

LABEL RFCT, M2

MÉTHODES DE CHIMIE THÉORIQUE

Université

de Strasbourg

Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

L'objectif de ce cours est de formaliser le calcul électronique en développant les méthodes traditionnellement utilisées en chimie quantique. Résoudre le problème à N corps constitue un exercice délicat reposant sur un certain nombre d'approximations. Il est essentiel de comprendre dès à présent que le niveau auquel sont effectuées ces approximations différencie fondamentalement les méthodes. A ce titre, deux grandes écoles se distinguent par la forme hamiltonienne utilisée pour résoudre le problème. Nous aborderons ces deux approches séparément en insistant plus spécifiquement sur le calcul *ab initio* des chimistes et les méthodes d'approximation couramment utilisées.

Avertissement : les lettres capitales seront réservées aux particules lourdes (*i.e.* les noyaux) alors que les minuscules seront réservées aux électrons.

Références bibliographiques utiles :

- A. Szabo and N.Ostlund *Modern Quantum Chemistry*, Dover.
- R. McWeeny *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press.

I. FONCTION D'ONDE À N ÉLECTRONS

L'objectif du calcul électronique est de déterminer la dynamique des électrons dans le champ créé par des noyaux que nous supposons fixes. Les problèmes associés au non respect de l'approximation de Born-Oppenheimer ne seront pas abordés. Ensuite, nous montrerons comment en partant de l'approximation de Hartree-Fock, il est possible de décrire cette dynamique et ainsi de rendre compte des effets de corrélation, traduisant la non-indépendance du mouvement des électrons.

A. Approximation de Born-Oppenheimer

En unités atomiques, le hamiltonien du système global {électrons, noyaux} s'écrit :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

En raison du rapport des masses de l'électron et du proton ($\approx 1/2000$), il paraît légitime de séparer la dynamique des noyaux de celle des électrons. Ainsi nous considérerons que les électrons se déplacent dans le champ des noyaux supposés fixes. L'énergie électronique calculée devient une fonction explicite des coordonnées nucléaires soit $E(\{R_A\})$. Les électrons adaptent leurs positions instantanément (on dit "adiabatiquement") à celles des noyaux.

Remarque : On peut s'interroger sur le cadre d'application d'une telle approximation. Supposons que l'on connaisse le spectre énergétique des états électroniques du système pour une position des noyaux donnée, soit E_0, E_1, E_2, \dots . Une condition suffisante pour que l'approximation soit valide est que E_0 reste "séparée" du reste du spectre par rapport aux quanta vibrationnels existants. C'est-à-dire $\|E_0 - E_1\| > \hbar\omega_{max}$. A présent nous supposerons systématiquement cette approximation vérifiée, en factorisant la fonction d'onde totale en un produit $\varphi(\{r_i, R_A\})\theta(\{R_A\})$.

B. Construction d'une fonction d'onde

1. Produit de Hartree

On notera r les variables d'espace et de manière compacte x les variables d'espace et de spin. Ainsi dans une description non relativiste, à toute fonction d'espace φ dépendant de r , on associe deux fonctions de x par simple produit tensoriel. Ces fonctions seront notées φ et $\bar{\varphi}$.

Définition : on appelle *orbitale* une fonction d'onde associée à une particule, solution du problème monoélectronique suivant :

$$\hat{h}\varphi = \epsilon\varphi$$

avec la condition essentielle de normalisation :

$$\int |\varphi(r)|^2 dr = 1$$

\hat{h} représente par exemple le hamiltonien gouvernant la dynamique de l'électron dans l'atome d'hydrogène.

Rappel : on utilisera le plus souvent la notation de Dirac pour écrire le produit scalaire sur l'espace des fonctions :

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int \varphi^*(r)\psi(r)dr$$

Pour décrire proprement l'électron de manière quantique, il nous faut introduire la variable de spin ω . On note traditionnellement $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$ les fonctions propres de $\{S^2, S_z\}$. Ces fonctions vérifient les conditions importantes d'*orthonormalité* :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\langle \beta | \alpha \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

Pour un système constitué de N électrons sans interaction, l'hamiltonien prend la forme suivante :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i)$$

où $\hat{h}(i)$ est l'opérateur décrivant la dynamique de l'électron i (terme cinétique et terme potentiel d'attraction des noyaux).

Remarque : cela revient à négliger les interactions électron-électron ou alors à construire un hamiltonien modèle qui incorpore ces interactions de manière effective (hamiltonien de Hückel par exemple). On parle alors de hamiltonien monoélectronique.

L'opérateur $\hat{h}(i)$ possède un ensemble de fonctions propres spin orbitales $\{\varphi_j\}$ associées aux valeurs propres $\{\epsilon_j\}$. Il est évident que cette base est commune à tous les opérateurs $\hat{h}(i)$ du fait de l'indiscernabilité des électrons. Les fonctions propres de \hat{H} s'expriment alors simplement sous la forme d'un produit, dit produit de Hartree :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2)\dots\varphi_k(x_N)$$

alors que l'énergie propre E associée à Ψ est simplement la somme $\epsilon_i + \epsilon_j + \dots + \epsilon_k$.

Analyse probabiliste : notion de corrélation. On vérifie aisément que la probabilité de trouver simultanément l'électron 1 dans l'élément de volume dx_1 , l'électron 2 dans l'élément de volume dx_2 , etc., est égale au produit des probabilités :

$$\begin{aligned} |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N = \\ |\varphi_i(x_1)|^2 dx_1 |\varphi_j(x_2)|^2 dx_2 \dots |\varphi_k(x_N)|^2 dx_N \end{aligned}$$

On dit en ce sens que le produit de Hartree est une fonction *non-corrélée*. Il est bien évident que cette propriété est insatisfaisante, les électrons interagissant deux à deux par le potentiel de Coulomb. La probabilité de trouver l'électron 1 dans un volume dx_1 est conditionnée par la distribution électronique donnée par les $N - 1$ électrons restant. On comprend cependant qu'il existe un certain niveau de corrélation entre électrons α et électrons β , deux électrons de même spin ne pouvant occuper la même spin-orbitale (principe de Pauli). Même si l'ensemble des électrons α constitue un ensemble discernable de celui des électrons β , un deuxième problème essentiel présenté par le produit de Hartree est lié à l'indiscernabilité des électrons. En effet, cette structure produit lie l'électron 1 à l'orbitale φ_i , l'électron 2 à l'orbitale φ_j, \dots , et de fait distingue les électrons dans un même sous-ensemble α ou β .

2. Déterminant de Slater

Considérons un système à deux électrons. Il est possible de construire deux produits de Hartree sur la base des spin-orbitales φ_i et φ_j :

$$\Psi_1(x_1, x_2) = \varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2)$$

$$\Psi_2(x_1, x_2) = \varphi_j(x_1)\varphi_i(x_2)$$

En formant la combinaison linéaire normée (coefficient $1/\sqrt{2}$)

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, x_2) &= 1/\sqrt{2}\{\Psi_1(x_1, x_2) - \Psi_2(x_1, x_2)\} \\ &= 1/\sqrt{2}\{\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) - \varphi_j(x_1)\varphi_i(x_2)\} \end{aligned}$$

l'indiscernabilité des électrons est rétablie et la fonction présente un caractère antisymétrique par l'échange des coordonnées x_1 et x_2 . Vu la structure déterminantale, on parle de *déterminant de Slater* normé :

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_i(x_1) & \varphi_j(x_1) \\ \varphi_i(x_2) & \varphi_j(x_2) \end{vmatrix}$$

Remarque : Il est possible d'échanger les indices des spin-orbitales, le signe de la fonction étant alors changé. D'autre part, la fonction d'onde est identiquement nulle sitôt que les deux électrons occupent la même spin-orbitale, $i = j$. Le principe de Pauli apparaît ainsi comme une conséquence de la structure antisymétrique de la fonction d'onde. On généralise alors à tout système à N électrons :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_i(x_1) & \varphi_j(x_1) & \cdots & \varphi_k(x_1) \\ \varphi_i(x_2) & \varphi_j(x_2) & \cdots & \varphi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_i(x_N) & \varphi_j(x_N) & \cdots & \varphi_k(x_N) \end{vmatrix}$$

Le principe d'antisymétrie est alors vérifié puisque l'échange de deux colonnes dans un déterminant en modifie le signe. On note traditionnellement un déterminant de Slater par sa partie diagonale, soit $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\varphi_i \varphi_j \dots \varphi_k\rangle$. Signalons à nouveau que le produit de Slater introduit la corrélation entre les électrons de même spin. On parle de *corrélation d'échange*, $|\Psi|^2$ restant invariante par échange des coordonnées. En terme probabiliste, cette corrélation d'échange peut être évaluée directement. Revenons au système à deux électrons, $\Psi(x_1, x_2) = |\varphi_1 \varphi_2\rangle$. Deux cas se présentent :

- les deux électrons portent le même spin. En développant $P(x_1, x_2) = |\Psi|^2$, on montre que $P(r_1, r_1) = 0$: deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même région de l'espace. On parle du trou de Fermi dont l'origine est essentiellement quantique.
- les deux électrons portent des spins différents. Dans ce cas $P(r_1, r_1) \neq 0$! Les dynamiques des deux électrons ne sont alors pas corrélées.

Remarque : on peut vérifier que si $\varphi_1 = \varphi_2$ alors $P(r_1, r_2) = |\varphi_1(r_1)|^2 |\varphi_1(r_2)|^2$, ce qui traduit l'absence de corrélation (la probabilité $P(r_1, r_2)$ s'écrit comme le simple produit des probabilités).

Utilisant ce type de fonction, on peut résoudre le problème électronique. C'est la méthode Hartree-Fock, application directe du principe variationnel sur une fonction N -électronique représentée par un unique déterminant de Slater.

3. Description de la fonction d'onde exacte

L'approximation ainsi réalisée porte le nom d'approximation orbitale. En effet, nous sommes revenus à une description monoélectronique en écrivant la fonction d'onde à N électrons comme un produit judicieux d'orbitales (fonctions dépendant d'un seul électron). La manière traditionnelle de traiter un problème électronique consiste à se donner une base de représentation (exemple : la base des orbitales atomiques de valence impliquées). La partie spatiale des spin-orbitales est alors développée sur cette base. Supposons que nous disposions d'une base complète $\{\chi_i\}$ permettant de développer toute fonction monoélectronique. Pour un système à deux électrons, écrivons la fonction recherchée sous la forme

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_i a_i(x_2) \chi_i(x_1)$$

Comme a_i est elle-même une fonction monoélectronique, nous pouvons écrire :

$$a_i(x_2) = \sum_j b_{ij} \chi_j(x_2)$$

Finalement en imposant un caractère antisymétrique à Φ , on montre aisément que $b_{ij} = -b_{ji}$, et $b_{ii} = 0$ et

$$\begin{aligned} \Phi(x_1, x_2) &= \sum_i \sum_{i < j} b_{ij} [\chi_i(x_1) \chi_j(x_2) - \chi_j(x_1) \chi_i(x_2)] \\ &= \sum_{i < j} \sqrt{2} b_{ij} |\chi_i \chi_j\rangle \end{aligned}$$

Ce résultat important est généralisable. Ainsi toute fonction N électronique peut être exactement décomposée en une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Si $|\Phi_0\rangle$ désigne le déterminant Hartree-Fock, alors l'état fondamental peut s'écrire exactement sous la forme :

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a < b, r < s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots$$

où Ψ_a^r , Ψ_{ab}^{rs} ... représentent les déterminants successifs construits à partir du déterminant Ψ_0 . On parle des déterminants *mono*, *di*,... *excités* par référence à une expérience de spectroscopie optique dans laquelle un (ou plusieurs) électron est envoyé de l'orbitale occupée φ_a vers l'orbitale vacante φ_r (voir Figure1).

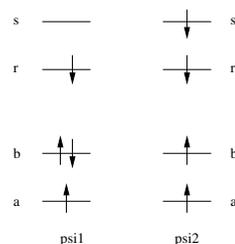


FIG. 1: Déterminants excités successifs.

Remarque importante : nous adopterons la convention suivante. Les indices a, b, c, d, \dots seront réservés aux orbitales occupées, r, s, t, u, \dots aux orbitales vacantes et i, j, k, l aux orbitales dont la nature (occupée ou vacante) n'est pas spécifiée. D'autre part, toutes ces orbitales seront notées indifféremment i, j, \dots ou $\varphi_i, \varphi_j, \dots$

Par conséquent, le calcul de structure électronique peut se décomposer en deux étapes essentielles :

- calcul d'une fonction non corrélée Ψ_0 , dite fonction *d'ordre zéro*,
- évaluation des coefficients c_a^r , c_{ab}^{rs} , ... traduisant le développement de la fonction sur la base complète constituée des déterminants excités successifs.

Il est évident que la forme de Ψ_0 est déterminante. En effet, si les différents coefficients du développement sont déterminés par une approche perturbative, cette dernière convergera d'autant mieux que le maximum des effets physiques est contenu dans la fonction de référence Ψ_0 .

4. Digression : règles de Slater

Ces règles de calculs entre déterminants sont fréquemment utilisées en chimie quantique. Nous donnerons les résultats dans le cas d'une base d'orbitales **orthonormées**. Soit \mathcal{O}_1 et \mathcal{O}_2 des opérateurs respectivement monoélectronique et bi-électronique. Il s'agit des deux grandes classes d'opérateurs que nous manipulerons.

Notations importantes : chimistes et physiciens utilisent des notations différentes pour les intégrales biélectroniques ! Les premiers préfèrent manipuler des densités de charges et notent (ii, jj) l'intégrale coulombienne $\int i^*(1)j^*(2)\frac{1}{r_{12}}i(1)j(2)$, en remarquant qu'elle représente l'interaction entre les densités électroniques $i^*(1)i(1)$ avec la densité $j^*(2)j(2)$. Les physiciens réservent la notation $\langle ij|ij\rangle$ pour cette même intégrale. Nous noterons $\langle ij||ij\rangle$ la différence entre l'intégrale *coulombienne* (ii, jj) et l'intégrale *d'échange* (ij, ji) . Ces deux derniers termes seront précisés plus tard. Pour un système constitué de N électrons, nous pouvons écrire concrètement :

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad \text{et} \quad \mathcal{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1}$$

Notons $|O\rangle = |...ijk\dots\rangle$ un déterminant construit sur une base orthonormée et définissons $|S\rangle = |...pjkd\dots\rangle$, $|D\rangle = |...pqk\dots\rangle$ et $|T\rangle = |...pqr\dots\rangle$ les déterminants qui diffèrent respectivement de $|O\rangle$ par une (S), deux (D) et trois (T) orbitales. On montre alors les règles suivantes :

$$\begin{aligned} \langle O|\mathcal{O}_1|O\rangle &= \sum_{n=1}^N \langle n|h|n\rangle \\ \langle O|\mathcal{O}_1|S\rangle &= \langle i|h|p\rangle \\ \langle O|\mathcal{O}_1|D\rangle &= 0 \\ \langle O|\mathcal{O}_2|O\rangle &= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N [(nn, mm) - (nm, mn)] = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle nm||nm\rangle \\ \langle O|\mathcal{O}_2|S\rangle &= \sum_{n=1}^N [(ip, nn) - (in, np)] = \sum_{n=1}^N \langle in||pn\rangle \\ \langle O|\mathcal{O}_2|D\rangle &= \langle ij||pq\rangle \\ \langle O|\mathcal{O}_2|T\rangle &= 0 \end{aligned}$$

II. APPROXIMATION HARTREE-FOCK

L'idée sous-jacente de Hartree est de considérer que le mouvement de chaque électron est indépendant et peut être réduit à la dynamique d'une particule de charge e dans le champ des noyaux et celui généré par la distribution moyenne des $N - 1$ autres électrons.

A. Principe variationnel

Partant d'une fonction d'essai $\tilde{\Phi}$ normée ($\langle \tilde{\Phi}|\tilde{\Phi}\rangle = 1$), l'énergie, fonctionnelle de $\tilde{\Phi}$, est donnée par $E[\tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi}|\mathcal{H}|\tilde{\Phi}\rangle$ (On parle de variation fonctionnelle puisque l'énergie dépend d'une fonction). Le principe variationnel peut s'exprimer

ainsi : modifiant $\tilde{\Phi}$ en $\tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi}$, l'énergie reste stationnaire, c'est-à-dire $\delta E = 0$. On dit aussi que l'énergie est *stationnaire* par rapport à toute variation infinitésimale de la fonction d'onde. Ecrivons $\tilde{\Phi}$ sur une base finie de déterminants de Slater (cf. paragraphe précédent) :

$$\tilde{\Phi} = \sum_i^M c_i |\Psi_i\rangle$$

Signalons qu'en tronquant ainsi la base, nous introduisons une approximation. L'objectif est de minimiser, sous la contrainte de normalisation $\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle - 1 = 0$, l'énergie fonctionnelle de $\tilde{\Phi}$. La contrainte rend les variations des coefficients c_i non indépendantes. Une manière élégante de résoudre le problème consiste à introduire les multiplicateurs de Lagrange. La contrainte étant unique, un seul multiplicateur de Lagrange que nous noterons E est nécessaire. Du coup, le problème revient à minimiser le lagrangien suivant :

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle - E \left(\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle - 1 \right) \\ &= \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle - E \left(\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - 1 \right) \end{aligned}$$

Le caractère stationnaire de \mathcal{L} s'écrit :

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L} &= \sum_{ij} \delta c_i^* c_j \langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle - E \sum_{ij} \delta c_i^* c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \\ &+ \sum_{ij} c_i^* \delta c_j \langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle - E \sum_{ij} c_i^* \delta c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0 \end{aligned}$$

que l'on peut réécrire sous la forme :

$$\sum_i \delta c_i^* \left[\sum_j H_{ij} c_j - E \sum_i S_{ij} c_j \right] = 0$$

où S_{ij} désigne la matrice des recouvrements. Comme les variations δc_i^* sont indépendantes, nécessairement

$$\sum_j H_{ij} c_j = E \sum_j S_{ij} c_j$$

que l'on peut aussi écrire matriciellement sous la forme :

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{Sc}$$

Remarque : Si l'on travaille en base orthogonale, i.e. $\mathbf{S} = \mathbf{1}$, le problème revient à diagonaliser la matrice \mathbf{H} qui s'identifie alors à la représentation de l'opérateur hamiltonien dans la base considérée.

B. Dérivation des équations Hartree-Fock : champ moyen

1. Equations Hartree-Fock

Nous allons suivre la même démarche en partant d'une fonction d'onde représentée par un seul déterminant $|\Psi_0\rangle = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_a \varphi_b \dots \varphi_N\rangle$. L'objectif est de minimiser l'énergie associée à cette fonction E_0 sous les contraintes d'orthogonalité des spin-orbitales

$$\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \delta_{ab} \quad a, b = 1, N$$

Il nous faut par conséquent introduire N^2 multiplicateurs de Lagrange ϵ_{ab} . Rappelons que les indices a et b signalent des spin-orbitales occupées. Cependant, les opérateurs hermitiques que nous considérons possèdent *a priori* un spectre infini (mais discret) de valeurs propres et de vecteurs propres associés. Le lagrangien \mathcal{L} prend la forme suivante :

$$\mathcal{L} [\{\varphi_a\}] = E_0 - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} (\langle a|b\rangle - \delta_{ab})$$

où E_0 représente la valeur de l'opérateur hamiltonien dans l'état $|\Psi_0\rangle$

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left[\langle ab | \frac{1}{r} | ab \rangle - \langle ab | \frac{1}{r} | ba \rangle \right] \end{aligned}$$

Par conséquent, on peut écrire

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle$$

Remarque : l'énergie totale du système s'exprime en fonction des contributions $\langle ab | \frac{1}{r} | ab \rangle$ et $\langle ab | \frac{1}{r} | ba \rangle$. La seconde (terme d'échange) s'annule sitôt que les spin-orbitales a et b sont associées à des fonctions de spins différentes. Rappelons cependant que les interactions interélectrons sont indépendantes du spin !

En effectuant une variation infinitésimale $\varphi_a \rightarrow \varphi_a + \delta\varphi_a$, il nous faut traduire la stationnarité de \mathcal{L} , c'est-à-dire $\delta\mathcal{L} = 0$. Comme \mathcal{L} est réel, on peut montrer sans difficulté que $\epsilon_{ab} = \epsilon_{ba}^*$. En réorganisant les termes, les variations infinitésimales de \mathcal{L} s'écrivent :

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} &= \sum_{a=1}^N \langle \delta\varphi_a | h | \varphi_a \rangle \\ &+ \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\delta\varphi_a \varphi_a, \varphi_b \varphi_b) - (\delta\varphi_a \varphi_b, \varphi_b \varphi_a) \\ &- \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \langle \delta\varphi_a | \varphi_b \rangle \\ &+ \text{complexe conjugué} \end{aligned}$$

Introduisons alors les opérateurs *coulombien* et *d'échange*. Signalons dès à présent que ces opérateurs sont des opérateurs monoélectroniques, n'agissant que sur les coordonnées d'un seul électron. L'opérateur de coulomb \mathcal{J}_b représente le potentiel moyen généré par l'électron d'une orbitale φ_b :

$$\mathcal{J}_b(x_1) = \int dx_2 |\varphi_b(x_2)|^2 r_{12}^{-1}$$

L'opérateur \mathcal{J}_b est dit *local* au sens où son action sur une fonction φ_a ne dépend que de la valeur de cette fonction au point considéré :

$$\mathcal{J}_b(x_1) \varphi_a(x_1) = \left[\int dx_2 |\varphi_b(x_2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \varphi_a(x_1)$$

L'opérateur d'échange *non local* \mathcal{K}_b est quant à lui défini par son action sur une orbitale φ_b :

$$\mathcal{K}_b(x_1) \varphi_a(x_1) = \left[\int dx_2 \varphi_b^*(x_2) \varphi_a(x_2) r_{12}^{-1} \right] \varphi_b(x_1)$$

Muni de ces définitions, on vérifie sans difficulté les relations importantes suivantes :

$$\langle \varphi_a | \mathcal{J}_b | \varphi_a \rangle = (\varphi_a \varphi_a, \varphi_b \varphi_b)$$

$$\langle \varphi_a | \mathcal{K}_b | \varphi_a \rangle = (\varphi_a \varphi_b, \varphi_b \varphi_a)$$

La stationnarité de \mathcal{L} (i.e. $\delta\mathcal{L} = 0$) peut s'écrire en terme d'opérateurs à un électron sous la forme suivante :

$$\sum_a \int dx_1 \delta\varphi_a^*(x_1) \left[\left(h(x_1) + \sum_b \mathcal{J}_b(x_1) - \mathcal{K}_b(x_1) \right) \varphi_a(x_1) - \sum_b \epsilon_{ba} \varphi_b(x_1) \right] + cc = 0$$

Les variations $\delta\varphi_a$ de φ_a étant quelconques, nous pouvons écrire :

$$\left[h(x_1) + \sum_b \mathcal{J}_b(x_1) - \mathcal{K}_b(x_1) \right] \varphi_a(x_1) = \sum_b \epsilon_{ba} \varphi_b(x_1) \quad a = 1, \dots, N$$

ou encore de manière plus compacte :

$$f|\varphi_a\rangle = \sum_b \epsilon_{ba}|\varphi_b\rangle$$

en définissant l'opérateur de Fock *monoélectronique* $f(x_1) = h(x_1) + \sum_b \mathcal{J}_b(x_1) - \mathcal{K}_b(x_1)$.

Par une transformation unitaire ($U^\dagger = U^{-1}$), on montre aisément que la fonction d'onde N -électronique est inchangée à un facteur de phase près (ce facteur est exactement $\det(U)$).

Remarque : une transformation unitaire permet de passer d'une base orthonormée à une autre. Il paraît bien naturel qu'une observable telle que l'énergie *totale* ne soit pas modifiée. Cependant, les énergies des orbitales, elles, peuvent être modifiées. Le choix d'un jeu d'orbitales particulier présente donc un certain degré arbitraire. Certaines approches prennent par exemple avantage de la localisation des orbitales.

Comme ϵ_{ba} est symétrique, choisissons une transformation unitaire qui diagonalise cette matrice. On montre que l'opérateur de Fock est laissé invariant. Les équations Hartree-Fock prennent finalement la forme suivante :

$$f|\varphi_a\rangle = \epsilon_a|\varphi_a\rangle$$

Le problème initial de résolution d'une équation intégral-différentielle a été transformé en un problème aux valeurs propres. Remarquons aussi que l'opérateur de Fock dont nous cherchons les valeurs propres est défini par les vecteurs propres associés à ces mêmes valeurs propres !

Signalons qu'une fois le problème Hartree-Fock résolu, l'opérateur de Fock construit directement sur les spin-orbitales occupées φ_a est parfaitement défini et possède un nombre infini (mais discret) de vecteurs propres :

$$f|\varphi_i\rangle = \epsilon_i|\varphi_i\rangle \quad i = 1, \dots, \infty$$

A chaque vecteur propre φ_i est associée une énergie propre ϵ_i dont nous donnerons une interprétation plus loin. Les N valeurs propres et vecteurs propres les plus bas définissent l'état fondamental.

2. Notion de champ moyen

Revenons sur les termes coulombien et d'échange. Alors que l'action du terme de coulomb est directement compréhensible à partir de l'électrostatique classique, le terme d'échange est plus délicat à appréhender. Réécrivons ce

terme sous la forme suivante :

$$\left[\frac{\sum_a \int dx_2 \varphi_i^*(x_1) \varphi_a(x_1) r_{12}^{-1} \varphi_a^*(x_2) \varphi_i(x_2)}{\varphi_i^*(x_1) \varphi_i(x_1)} \right] \varphi_a(x_1)$$

où comme indiqué précédemment φ_a est une orbitale occupée et φ_i est occupée ou virtuelle. Le terme entre crochets représente formellement l'énergie potentielle au point x_1 générée par la densité de charges :

$$\frac{\sum_a \varphi_i^*(x_1) \varphi_a(x_1) \varphi_a^*(x_2) \varphi_i(x_2)}{\varphi_i^*(x_1) \varphi_i(x_1)}$$

En intégrant cette densité de charge sur la variable x_2 , tous les termes sauf celui correspondant à $i = a$ s'annulent par suite de l'orthogonalité des orbitales. Si φ_i est une orbitale occupée, un tel terme apparaît dans la somme et le résultat de l'intégration donne exactement 1. Ce terme constitue donc une correction au terme de répulsion coulombienne. Ainsi l'électron de l'orbitale *occupée* φ_i interagit bien avec $N - 1$ électrons. Autrement dit, un électron n'interagit pas électrostatiquement avec lui-même.

Finalement, dans l'approche Hartree-Fock, la dynamique d'un électron est réglée par les interactions coulombiennes avec les différents noyaux et le *champ moyen* généré par les $N - 1$ autres électrons. Le terme d'interaction bi-électronique $1/r$ est remplacé par un potentiel moyen monoélectronique dit potentiel de Hartree-Fock noté v_{HF}

$$v_{HF}(x_1) = \sum_b \mathcal{J}_b(x_1) - \mathcal{K}_b(x_1)$$

et dont les éléments de matrice s'écrivent :

$$\langle i | v_{HF} | j \rangle = \sum_b \langle i | \mathcal{J}_b | j \rangle - \langle i | \mathcal{K}_b | j \rangle = \sum_b \langle ij | bb \rangle - \langle ib | bj \rangle = \sum_b \langle ib || jb \rangle$$

Dans une approche perturbative, l'idée consiste donc à écrire l'hamiltonien exact sous la forme suivante :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{V}}$$

où $\hat{\mathcal{H}}_0$ désigne l'hamiltonien de Hartree-Fock

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i) = \sum_{i=1}^N \left[\hat{h}(i) + v_{HF}(i) \right]$$

et $\hat{\mathcal{V}}$ un terme perturbatif à H_0

$$\hat{\mathcal{V}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N v_{HF}(i)$$

Muni de ces remarques, nous pouvons conclure que l'approche Hartree-Fock ne consiste pas simplement à négliger le terme $1/r$ dans le hamiltonien exact, mais bien à traiter l'influence moyenne de celui-ci. Nous verrons dans la suite l'importance des effets de fluctuations autour de ce traitement de *champ moyen*.

C. Théorèmes

1. Interprétation des valeurs propres

Par définition de l'opérateur de Fock, les énergies ϵ_i s'écrivent :

$$\epsilon_i = \langle \varphi_i | f | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i | h + \sum_b (\mathcal{J}_b - \mathcal{K}_b) | \varphi_i \rangle$$

$$= \langle i|h|i \rangle + \sum_b \langle ib||ib \rangle$$

Rappelons que $\langle ij||ji \rangle = (ii, jj) - (ij, ji) = \langle i|\mathcal{J}_j|i \rangle - \langle i|\mathcal{K}_j|i \rangle$. Par conséquent, on vérifie sans difficulté que $\langle ii||ii \rangle = 0$. Distinguons les deux situation suivantes :

- l'orbitale i est occupée (i.e. $i = a$). Dans ce cas, utilisant la remarque précédente, nous pouvons écrire

$$\epsilon_a = \langle a|h|a \rangle + \sum_b \langle ab||ab \rangle = \langle a|h|a \rangle + \sum_{b \neq a} (aa, bb) - (ab, ba)$$

L'énergie ϵ_a représente donc la somme des contributions cinétique et d'attraction nucléaire ($\langle a|h|a \rangle$) ainsi que les interactions coulombienne et d'échange avec les $N - 1$ autres électrons.

- l'orbitale i est vacante (i.e. $i = r$). L'énergie orbitalaire s'écrit alors :

$$\epsilon_r = \langle r|h|r \rangle + \sum_b (rr, bb) - (rb, br)$$

Remarque : la somme est ici effectuée sur toutes les orbitales occupées ! Cette énergie représente donc l'énergie d'un électron placé dans le système à N électrons et dont le mouvement est réglé par l'interaction avec ces N électrons.

2. Energie Hartree-Fock

La dérivation des équations Hartree-Fock passe par l'expression de l'énergie Hartree-Fock E_{HF} d'un déterminant. L'objectif à présent est de relier E_{HF} aux valeurs propres ϵ_a des orbitales occupées. Une idée naïve consiste à sommer ces énergies et à comparer cette somme à $E_{HF} = \sum_a \langle a|h|a \rangle + 1/2 \sum_a \sum_b (aa, bb) - (ab, ba)$:

$$\sum_a \epsilon_a = \sum_a \langle a|h|a \rangle + \sum_a \sum_b (aa, bb) - (ab, ba)$$

Ces deux énergies diffèrent pour une raison simple. En sommant les énergies propres de l'opérateur de Fock, les contributions des interactions coulombienne et d'échange de chaque paire (a, b) sont comptabilisées deux fois.

Remarque importante : On montre sans difficulté que le déterminant de Slater $\Phi_0 = |\varphi_a \varphi_b \dots \varphi_N|$ est une fonction propre du hamiltonien de Hartree-Fock \hat{H}_0 associée à la valeur propre $E^{(0)} = \sum_a \epsilon_a$. La théorie des perturbations nous dit que la correction à l'énergie à l'ordre un $E^{(1)}$ est donnée par la valeur moyenne de la perturbation dans l'état considéré, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0 | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N v_{HF}(i) | \Psi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab||ab \rangle - \sum_a \langle a|v_{HF}|a \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab||ab \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{ab} [(aa, bb) - (ab, ba)] \end{aligned}$$

Par conséquent, l'énergie Hartree-Fock, somme du terme d'ordre zéro et du terme d'ordre un dans ce traitement perturbatif s'écrit :

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{ab} [(aa, bb) - (ab, ba)]$$

$$E_{HF} = \sum_a \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} [(aa, bb) - (ab, ba)]$$

Nous retrouvons bien évidemment l'expression donnée plus haut, tout en soulignant à nouveau le rôle joué par l'opérateur de Fock dans cette approche de *champ moyen*.

Pour un système à couche fermée, le nombre d'électrons α est identique au nombre d'électrons β , $|\Psi_0\rangle = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \cdots \varphi_a \bar{\varphi}_a \cdots \varphi_{N/2} \bar{\varphi}_{N/2}|$. Par conséquent, les sommations sur les spin-orbitales peuvent être découpées en deux sommes identiques sur les parties α et β . Du coup l'énergie Hartree-Fock pour un système à couche fermée prend la forme suivante :

$$E_{HF} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \langle a|h|a \rangle + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} [2(aa, bb) - (ab, ba)] \quad (1)$$

3. Théorème de Koopmans

Ce théorème découle directement de l'analyse des valeurs propres développées précédemment. Partons d'une fonction Hartree-Fock à N électrons ${}^N\Psi_0$ et retirons un électron de l'orbitale φ_c pour générer une fonction à $N - 1$ électrons ${}^{N-1}\Psi_0 = |\varphi_a \varphi_b \cdots \varphi_{c-1} \varphi_{c+1} \cdots \varphi_N\rangle$. Le potentiel d'ionisation (PI) correspondant à l'énergie à fournir pour retirer un électron est alors naturellement défini par

$$PI = {}^{N-1}E_c - {}^N E_0$$

On montre alors que :

$$PI = {}^{N-1}E_c - {}^N E_0 = -\epsilon_c$$

On montre de la même manière que l'affinité électronique (Ae) définie comme la différence d'énergie entre le système à N électrons et celui à $N + 1$ est égale à l'opposé de l'énergie de l'orbitale virtuelle r

$$Ae = {}^N E_0 - {}^{N+1}E_r = -\epsilon_r$$

Dans cette approche, les orbitales canoniques du système à N électrons sont gelées. Les phénomènes de relaxation électronique dans les systèmes à $N \pm 1$ sont complètement négligés. Il en résulte que les énergies ${}^{N-1}E_c$ et ${}^{N+1}E_r$ sont artificiellement surestimées (le principe variationnel n'est plus vérifié). Par conséquent, les valeurs de PI et $|Ae|$ ainsi calculées sont surestimées.

4. Théorème de Brillouin

Ce théorème très important peut s'énoncer ainsi : les déterminants mono-excités Ψ_a^r n'interagissent pas directement avec le déterminant Hartree-Fock Ψ_0 . Autrement dit :

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_a^r \rangle = 0$$

Ce théorème se démontre aisément en utilisant les règles de Slater de calcul d'éléments de matrice entre déterminant (voir plus haut). Remarquons aussi que la construction de $|\Psi_a^r\rangle$ peut être vue comme une perturbation au premier ordre de Ψ_0 . L'énergie Hartree-Fock étant stationnaire, on comprend qu'il ne peut y avoir de "contamination" directe de Ψ_0 . Cependant, la fonction d'onde exacte qui se décompose *a priori* sur l'ensemble de déterminants mono, di,...excités contient des composantes sur les monoexcitations $|\Psi_a^r\rangle$.

D. Contenu physique de la fonction d'onde Hartree-Fock

Regardons de près le problème de la molécule de di-hydrogène dans une base dite *minimale* où chaque atome est décrit par une orbitale de type $1s$, notées $|a\rangle$ et $|b\rangle$. La résolution du problème passe par la construction des orbitales de symétrie g et u , $2^{-1/2}(|a\rangle + |b\rangle)$ et $2^{-1/2}(|a\rangle - |b\rangle)$. La fonction Hartree-Fock s'écrit alors simplement $|\Psi_{HF}\rangle = |g\bar{g}\rangle$. En développant ce déterminant, nous pouvons écrire de manière équivalente :

$$\begin{aligned} \Psi_{HF} &= 1/2 (|a\bar{a}\rangle + |a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle) \\ &= 2^{-1/2} (\Psi_{covalent} + \Psi_{ionique}) \end{aligned}$$

où $\Psi_{covalente}$ et $\Psi_{ionique}$ représentent les parties covalente (i.e. un électron par site) et ionique (i.e. deux électrons sur un même site) de la fonction d'onde Hartree-Fock. Il vient de cette décomposition que l'énergie Hartree-Fock correspond exactement à la moyenne entre l'énergie covalente et l'énergie ionique. Lors de la dissociation, le rapport de ces contributions n'évoluant pas, on constate que le poids des formes ioniques dans la fonction reste inchangé. Ceci contredit l'idée qu'à une distance infinie, le système doit être représenté comme une superposition d'états représentés par une occupation égale à 1 de chacune des deux orbitales, c'est-à-dire pour l'état singulet ${}^1\Psi_{HF} = 2^{-1/2}(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle)$. Du coup, l'énergie de dissociation est très largement surévaluée par un traitement Hartree-Fock.

Remarque: Cet état singulet et l'état triplet ${}^3\Psi_{HF} = 2^{-1/2}(|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle)$ sont alors dégénérés.

On comprend par conséquent qu'une manière d'améliorer l'évaluation de l'énergie de dissociation serait de combiner ces deux états de symétrie de spin différente. Signalons que l'état ainsi construit ne serait alors plus un état propre de l'opérateur \hat{S}^2 , et par conséquent pas un état physique du système.

E. Equations de Roothaan- Autocohérence

Ces équations correspondent à la mise en oeuvre pratique du formalisme Hartree-Fock. Traditionnellement, le nombre total d'électrons est donné par les électrons de valence des différents atomes impliqués dans la molécule. Chaque atome est habillé d'un certain nombre d'orbitales, et l'on peut par exemple se limiter aux orbitales de valence.

Ainsi, un atome de carbone est traditionnellement représenté par 4 orbitales atomiques, une orbitale $2s$ et trois orbitales $2p$. Nous ne développerons pas davantage la description mathématique des orbitales atomiques utilisées dans la description des orbitales moléculaires et en particulier des orbitales canoniques. En pratique, on introduit par conséquent une base d'orbitales atomiques $\{\xi_\mu\}_{\mu=1,K}$. Les orbitales moléculaires se décomposent naturellement sur cette base :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \xi_\mu$$

Remarque : On dit souvent que la méthode des *Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques (CLOA)* est une approximation. En fait, si la base des $\{\xi_\mu\}$ est complète, le développement est exact. C'est la troncature de la base qui constitue l'approximation.

Le problème est donc déplacé vers le calcul des coefficients des développements $c_{\mu i}$. En reprenant les équations de Hartree-Fock et le développement des orbitales moléculaires sur la base des orbitales atomiques, il vient

$$f(x_1) \sum_{\nu} c_{\nu i} \xi_\nu(x_1) = \epsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} \xi_\nu(x_1)$$

Par projection sur ξ_μ , cette équation s'écrit :

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} F_{\mu\nu} = \epsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} S_{\mu\nu}$$

où $F_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ représentent les matrices de Fock et de recouvrement dans la base des orbitales atomiques. Les équations de Roothaan peuvent finalement s'écrire de manière compacte sous la forme suivante :

$$FC = SC\epsilon$$

où toutes les matrices sont des matrices carrées $K \times K$. Rappelons que l'opérateur de Fock est une fonctionnelle des valeurs propres et que par conséquent le problème doit être résolu de manière itérative. Une difficulté associée à la résolution de ce problème aux valeurs propres réside dans la non-orthogonalité des orbitales atomiques. En effet, le problème ne se réduit à la *simple* diagonalisation de l'opérateur de Fock que si $S = I$. Une manière élégante de résoudre ce problème de non-orthogonalité est d'introduire l'orthogonalisation de Löwdin. Comme S est hermitique, S est diagonalisable par une transformation unitaire U . On peut donc écrire

$$U^\dagger S U = s$$

où s est une matrice diagonale dont les éléments sont tous positifs. En effet on peut montrer que la matrice des recouvrements S est définie positive. Désignons alors par $S^{-1/2}$ le changement de base associé à la matrice

$$S^{-1/2} = U s^{-1/2} U^\dagger$$

On parle d'orthogonalisation symétrique. En insérant la relation $S^{-1/2} S^{1/2} = 1$ dans les équations de Roothaan, il vient :

$$F S^{-1/2} S^{1/2} C = S S^{-1/2} S^{1/2} C \epsilon$$

En notant $C' = S^{1/2} C$, l'équation précédente devient :

$$F S^{-1/2} C' = S S^{-1/2} C' = S^{1/2} C' \epsilon$$

En notant $F' = S^{-1/2}FS^{-1/2}$, le problème revient alors à la diagonalisation de l'opérateur F' , $F'C' = C'\epsilon$. Rappelons que la procédure est dite auto-cohérente puisque F' est défini par ses vecteurs propres associés aux valeurs propres occupées. Nous n'entrerons pas plus dans les détails techniques de ce type d'approche itérative, aujourd'hui parfaitement contrôlée dans les procédures informatiques.

III. CALCUL DE CORRÉLATION : MÉTHODES POST HARTREE-FOCK

A. Notion de corrélation

Nous avons mentionné plus haut que l'approximation Hartree-Fock, basée sur une description monodéterminantale de la fonction d'onde n'inclut pas de corrélation entre les mouvements des électrons de spin différent. Chaque électron se déplace dans le champ généré par les noyaux supposés fixes (approximation de Born-Oppenheimer) et dans le champ moyen créé par les $N - 1$ autres électrons. Ainsi, on définit l'énergie de corrélation par la différence entre l'énergie exacte et l'énergie Hartree-Fock :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF}$$

La corrélation incorpore par conséquent tous les effets d'interaction interélectronique qui ne sont pas inclus au niveau Hartree-Fock. Dans la partition du hamiltonien proposée précédemment, il est possible de traiter cette contribution à l'énergie exacte à l'aide de la théorie des perturbations. Différentes techniques ont été développées pour répondre à certains problèmes liés à ce type de traitement. Une autre stratégie consiste à considérer les déterminants excités successifs (mono-excités, di-excités...) et à résoudre le problème variationnellement sur les coefficients du développement. Dans un cas comme dans l'autre, l'effort numérique est en général important, soit pour des problèmes liés à la convergence lente d'une série de perturbation, soit par la présence d'un nombre important de déterminants dans l'espace configurationnel. Nous nous limiterons à un système à couche fermée (nombre pair d'électrons) pour lequel une représentation de la fonction d'onde au premier ordre est donnée par un unique déterminant Hartree-Fock.

B. Interaction de configurations

1. Présentation du problème

Rappelons que N désigne le nombre d'électrons et $2K$ le nombre de spin-orbitales (i.e. K orbitales). Le nombre de déterminants de Slater est par conséquent C_{2K}^N . Il est évident que les symétries de spin et d'espace permettent de réduire la représentation de l'hamiltonien mais la croissance de celle-ci demeure malgré tout exponentielle avec la taille de la base considérée. Par conséquent, le calcul d'interaction de configurations complet (on parle fréquemment de calcul "IC" pour "interaction de configurations") n'est pas accessible en pratique. Il est nécessaire de tronquer la matrice d'interaction de configurations. Utilisons le développement de la fonction d'onde Ψ sur la base $\{\Psi_0, S, D, T, \dots\}$ où Ψ_0 est le déterminant Hartree-Fock et S, D, T, \dots désignent les déterminants excités successifs :

$$|\Psi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum c_S|S\rangle + \sum c_D|D\rangle + \sum c_T|T\rangle + \dots$$

Les règles de Slater énoncées plus haut permettent alors d'écrire la matrice d'interaction de configurations :

$$\begin{pmatrix} |\Psi_0\rangle & |S\rangle & |D\rangle & |T\rangle & \dots \\ \langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle & & & & \\ 0 & \langle S|\mathcal{H}|S\rangle & & & \\ \langle\Psi_0|\mathcal{H}|D\rangle & \langle S|\mathcal{H}|D\rangle & \langle D|\mathcal{H}|D\rangle & & \\ 0 & 0 & \langle D|\mathcal{H}|T\rangle & \langle T|\mathcal{H}|T\rangle & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}$$

D'un point de vue pratique, on introduit souvent la *normalisation intermédiaire* en imposant $c_0 = 1$. Un tel choix est possible sitôt que l'essentiel de la fonction d'onde exacte recherchée Ψ est contenu dans Ψ_0 . La fonction Ψ n'est alors plus normée.

Projetons l'équation de Schrödinger sur $\langle\Psi_0|$:

$$\langle\Psi_0|\mathcal{H} - E_0|\Psi\rangle = E_{corr}\langle\Psi_0|\Psi\rangle = E_{corr}$$

D'autre part,

$$\begin{aligned} \langle\Psi_0|\mathcal{H} - E_0|\Psi\rangle &= \langle\Psi_0|\mathcal{H} - E_0 [|\Psi_0\rangle + \sum c_S|S\rangle + \sum c_D|D\rangle + \sum c_T|T\rangle + \dots] \\ &= \sum c_D\langle\Psi_0|\mathcal{H}|D\rangle \end{aligned}$$

L'énergie de corrélation s'exprime ainsi en fonction des déterminants di-excités :

$$E_{corr} = \sum c_D\langle\Psi_0|\mathcal{H}|D\rangle$$

Tout le problème réside par conséquent dans la détermination des amplitudes c_D des déterminants di-excités. En particulier, même si les déterminants mono-excités S ne sont pas directement couplés au déterminant Hartree-Fock (théorème de Brillouin), leur contribution à la fonction d'onde exacte n'est pas nulle ! En effet, ces derniers sont directement couplés aux déterminants di-excités D et des coefficients recherchés c_D sont fonctions des coefficients c_S , c_T , etc.

Deux remarques importantes sur les participations des différentes excitations doivent être faites :

1. Il suffit de projeter l'équation de Schrödinger sur les déterminants excités successifs pour mettre en évidence le couplage entre les différents coefficients d'expansion de la fonction d'onde.
2. Les excitations simples S sont essentielles pour rendre compte d'une distribution de charge correcte.

On s'attend cependant à ce que la contribution des excitations simples soit modeste. Il en va de même pour la contribution des déterminants tri-excités. Du reste, l'analyse de la fonction d'onde de l'état fondamental met en évidence une participation plus importante des quadri-excitations par rapport aux simples et aux triples.

2. Un cas simple : la molécule de dihydrogène

Afin d'illustrer la démarche précédente, intéressons-nous à la molécule de dihydrogène décrite dans une base *minimale*, i.e. une orbitale de type $1s$ par atome d'hydrogène que nous désignerons a et b . L'espace des configurations

est construit sur les spin-orbitales a, \bar{a}, b et \bar{b} . Les orbitales moléculaires canoniques g et u correspondent aux combinaisons symétrique (*gerade*) et antisymétrique (*ungerade*) de a et b associée aux valeurs propres ϵ_g et ϵ_u .

Remarque : ϵ_g correspond à la somme d'un terme monoélectronique (énergie cinétique + attraction nucléaire) h_{gg} et d'un terme biélectronique (répulsion coulombienne électron-électron, la contribution d'échange est nulle !) J_{gg} ,

$$\epsilon_g = h_{gg} + J_{gg}$$

ϵ_u peut être évaluée de manière analogue en remarquant que l'électron "fictif" placé dans l'orbitale u voit deux électrons de spins opposés :

$$\epsilon_u = h_{uu} + 2J_{gu} - K_{gu}$$

L'état fondamental singulet Hartree-Fock s'écrit $\Psi_0 = |g\bar{g}\rangle$. A partir des quatre déterminants mono-excités $|u\bar{g}\rangle, |g\bar{u}\rangle, |gu\rangle$ et $|\bar{g}\bar{u}\rangle$, on construit sans difficulté un état singulet 1S et trois états triplets $^3S_{0,+,-}$. Pour des raisons de symétrie de spin, seul l'état singulet $|^1S\rangle = 2^{-1/2}(|g\bar{u}\rangle + |u\bar{g}\rangle)$ est *a priori* susceptible d'intervenir dans la description de l'état fondamental. Cependant, 1S est antisymétrique alors que Ψ_0 est symétrique. Finalement, l'état fondamental Ψ se décompose uniquement sur Ψ_0 et le déterminant di-excité $|u\bar{u}\rangle$. La matrice d'interaction de configurations s'écrit par conséquent :

$$\begin{pmatrix} \langle g\bar{g}|\mathcal{H}|g\bar{g}\rangle & \langle g\bar{g}|\mathcal{H}|u\bar{u}\rangle \\ \langle u\bar{u}|\mathcal{H}|g\bar{g}\rangle & \langle u\bar{u}|\mathcal{H}|u\bar{u}\rangle \end{pmatrix}$$

L'énergie Hartree-Fock correspond à la somme des valeurs propres de l'opérateur de Fock (ϵ_g et ϵ_u) corrigée du double comptage des interactions électron-électron (J_{gg}), $E_0 = 2\epsilon_g - J_{gg}$. La matrice d'IC prend la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} E_0 & K_{gu} \\ K_{gu} & E_0 + 2\Delta \end{pmatrix}$$

où $2\Delta = \langle u\bar{u}|\mathcal{H} - E_0|u\bar{u}\rangle = 2(\epsilon_u - \epsilon_g) + J_{gg} + J_{uu} - 4J_{gu} + 2K_{gu}$ s'évalue à partir des règles de Slater.

Par un simple changement d'énergie, l'énergie de corrélation E_{corr} correspond donc à la résolution du problème aux valeurs propres suivant :

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{gu} \\ K_{gu} & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_D \end{pmatrix} = E_{corr} \begin{pmatrix} 1 \\ c_D \end{pmatrix}$$

où c_D désigne le poids du déterminant di-excité $|u\bar{u}\rangle$. Il vient immédiatement :

$$E_{corr} = \Delta - (\Delta^2 + K_{gu}^2)^{1/2} \quad \text{et} \quad c_D = \frac{K_{gu}}{E_{corr} - 2\Delta}$$

alors que l'énergie exacte dans la base minimale s'écrit :

$$E = E_0 + E_{corr} = 2h_{gg} + J_{gg} + \Delta - (\Delta^2 + K_{gu}^2)^{1/2}$$

Lors de la dissociation (distance internucléaire $R \rightarrow \infty$), les intégrales bi-électroniques bicentriques ($(ab, ab), (aa, ab) \dots$) tendent toutes vers zéro, et donc $\Delta \rightarrow 0$. Ainsi l'énergie Hartree-Fock tend vers $2E_H + 1/2J_{aa}$ au lieu de $2E_H$. La présence du terme $1/2J_{aa}$ signale l'absence de corrélation entre les deux électrons qui se trouvent confinés, quelle que soit la distance internucléaire, dans la même orbitale.

Quant à l'énergie de corrélation, son comportement asymptotique pour $R \rightarrow \infty$ est conditionné par celui de Δ . On montre sans difficulté que toutes les intégrales bi-électroniques tendent vers $1/2J_{aa}$. Par conséquent, $E_{corr} \rightarrow -K_{gu} = -1/2J_{aa}$, contribution qui compense exactement le terme précédent et donne à l'énergie totale un comportement asymptotique correct. Dans ce cas, l'IC totale s'identifie à une évaluation de l'énergie de corrélation limitée aux excitations doubles.

La fonction d'onde exacte s'écrit finalement en normalisation intermédiaire :

$$\begin{aligned} \Psi &= |g\bar{g}\rangle + c_D |u\bar{u}\rangle \\ &= 1/2 [(1 - c_D)(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) + (1 + c_D)(|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle)] \\ &= 2^{-1/2} [(1 - c_D)\Psi_{covalent} + (1 + c_D)\Psi_{ionique}] \end{aligned}$$

La corrélation vient donc réviser les poids des formes ioniques et covalentes par rapport à la solution Hartree-Fock dans laquelle, nous l'avons vu, ces contributions sont strictement identiques. De plus, on peut montrer que $E_{corr} < 2\Delta$, donc $c_D < 0$. Le rapport du poids des formes covalente et ionique $(1 - c_D)/(1 + c_D)$ est donc supérieur à un. Comme attendu, la corrélation révisé la fonction d'onde en *réduisant* la part des formes ioniques dans la fonction d'onde.

3. Problème important : "size consistence"

Naturellement, l'énergie d'un système à N particules doit se comporter comme N lorsque $N \rightarrow \infty$. On parle de "size consistence". Cela ne veut pas dire que l'énergie de N molécules de dihydrogène soit simplement N fois l'énergie d'une molécule isolée ! Examinons ce problème en évaluant l'énergie de corrélation d'un système composé de deux molécules de dihydrogène numérotées 1 et 2 sans interaction. Avec des notations évidentes, la solution Hartree-Fock (voir Figure 2) s'écrit :

$$|\Psi_0\rangle = |g_1\bar{g}_1g_2\bar{g}_2\rangle$$



FIG. 2: Déterminant Hartree-Fock.

On peut montrer que les seuls déterminants excités participant à la description de la solution exacte Ψ correspondent aux di-excitations locales $|u_1\bar{u}_1g_2\bar{g}_2\rangle$ et $|g_1\bar{g}_1u_2\bar{u}_2\rangle$ (voir Figure 3). Au vu de la symétrie du problème, les contributions de $|u_1\bar{u}_1g_2\bar{g}_2\rangle$ et $|g_1\bar{g}_1u_2\bar{u}_2\rangle$ sont identiques et par conséquent un seul coefficient c_D doit être déterminé. Par analogie avec le développement précédent, on peut écrire la matrice d'IC :



FIG. 3: Déterminants di-excités.

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{gu} & K_{gu} \\ K_{gu} & 2\Delta & 0 \\ K_{gu} & 0 & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_D \\ c_D \end{pmatrix} = E_{corr} \begin{pmatrix} 1 \\ c_D \\ c_D \end{pmatrix}$$

L'énergie de corrélation est alors facilement évaluée :

$$E_{corr} = \Delta - (\Delta^2 + 2K_{gu}^2)^{1/2}$$

A ce niveau d'approximation, l'énergie des deux molécules sans interaction n'est donc pas simplement égale au double de l'énergie de corrélation d'une seule molécule ($\Delta - (\Delta^2 + K_{gu}^2)^{1/2}$). On voit donc que lors du processus de dissociation de deux molécules de dihydrogène, l'évaluation de l'énergie totale du système est incorrecte. Cependant, ce type d'approches offre d'excellents résultats (au moins pour les petits système) pour les évaluations des moments dipolaires, force d'oscillateurs.

Remarque : Le problème important évoqué dans ce paragraphe est rencontré à tout niveau d'interaction de configuration tronquée. On peut montrer que toute IC tronquée conduit à un problème de "size consistence". Une manière peut coûteuse de remédier à ce problème important consiste à utiliser la correction de Davidson.

4. Théories de paires et de paires couplées

Afin de répondre à ces problèmes essentiels, d'autres stratégies ont été envisagées. Ces théories "*Independent Electron Pair Approximation*" (*IEPA*) et "*Coupled Electron Pair Approximation*" (*CEPA*) trouvent leur origine dans l'expression de l'énergie de corrélation :

$$E_{corr} = \sum c_D \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | D \rangle = \frac{1}{4} \sum_{ab} \sum_{rs} c_{ab}^{rs} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle$$

Remarque : Rappelons que les indices a, b signalent des spin-orbitales occupées alors que r, s correspondent à des orbitales vacantes. L'idée est de découper l'énergie de corrélation sous la forme d'une somme de contribution de paires de spin-orbitales occupées :

$$E_{corr} = \sum_{a < b} e_{ab}$$

où e_{ab} représentent l'énergie de corrélation associée à la paire $\{a, b\}$. L'approche *IEPA* consiste à évaluer l'énergie de corrélation associée à une paire d'électrons $\{a, b\}$ en gelant les $N - 2$ autres électrons dans les spin-orbitales Hartree-Fock. A nouveau, si l'on néglige la contribution des excitations simples à l'énergie de corrélation, on écrira la fonction de paire Ψ_{ab} en normalisation intermédiaire :

$$|\Psi_{ab}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{r < s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle$$

En projetant l'équation aux valeurs propres pour Ψ_{ab} sur $\langle \Psi_0 |$ et $\langle \Psi_{ab}^{rs} |$ il vient :

$$\begin{aligned} E_0 + \sum_{t < u} c_{ab}^{tu} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{ab}^{tu} \rangle &= E_{ab} \\ \langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_{t < u} c_{ab}^{tu} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} | \Psi_{ab}^{tu} \rangle &= E_{ab} c_{ab}^{rs} \end{aligned}$$

où $E_{ab} = \langle \Psi_{ab} | \mathcal{H} | \Psi_{ab} \rangle$ est l'énergie propre associée à la fonction de paire Ψ_{ab} . En utilisant l'expression de $|\Psi_{ab}\rangle$, on peut d'autre part écrire :

$$E_{ab} = E_0 + e_{ab}$$

et par conséquent l'énergie de corrélation associée à la paire $\{a, b\}$ prend la forme suivante :

$$e_{ab} = \sum_{t < u} c_{ab}^{tu} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{ab}^{tu} \rangle$$

La projection sur $\langle \Psi_{ab}^{rs} |$ peut donc se réécrire :

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_{t < u} c_{ab}^{tu} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{tu} \rangle = e_{ab} c_{ab}^{rs}$$

Négligeons les couplages entre les différents déterminants excités. Dans l'équation précédente, cela revient à ne retenir que le terme $t = r$ et $s = u$. Les équations déterminant les coefficients des di-excitations de la paire $\{a, b\}$ sont alors découplées. c_{ab}^{rs} est facilement évalué et l'énergie de corrélation e_{ab} s'écrit :

$$e_{ab} = - \sum_{r < s} \frac{|\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle - e_{ab}}$$

En général, e_{ab} est négligeable par rapport aux différences entre l'énergie Hartree-Fock E_0 et les énergies des déterminants di-excités donc :

$$e_{ab} = - \sum_{r < s} \frac{|\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle}$$

Cette expression porte le nom de d'énergie de corrélation de paire de Epstein-Nesbet. Nous reviendrons sur la forme de l'énergie de corrélation $E_{corr} = \sum_{a < b} e_{ab}$ ainsi calculée.

Remarque : Signalons que cette approche n'est pas strictement variationnelle. En effet, même si chaque énergie de paire e_{ab} est déterminée de manière variationnelle, chaque paire étant traitée indépendamment des $N(N-1)/2 - 1$ autres, la méthode *IEPA* n'est pas variationnelle.

On peut montrer cependant que la méthode est "size-consistent", et se distingue ainsi profondément des méthodes d'IC tronquée présentées précédemment.

Le problème le plus sérieux présentée par cette approche est l'absence d'invariance de l'énergie par une transformation unitaire des spin-orbitales canoniques. Les méthodes "couplées" du type *CEPA* ne présentent quant à elles pas ce défaut majeur. L'idée fondamentale dans ce type d'approches est de considérer que les excitations multiples peuvent être factorisées en produit d'excitations élémentaires. Ainsi les coefficients des déterminants quadri-excités c_{abcd}^{rstu} sont écrits comme des produits de coefficients d'excitations doubles c_{ab}^{rs} . Nous n'en dirons pas davantage sur cette méthode, coûteuse numériquement, mais qui reste cependant la méthode de référence lorsque des calculs précis sont recherchés.

C. Traitement perturbatif

Une autre stratégie pour atteindre l'énergie de corrélation consiste à utiliser un développement perturbatif. Cette technique est associée à la fois aux noms de Rayleigh et Schrödinger d'une part et ceux de Møller et Plesset d'autre part. En chimie quantique, on parle traditionnellement de développements Møller-Plesset (MP) suite à la mise en oeuvre de la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger aux systèmes électroniques avec un partitionnement de l'hamiltonien que nous allons préciser.

1. Théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger

Partant du spectre connu $\{|\Psi_i^{(0)}\rangle\}, \{E_i^{(0)}\}$ d'un hamiltonien \mathcal{H}_0 on cherche à résoudre le problème aux valeurs propres pour un hamiltonien $\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}$ où \mathcal{V} désigne une perturbation.

Remarque : On notera plus simplement $\{|i\rangle\}$ les fonctions d'onde d'ordre zéro $\{|\Psi_i^{(0)}\rangle\}$.

La théorie des perturbations permet d'évaluer les corrections à l'ordre n , $\Psi_i^{(n)}$, de la fonction d'onde et de l'énergie $E_i^{(n)}$. En normalisation intermédiaire, $\langle i|\Psi_i\rangle = 1$ et par conséquent $\langle i|\Psi_i^{(1)}\rangle = \langle i|\Psi_i^{(2)}\rangle = \dots = 0$. Les expressions des corrections à l'ordre 1 et 2 de l'énergie sont bien connues :

$$\begin{aligned} E_i^{(1)} &= \langle i|\mathcal{V}|i\rangle \\ E_i^{(2)} &= \sum_{n \neq i} \frac{\langle i|\mathcal{V}|n\rangle \langle n|\mathcal{V}|i\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ E_i^{(3)} &= \sum_{n, m \neq i} \frac{\langle i|\mathcal{V}|n\rangle \langle n|\mathcal{V}|m\rangle \langle m|\mathcal{V}|i\rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})(E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} - E_i^{(1)} \sum_{n \neq i} \frac{\langle i|\mathcal{V}|n\rangle \langle n|\mathcal{V}|i\rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \end{aligned}$$

L'expression des fonctions d'onde ne nous sera pas directement utile mais elle est évidemment accessible par ce type de traitement.

2. Evaluation de la corrélation par un traitement perturbatif

Le partitionnement du hamiltonien est évidemment le problème essentiel dans un traitement perturbatif. L'objectif étant d'améliorer la description Hartree-Fock, il paraît donc naturel de prendre pour \mathcal{H}_0 le déterminant mono-électronique Hartree-Fock.

Remarque : Une grande simplification apparaîtrait alors dans un développement diagrammatique de l'énergie de corrélation. Par conséquent nous écrirons

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

avec

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N f(i) = \sum_{i=1}^N [h(i) + v_{HF}(i)] \quad \text{et} \quad \mathcal{V} = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v_{HF}(i)$$

On parle dans ce cas d'une théorie de perturbations Møller-Plesset.

Remarque importante : Nous supposons que l'état fondamental est non-dégénéré. Par conséquent la théorie des

perturbations se limitera à l'état fondamental. Pour cette raison, les indices i seront omis dans la suite. Nous l'avons déjà vu, l'énergie Hartree-Fock correspond à la somme des valeurs propres ϵ_a des spin-orbitales occupées et de la correction à l'ordre 1 à l'énergie $E^{(1)}$. On retrouve par conséquent un résultat évoqué précédemment :

$$E_0 = \sum_a \epsilon_a - 1/2 \sum_{ab} [(aa, bb) - (ab, ba)]$$

Le résultat du calcul à l'ordre 2, souvent désigné par l'acronyme *MP2*, est immédiat :

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle i|\mathcal{V}|n\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

où les états $|n\rangle$ sont les états susceptibles d'être couplés à l'état fondamental Ψ_0 . Les excitations triple et au delà ne peuvent contribuer en vertu des règles de Slater. Les excitations simples Ψ_a^r participent suivant le couplage $\langle \Psi_0|\mathcal{V}|\Psi_a^r\rangle$. Evaluons ce terme :

$$\langle \Psi_0|\mathcal{V}|\Psi_a^r\rangle = \langle \Psi_0|\mathcal{H} - \mathcal{H}_0|\Psi_a^r\rangle = \langle \Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_a^r\rangle - f_{ar} = 0$$

du fait de la nullité du premier terme (théorème de Brillouin) et du second (l'opérateur de Fock f est diagonal). La seule contribution provient par conséquent des déterminants di-excités Ψ_{ab}^{rs} dont nous avons déjà à plusieurs reprises souligné le rôle important. Ψ_{ab}^{rs} est un vecteur propre de \mathcal{H}_0 associé à la valeur propre $E_0^{(0)} - (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)$. Par conséquent, la correction à l'ordre 2 de l'énergie prend la forme suivante :

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Psi_0|\sum_{ij} r_{ij}^{-1}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{[(ar, bs) - (ar, sb)]^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

Dans cette expression, il est possible de singulariser la contribution associée à la paire $\{a, b\}$ et d'écrire :

$$E^{(2)} = \sum_{a < b} e_{ab} \quad \text{avec} \quad e_{ab} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

Remarque : Rappelons que $\langle ab||rs\rangle = 0$ pour $a = b$ et $r = s$. Par conséquent, la correction *MP2* à l'énergie Hartree-Fock peut également s'écrire par symétrie des indices a, b et r, s :

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{abrs} \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

3. Interprétation de la corrélation

Reprenons l'expression générale de l'énergie à l'ordre 2 en théorie des perturbations. En notant \mathcal{P} la perturbation,

$$E^{(2)} = \sum_i \frac{(\mathcal{P}_{0i})^2}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

Supposons que le spectre énergétique soit tel que $|E_0^{(0)} - E_i^{(0)}| \gg |E_0^{(0)}|$ (voir Figure 4). C'est le cas des molécules pouvant être décrites essentiellement par un seul déterminant de Slater. On peut alors supposer que toutes les différences $E_0^{(0)} - E_i^{(0)}$ sont assimilables ΔE . L'énergie de perturbation au deuxième peut donc s'écrire :

$$E^{(2)} \approx \frac{1}{\Delta E} \left[\sum_{i=0}^{\infty} (\mathcal{P}_{0i})^2 - (\mathcal{P}_{00})^2 \right] = \frac{1}{\Delta E} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \langle 0|\mathcal{P}|i\rangle \langle i|\mathcal{P}\rangle - (\mathcal{P}_{00})^2 \right] = \frac{1}{\Delta E} \left[(\mathcal{P}^2)_{00} - (\mathcal{P}_{00})^2 \right]$$

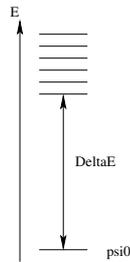


FIG. 4: Spectre typique d'un système représentable par un simple déterminant.

Le dernier terme correspond aux fluctuations de l'opérateur \mathcal{P} dans l'état Ψ_0 non perturbé. La corrélation apparaît donc très clairement comme une correction à la description "statique" (i.e. champ moyen) sous forme des mouvements instantanés des électrons. Le langage utilisé par le chimiste quanticien utilise pleinement cette image. Traditionnellement, la corrélation est incorporée sous ses formes dites statique et dynamique. Nous ne développerons pas davantage ces considérations.

4. Dépendance de l'énergie au nombre de particules

Les premières conjectures sont dues à Brueckner. En effet celui-ci a montré que les corrections à l'énergie d'ordre $n, n = 1 - 6$ étaient proportionnelles au nombre de particules. Ce n'est que plus tard que Goldstone a démontré un théorème plus général à partir de développements diagrammatiques. Cette propriété vérifiée à toute ordre rend le traitement perturbatif très séduisant surtout dans les problèmes courants de dissociation de molécules.