regarde de près la contribution de cette somme on a :

$$\left(t_D t_{D'} + \sum_{D'', D'''} t_{D''} t_{D'''} \right) \langle \text{HF}|H|D'\rangle = t_D E_{D'}^{\text{corr}} + \sum_{D'', D'''} t_{D''} t_{D'''} \langle \text{HF}|H|D'\rangle$$

La première partie de la contribution est de l'énergie de corrélation qui est une quantité négative, alors que la somme de produits des paires d'amplitudes par l'élément de matrice n'a pas forcément un signe donné, et de plus il se peut qu'il y ait beaucoup d'annulations termes à termes à cause des signes des amplitudes qui ne sont pas tous identiques.

Pour résumer, la seule différence entre un CCD et un CID(SC)² vient de la partie dite connectée des quadruples qui est traitée en CCD et pas en CID(SC)².

C.5.3 Discussion entre le CISD(SC)² et le CCSD

Si maintenant on fait intervenir les mono excitations dans l'opérateur \hat{T} , les différences sont plus nombreuses entre CISD(SC)² et CCSD. Ces différences se placent à deux niveaux distincts : les éléments de la fonction d'onde ainsi que les éléments d'interactions pris en compte. Commençons par les coefficients des différents déterminants au niveau CCSD.

Pour les mono excitations, les coefficients sont construits simplement comme :

$$\hat{C}_1 = \hat{T}_1$$

Pour les doubles excitations, il y a un terme non linéaire qui vient de la répétition des simples :

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_2$$

Lorsqu'on analyse les triples, les effets non linéaires se compliquent :

$$\hat{C}_3 = \frac{1}{2}\hat{T}_2\hat{T}_1 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3$$

et se compliquent encore plus avec les quadruples :

$$\hat{C}_4 = \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{24}\hat{T}_1^4$$

Dans le CISD(SC)², on n'a que les termes déconnectés des triples et des quadruples, c'est-à-dire qu'on n'a respectivement qu'une partie du terme $\frac{1}{2}\hat{T}_2\hat{T}_1$ et du terme $\frac{1}{2}\hat{T}_2^2$. Donc hormis les termes connectés quadruples (déjà présent en CCD et pas en CID(SC)²), la différence sur la fonction d'onde entre le CCSD et le CISD(SC)² provient des termes suivants :

$$\frac{1}{2}\hat{T}_1^2, \frac{1}{6}\hat{T}_1^3, \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2, \frac{1}{24}\hat{T}_1^4$$

Pour ce qui est des équations d'amplitudes (et donc des éléments d'interactions), dans le CCSD les doubles interagissent avec les triples alors que dans le CISD(SC)² cette interaction est négligée.

Puisque ces deux méthodes ont pour guide la théorie des perturbations, il est assez tentant de s'en servir pour estimer l'ampleur de ces différences. On va donc ici estimer l'apport énergétique grâce à la théorie des perturbations pour les différents termes présents en CCSD qui manquent en CISD(SC)².

D'un point de vue perturbatif sur la fonction d'onde, les termes en \hat{T}_2 sont d'ordre 1 et tous les termes en \hat{T}_1 sont d'ordre 2 (à cause du théorème de Brillouin).

Commençons par les termes qui sont uniquement liés aux opérateurs \hat{T}_1 . Le terme en $\frac{1}{6}\hat{T}_1^3$ qui contribue aux triples en CCSD est d'ordre 6, et le terme $\frac{1}{24}\hat{T}_1^4$ qui contribue aux quadruples est lui d'ordre 8. Leurs impact sur l'énergie est respectivement d'ordre 8 et 10 puisqu'il faut qu'ils reviennent sur une double, puis sur Hartree-Fock. Le terme $\frac{1}{2}\hat{T}_1^2$ impacte l'énergie à l'ordre 5. Arrive ensuite le terme $\frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2$ qui impacte les quadruples au 5ème ordre, et donc l'énergie au 7ème ordre. Tous ces effets sont minoritaires devant l'effet *connecté des quadruples* qui est contenu dans le terme $\frac{1}{2}\hat{T}_2\hat{T}_2$ intervenant en CCSD et pas en CISD(SC)². En effet ce terme est d'ordre 2 sur la fonction d'onde et donc d'ordre 4 sur l'énergie.

On en déduit que l'écart entre le CCSD et le CISD(SC)² devrait être dominé par l'effet connectés des quadruples comme dans l'écart entre le CCD et le CID+(SC)².

Bibliographie

- [1] G.H. Booth and A. Alavi. Approaching chemical accuracy using full configuration-interaction quantum monte carlo : a study of ionization potentials. *J. Chem. Phys.*, 132 :174104, 2010.
- [2] C.J. Umrigar, J. Toulouse, C. Filippi, S. Sorella, and R.G. Hennig. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :110201, 2007.
- [3] A. Scemama. Irpf90 : a programming environment for high performance computing. *ArXiv e-prints*, [cs.SE] :0909.5012v1, 2009. arXiv :0909.5012v1.
- [4] Jean-Pierre Daudey, Jean-Louis Heully, and Jean-Paul Malrieu. Size consistent self consistent truncated or selected configuration interaction. *The Journal of Chemical Physics*, 99(2) :1240–1254, 1993.
- [5] J. Meller, J. L. Heully, and J. P. Malrieu. Size-consistent self-consistent combination of selected CI and perturbation theory. *Chemical Physics Letters*, 218(3) :276–282, February 1994.
- [6] Jean-Paul Malrieu, Jean-Pierre Daudey, and Rosa Caballol. Multireference self-consistent size-consistent singles and doubles configuration interaction for ground and excited states. *The Journal of Chemical Physics*, 101(10) :8908–8921, November 1994.
- [7] C. F. Bender and E. R. Davidson. *Phys. Rev.*, 183 :23, 1969.
- [8] B. Huron, P. Rancurel, and J.P. Malrieu. *J. Chem. Phys.*, 58 :5745, 1973.
- [9] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff. *Theor. Chim. Acta*, 35 :33, 1974.
- [10] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff. *Theor. Chim. Acta*, 39 :217, 1975.
- [11] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, and W. Butscher. *Mol. Phys.*, 35 :771, 1978.
- [12] S. Krebs and R.J. Buenker. *J. Chem. Phys.*, 103 :5613, 1995.
- [13] P. J. Bruna, D. S. Peyerimhoff, and R. J. Buenker. *Chem. Phys. Lett.*, 72 :278, 1980.
- [14] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, and P. J. Bruna. *Computational Theoretical Organic Chemistry*. Reidel, Dordrecht, 1981.

- [15] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff. *New Horizons in Quantum Chemistry*. Reidel, Dordrecht, 1983.
- [16] S. Evangelisti, J.P. Daudey, and J.P. Malrieu. *Chem. Phys.*, 75 :91, 1983.
- [17] R. J. Harrison. *J. Chem. Phys.*, 94 :5021, 1991.
- [18] F.A. Matsen. *Adv. Quantum Chem.*, page 59, 1964.
- [19] P. Claverie, S. Diner, and J.P. Malrieu. *Int. J. Quantum Chem.*, 1 :751, 1967.
- [20] Z. Gershgorin and I. Shavitt. *Int. J. Quantum Chem.*, 2 :751, 1968.
- [21] J.L. Whitten and M. Hackmeyer. *J. Chem. Phys.*, 51 :5584, 1969.
- [22] M. Hackmeyer and J.L. Whitten. *J. Chem. Phys.*, 54 :3739, 1971.
- [23] R. Cimiraglia and M. Persico. *J. Comp. Chem.*, 8 :39, 1987.
- [24] C. Angeli and M. Persico. *Theor. Chem. Acc.*, 98 :117, 1997.
- [25] R. Cimiraglia and M. Persico. Recent advances in multireference second order perturbation ci : The cipsi method revisited. *J. Comp. Chem.*, 8, 2002.
- [26] Celestino Angeli and Renzo Cimiraglia. Multireference perturbation configuration interaction v. third-order energy contributions in the møller–plesset and epstein–nesbet partitions. *Theor. Chem. Acc.*, 107(5) :313–317, 2002.
- [27] F. Illas, Rubio J., and J.M. Ricart. *J. Chem. Phys.*, 89 :6376, 1988.
- [28] F. Illas, Rubio J., J.M. Ricart, and P.S Bagus. *J. Chem. Phys.*, 95 :229–238, 1991.
- [29] A. Povill, J. Rubio, and F. Illas. *Theor Chim Acta*, 82 :229–238, 1992.
- [30] R. Roth and P. Navrátil. *Phys. Rev. Lett*, 99 :092501, 2007.
- [31] R. Roth. *Phys. Rev. C*, 79 :064324, 2009.
- [32] R. Roth, J.R. Gour, and P. Piecuch. *Phys. Rev. C*, 79 :054325, 2009.
- [33] F. Stephan and W. Wenzel. *J. Chem. Phys.*, 108 :1015, 1998.
- [34] P. Stampfuß, H. Keiter, and W. Wenzel. *J. Comp. Chem.*, 20 :1559, 1999.
- [35] W. Wenzel and M. M. Steiner. *J. Chem. Phys.*, 108 :4714, 1998.
- [36] P. Stampfuß and W. Wenzel. *J. Mol. Struct.*, 506 :99, 2000.
- [37] P. Stampfuß and W. Wenzel. *J. Chem. Phys.*, 122 :024110, 2005.
- [38] P.J. Plauger, Meng Lee, David Musser, and Alexander A. Stepanov. *C++ Standard Template Library*. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, NJ, USA, 1st edition, 2000.

- [39] P. Seth, P. Lopez Rios, and R. J. Needs. Quantum monte carlo study of the first-row atoms and ions. *J. Chem. Phys.*, 134(8) :084105, 2011.
- [40] Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2) :1007–1023, 1989.
- [41] David E Woon and Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iii. the atoms aluminum through argon. *The Journal of chemical physics*, 98(2) :1358–1371, 1993.
- [42] David E Woon and Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iv. calculation of static electrical response properties. *The Journal of chemical physics*, 100(4) :2975–2988, 1994.
- [43] David E Woon and Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. v. core-valence basis sets for boron through neon. *The Journal of chemical physics*, 103(11) :4572–4585, 1995.
- [44] Angela K Wilson, Tanja van Mourik, and Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. vi. sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 388 :339–349, 1996.
- [45] Angela K Wilson, David E Woon, Kirk A Peterson, and Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. ix. the atoms gallium through krypton. *The Journal of chemical physics*, 110(16) :7667–7676, 1999.
- [46] Thom H Dunning Jr, Kirk A Peterson, and Angela K Wilson. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. x. the atoms aluminum through argon revisited. *The Journal of Chemical Physics*, 114(21) :9244–9253, 2001.
- [47] Subhas J. Chakravorty, Steven R. Gwaltney, Ernest R. Davidson, Farid A. Parpia, and Charlotte Froese p Fischer. Ground-state correlation energies for atomic ions with 3 to 18 electrons. *Phys. Rev. A*, 47 :3649–3670, May 1993.
- [48] L. Bytautas, T. Nagata, M.S. Gordon, and K. Ruedenberg. *J. Chem. Phys.*, 127 :164317, 2007.
- [49] D. Cleland, G.H. Booth, C. Overy, and A. Alavi. *J. Chem. Theory Comput.*, 8 :4138, 2012.
- [50] L. Bytautas, N. Matsunaga, T. Nagata, M. S. Gordon, and K. Ruedenberg. *J. Chem. Phys.*, 127 :204301, 2007.
- [51] A. Ramírez-Solís and J.P. Daudey. *J. Chem. Phys.*, 120 :3221, 2004.
- [52] A. Ramírez-Solís and J.P. Daudey. *J. Chem. Phys.*, 122 :14135, 2005.

- [53] A. Ramírez-Solís, R. Poteau, A. Vela, and J.P. Daudey. *J. Chem. Phys.*, 122 :164306, 2005.
- [54] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. *J. Chem. Phys.*, 21 :1087–1092, 1953.
- [55] P.J. Reynolds, D.M. Ceperley, B.J. Alder, and W.A. Lester Jr. *J. Chem. Phys.*, 77 :5593, 1982.
- [56] B.L. Hammond, W.A. Lester Jr., and P.J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, volume 1 of *World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry*. 1994.
- [57] W.M.C. Foulkes, L. Mitas, R.G. Needs, and G. Rajagopal. *Rev. Mod. Phys.*, 73 :33, 2001.
- [58] M.D. Towler. *Quantum Monte Carlo, or, how to solve the many-particle Schrödinger equation accurately whilst retaining favourable scaling with system size*. Computational Methods for Large Systems. Wiley, 2011.
- [59] M. Caffarel. *Quantum Monte Carlo Methods in Chemistry*. Encyclopedia of Applied and Computational Mathematics. Springer, 2012.
- [60] M. Caffarel and P. Claverie. *J. Chem. Phys.*, 88 :1088, 1988.
- [61] M. Caffarel and P. Claverie. *J. Chem. Phys.*, 88 :1100, 1988.
- [62] R. Gilmore. *J. Math. Phys.*, 15 :2090, 1974.
- [63] S. Baroni and S. Moroni. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :4745, 1999.
- [64] J.H. Hetherington. *Phys. Rev. A*, 30 :2713, 1984.
- [65] M. Calandra Buonauro and S. Sorella. *Phys. Rev. B*, 57 :11446, 1998.
- [66] R. Assaraf, M. Caffarel, and A. Khelif. *Phys. Rev. E*, 61 :4566, 2000.
- [67] M.H. Kalos. *Phys. Rev.*, 128 :1791, 1962.
- [68] M.H. Kalos. *Nucl. Phys. A*, 126 :609, 1969.
- [69] M.H. Kalos, D. Levesque, and L. Verlet. *Phys. Rev. A*, 9 :2178, 1974.
- [70] P.A. Whitlock, D.M. Ceperley, G.V. Chester, and M.H. Kalos. *Phys. Rev. B*, 19 :5598, 1979.
- [71] D.M. Ceperley. *J. Comp. Phys.*, 51 :404, 1983.
- [72] T. Kato. *Comm. Pure Appl. Math.*, 10 :151, 1957.
- [73] E.A. Hylleraas. *Z. Physik*, 54 :347, 1929.

- [74] J. Mitroy, S. Bubin, W. Horiuchi, Y. Suzuki, L. Adamowicz, W. Cencek, K. Szalewicz, J. Komasa and. D. Blume, and K. Varga. *Rev. Mod. Phys.*, 85 :693, 2013.
- [75] S.F. Boys. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 310 :43, 1969.
- [76] S.F. Boys and N.C. Handy. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 309 :209, 1969.
- [77] P. Surjan. *Correlation and Localization*. World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry. Springer/Heidelberg, 1999.
- [78] W. Kutzelnigg. *Theor. Chim. Acta*, 68 :445, 1985.
- [79] W. Klopper and W. Kutzelnigg. *Chem. Phys. Lett.*, 134 :17, 1987.
- [80] W. Klopper and W. Kutzelnigg. *J. Phys. Chem.*, 94 :5625, 1990.
- [81] W. Klopper. *Chem. Phys. Lett.*, 186 :583, 1991.
- [82] T. Yanai and T. Shiozaki. *J. Chem. Phys.*, 136 :084107, 2012.
- [83] B. Braïda, J. Toulouse, M. Caffarel, and C. J. Umrigar. *J. Chem. Phys.*, 134 :0184108, 2011.
- [84] A. G. Anderson and W.A. Goddard III. *J. Chem. Phys.*, 132 :164110, 2010.
- [85] F. Fracchia, C. Filippi, and C. Amovilli. *J. Chem. Theory Comput.*, 8 :1943, 2012.
- [86] T. Bouabça, B. Braïda, and M. Caffarel. *J. Chem. Phys.*, 133 :044111, 2010.
- [87] M. Casula, C. Attaccalite, and S. Sorella. *J. Chem. Phys.*, 121 :7110, 2004.
- [88] R.P. Feynman. *Phys. Rev.*, 94 :262, 1954.
- [89] R.P. Feynman and M. Cohen. *Phys. Rev.*, 102 :1189, 1956.
- [90] M. Bajdich, L. Mitáš, G. Drobný, and L.K. Wagner. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :240402, 2006.
- [91] C.J. Umrigar, K.G. Wilson, and J.W. Wilkins. *Phys. Rev. Lett.*, 60 :1719, 1988.
- [92] C.J. Umrigar and C. Filippi. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :150201, 2005.
- [93] C.J. Umrigar, J. Toulouse, C. Filippi, S. Sorella, and R. G Hennig. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :110201, 2007.
- [94] K.E. Riley and J.B. Anderson. *Mol. Phys.*, 101 :3129, 2003.
- [95] M.P. Nightingale and Melik-Alaverdian. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :043401, 2001.
- [96] C. Filippi and S. Fahy. *J. Chem. Phys.*, 112 :3523, 2000.

- [97] Anthony Scemama, Michel Caffarel, Emmanuel Oseret, and William Jalby. Qmc=chem : A quantum monte carlo program for large-scale simulations in chemistry at the petascale level and beyond. In Michel Daydé, Osni Marques, and Kengo Nakajima, editors, *High Performance Computing for Computational Science - VECPAR 2012*, volume 7851 of *Lecture Notes in Computer Science*, pages 118–127. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [98] Anthony Scemama, Michel Caffarel, Emmanuel Oseret, and William Jalby. Quantum monte carlo for large chemical systems : Implementing efficient strategies for petascale platforms and beyond. *Journal of Computational Chemistry*, 34(11) :938–951, 2013.
- [99] Jack Sherman and Winifred J. Morrison. Adjustment of an inverse matrix corresponding to changes in the elements of a given column or a given row of the original matrix). *Ann. Math. Statist.*, 20(4) :620–624, 12 1949.
- [100] E.Buendia, F.J. Galvez, P. Maldonado, and A. Sarsa. *Chem. Phys. Lett.*, 559 :12, 2012.
- [101] Emmanuel Giner, Anthony Scemama, and Michel Caffarel. Fixed-Node Diffusion Monte Carlo potential energy curve of the fluorine molecule F2 using selected configuration interaction trial wavefunctions. *arXiv*, 1408.3672, August 2014.
- [102] Kerstin Andersson, Per A. Malmqvist, Bjoern O. Roos, Andrzej J. Sadlej, and Krzysztof Wolinski. Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function. *J. Phys. Chem.*, 94(14) :5483–5488, 1990.
- [103] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, and J. P. Malrieu. Introduction of n-electron valence states for multireference perturbation theory. *The Journal of Chemical Physics*, 114(23) :10252–10264, 2001.
- [104] J. P. Heully J. L., Malrieu and Zaitsevskii A. On the origin of size inconsistency of the second order state specific effective hamiltonian method. *The Journal of Chemical Physics*, 105(16) :6887–6891, 1996.
- [105] J. Goldstone. Derivation of the brueckner many-body theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 239(1217) :267–279, 1957.
- [106] Bloch C. *Nucl. Phys.*, 6, 1958.
- [107] Bloch C and Horowitz J. *Nucl. Phys.*, 8, 1958.
- [108] Ingvar Lindgren. The rayleigh-schrodinger perturbation and the linked-diagram theorem for a multi-configurational model space. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 7(18) :2441–2470, 1974.
- [109] Ph. Durand J.-P. Malrieu and J.-P. Daudey. *J. Phys. B*, 18, 1985.

- [110] Francesco Aquilante, Thomas B. Pedersen, Alfredo S. de Merás, and Henrik Koch. Fast noniterative orbital localization for large molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 125(17) :174101+, November 2006.
- [111] L. Brillouin. *Actual. Sci. Ind.*, 71, 1933.
- [112] L. Brillouin. *Actual. Sci. Ind.*, 159, 1934.
- [113] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1996.
- [114] Gozem S. M. Huntress I. Schapiro R. Lindh A. A. Granovsky C. Angeli and M. Olivucci. *Journal Of Chemical Theory And Computation*, 8 :4069–4080, 2012.
- [115] T. Daniel Crawford Kenny B. Lipkowitz, Donald B. Boyd and Henry F. Schaefer III. *An introduction to Coupled Cluster for computational chemists*, volume 14 of *Reviews in Computational Chemistry*. 1994.
- [116] Trygve Helgaker, Poul Jorgensen, and Jeppe Olsen. *Molecular electronic-structure theory*. Wiley, 2013.
- [117] Stephen Wilson and Ivan Hubac. *Brillouin-Wigner Methods for Many-Body Systems*. 1. 2009.
- [118] T. Koopmans. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*, 1 :104–113, 1934.
- [119] Simon A. Maurer, Daniel S. Lambrecht, Jörg Kussmann, and Christian Ochsenfeld. Efficient distance-including integral screening in linear-scaling möller-pleeset perturbation theory. *The Journal of Chemical Physics*, 138(1) :014101, 2013.
- [120] Daniel Neuhauser, Eran Rabani, and Roi Baer. Expeditious stochastic approach for mp2 energies in large electronic systems. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(1) :24–27, 2013.
- [121] S.P. McCarthy and Thakkar A.J. *J. Chem. Phys.*, 136 :054107, 2012.
- [122] Malrieu Jean-Paul and Angeli Celestino. The Møller–Plesset perturbation revisited : origin of high-order divergences. *Molecular Physics*, 111(9-11) :1092–1099, 2013.
- [123] J.P. Malrieu and F. Spiegelmann. Possible artifacts occurring in the calculation of intermolecular energies from delocalized pictures. *Theoretica chimica acta*, 52(1) :55–66, 1979.
- [124] K. A. Brueckner and C. A. Levinson. Approximate reduction of the many-body problem for strongly interacting particles to a problem of self-consistent fields. *Phys. Rev.*, 97 :1344–1352, Mar 1955.