



**HAL**  
open science

## Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger

Thierry Leininger, Julien Toulouse

► **To cite this version:**

Thierry Leininger, Julien Toulouse. Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger. L'Actualité Chimique, 2014, 382-383, pp.13-21. hal-00927103

**HAL Id: hal-00927103**

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-00927103v1>

Submitted on 10 Jan 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger

Thierry Leininger<sup>1</sup> et Julien Toulouse<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Professeur, *Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques,*  
*Université Paul Sabatier et CNRS, 118 route de Narbonne, 31062, Toulouse*  
(Tél : 0561556152 ; Courriel : thierry.leininger@irsamc.ups-tlse.fr)

<sup>2</sup>Maître de conférences, *Laboratoire de Chimie Théorique,*  
*Université Pierre et Marie Curie et CNRS, 4 place Jussieu, 75252 Paris*  
(Tél. : 0144279658 ; Courriel : julien.toulouse@upmc.fr)

---

**Résumé :** La description des propriétés de la matière à l'échelle atomique passe en principe par la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, cette équation est généralement bien trop compliquée à résoudre exactement et le défi relevé par la chimie quantique depuis près de 90 ans, aidée par l'essor de l'informatique depuis 60 ans, est de trouver des solutions approchées de cette équation. Dans cet article nous décrivons les principales méthodes, devenues aujourd'hui standard, de résolutions de l'équation de Schrödinger basées sur la construction de fonctions d'onde approchées pour les systèmes moléculaires. Nous décrivons aussi quelques développements actuels qui visent à rendre ces méthodes applicables à des systèmes moléculaires de grande taille composés de milliers d'atomes.

**Mots-clés :** chimie quantique ; équation de Schrödinger ; fonction d'onde ; corrélation électronique ; méthode de calcul.

---

## *Taking up the challenge of solving the Schrödinger equation*

**Abstract:** *The description of the properties of matter at the atomic scale requires in principle solving the Schrödinger equation. However, this equation is generally far too complex to be solved exactly, and the challenge taken up by quantum chemistry for about 90 years, with the help of the increased capacity of the computers for 60 years, is finding approximate solutions to this equation. In this article, we describe the main methods, which are now standard, for solving the Schrödinger equation based on the construction of approximate wave functions for molecular systems. We also describe some present-day developments which aim at making these methods applicable to molecular systems of large size composed of thousands of atoms.*

**Keywords:** *quantum chemistry; Schrödinger equation; wave function; electronic correlation; computational method.*

---

## 1 Introduction

Les fondements de la chimie quantique peuvent être datés à 1926 lorsque le physicien Erwin Schrödinger [1] proposa dans le cadre de la théorie quantique une équation différentielle connue aujourd'hui sous le nom d'*équation de Schrödinger* et dont la résolution permet en principe de décrire toutes les propriétés de la matière à l'échelle atomique<sup>1</sup>. Dans sa forme la plus courante (indépendante du temps), l'équation de Schrödinger s'écrit

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

où  $\hat{H}$  représente l'*opérateur hamiltonien* du système considéré (atome, molécule, solide) ; il est connu et contient des termes relatifs à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques, ainsi que des termes décrivant l'interaction coulombienne électron-noyau, électron-électron, et noyau-noyau (voir Encadré 1). Les inconnues à déterminer sont la *fonction d'onde*  $\Psi$  et l'*énergie*  $E$  associée.

La fonction d'onde est une fonction compliquée des positions de toutes les particules. Sa connaissance donne accès à toutes les propriétés du système. En particulier, son carré,  $\Psi^2$ , est relié à la probabilité de détecter les particules aux positions considérées. L'écriture  $\hat{H}\Psi$  doit être comprise comme l'application de l'opérateur  $\hat{H}$  à la fonction  $\Psi$ , ce qui pourrait être noté plus explicitement par  $\hat{H}(\Psi)$ . Par contre, le terme  $E \Psi$  désigne un simple produit entre le nombre réel  $E$  et la fonction  $\Psi$ . L'équation de Schrödinger ainsi décrite correspond mathématiquement à une « équation aux valeurs propres » et conduit à une infinité de solutions appelées *états quantiques*. A chaque état quantique correspond une fonction d'onde  $\Psi$  et une énergie associée  $E$ . L'état de plus basse énergie s'appelle l'*état fondamental*, et les autres états ayant des énergies plus grandes sont les *états excités*.

A cause de la présence de termes d'interactions pour toutes les paires de particules dans l'opérateur hamiltonien, l'équation de Schrödinger n'est soluble analytiquement que pour quelques systèmes très simples, et le défi relevé par la chimie quantique a été de trouver des résolutions approchées de cette équation. La première approximation habituellement utilisée consiste à découpler le mouvement des électrons et celui des noyaux, ce qui est justifié par le fait que les noyaux (ayant des masses beaucoup plus grandes que celle d'un électron) ont des vitesses moyennes beaucoup plus faibles que celles des électrons. Ceci est connu sous le terme d'*approximation de Born-Oppenheimer* [2]. Les propriétés électroniques sont alors décrites par une équation de Schrödinger avec un opérateur hamiltonien simplifié qui ne contient plus le terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux, et dans laquelle les positions des noyaux sont maintenant de simples paramètres fixés. La résolution de cette *équation de Schrödinger électronique* donne les états quantiques électroniques, et en particulier les énergies de ces états en fonction des positions des noyaux que l'on nomme (*hyper*)*surfaces d'énergie potentielle* et qui sont le point de départ des études de réactivité chimique. On s'intéresse en premier lieu à l'état électronique fondamental, mais aussi souvent aux premiers états électroniques excités pour les études de spectroscopie ou de photochimie.

---

<sup>1</sup> L'équation de Schrödinger ne tient pas compte des effets de relativité restreinte. Lorsque ces effets sont importants comme pour beaucoup d'éléments lourds du bas du tableau périodique, il faut alors utiliser l'équation de Dirac (1928).

Bien que simplifiée par rapport à l'équation d'origine, l'équation de Schrödinger électronique reste insoluble analytiquement pour les systèmes à plus d'un seul électron. Deux grandes familles de méthodes de résolution approchées utilisant la puissance de calcul croissante des ordinateurs depuis les années 1950 ont été développées en chimie quantique : les méthodes basées sur des approximations directes de la fonction d'onde [3] et les méthodes contournant le calcul de la fonction d'onde à l'aide de fonctionnelles de la densité électronique [4] (voir l'article correspondant dans ce numéro). Ces méthodes sont aujourd'hui disponibles dans un grand nombre de logiciels de chimie quantique. Dans cet article, nous décrivons les principales méthodes de calcul basées sur la fonction d'onde. Le point de départ est le plus souvent une fonction d'onde approchée de type *Hartree-Fock* dans laquelle les interactions électron-électron ne sont décrites que de façon moyenne. Dans un deuxième temps, la fonction d'onde est améliorée en ajoutant les effets importants de *corrélacion électronique*. Par rapport aux méthodes de fonctionnelle de la densité, les méthodes de fonction d'onde constituent une approche plus systématique et sont souvent plus précises. Cependant, leur coût de calcul croît rapidement avec la sophistication de la méthode et avec la taille du système considéré. C'est tout le défi des développements actuels que de diminuer le coût calculatoire de ces méthodes pour pouvoir décrire des systèmes chimiques plus grands et plus complexes.

---

## 2 Electrons indépendants dans un champ moyen : méthode Hartree-Fock

### 2.1 Principe de la méthode

Dans la méthode Hartree-Fock<sup>2</sup>, la fonction d'onde exacte  $\Psi$  d'un système à  $N$  électrons est remplacée par une fonction d'onde approchée  $\Phi_0$  qui est un produit de fonctions d'onde à un électron

$$\Psi \approx \Phi_0 = \varphi_1 * \varphi_2 * \dots * \varphi_N$$

où  $\varphi_1$  est la fonction d'onde décrivant l'électron 1,  $\varphi_2$  est la fonction d'onde décrivant l'électron 2, etc... Ces fonctions d'onde à un seul électron sont appelées *orbitales* et on dit familièrement qu'un électron « se trouve » dans une orbitale. Dans cette équation, le symbole  $*$  n'est pas un simple produit mais un produit antisymétrique, ce qui signifie que la fonction d'onde  $\Phi_0$  contient en fait la somme ou la différence de tous les produits d'orbitales obtenus en faisant toutes les permutations possibles des électrons entre eux, une permutation de deux électrons changeant le signe du produit. Ce type de fonction d'onde  $\Phi_0$  de la forme d'un produit antisymétrique d'orbitales s'appelle un *déterminant de Slater*<sup>3</sup> (voir Encadré 2) et permet de prendre en compte le fait que les électrons sont des particules quantiques indiscernables les unes des autres (donc pouvant être permutées) et de type fermion (changement de signe à chaque permutation). Il en découle le *principe d'exclusion de Pauli* qui stipule que deux électrons ne peuvent pas se trouver dans la même orbitale. Quand on introduit explicitement le *spin* de l'électron, un degré de liberté intrinsèque à l'électron et qui ne peut prendre que deux valeurs souvent symbolisées par  $\uparrow$  et  $\downarrow$ , alors le principe

---

<sup>2</sup> Cette méthode fut développée par les physiciens Douglas Hartree et Vladimir Fock entre 1927 et 1935.

<sup>3</sup> Ce nom réfère au physicien John Slater qui a le premier introduit ce type de fonction d'onde. Le terme « déterminant » provient du domaine mathématique de l'algèbre linéaire.

d'exclusion de Pauli s'exprime en disant qu'au maximum deux électrons de spins différents peuvent se trouver dans une même *orbitale spatiale*.

On cible en général l'état fondamental du système, et les orbitales sont alors déterminées en minimisant l'énergie associée à la fonction d'onde  $\Phi_0$  ce qui conduit à une équation similaire à celle de Schrödinger mais pour un seul électron. Ainsi, l'orbitale  $n^{\circ}i$ , notée  $\varphi_i$ , et son énergie  $\varepsilon_i$  associée sont déterminées par

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$$

où  $\hat{F}$  est un opérateur hamiltonien contenant un terme d'énergie cinétique de l'électron, un terme d'attraction coulombienne entre l'électron et les noyaux, mais aussi un terme de répulsion coulombienne moyenne entre l'électron considéré et les autres électrons. L'approximation Hartree-Fock revient ainsi à considérer que les électrons sont indépendants et à ne prendre en compte l'interaction électron-électron qu'à travers un *champ moyen* de répulsion coulombienne généré par les autres électrons. Le champ moyen dans l'opérateur  $\hat{F}$  dépend de toutes les orbitales et doit être déterminé de façon itérative. On parle alors de champ autocohérent (SCF pour *self-consistent field* en anglais).

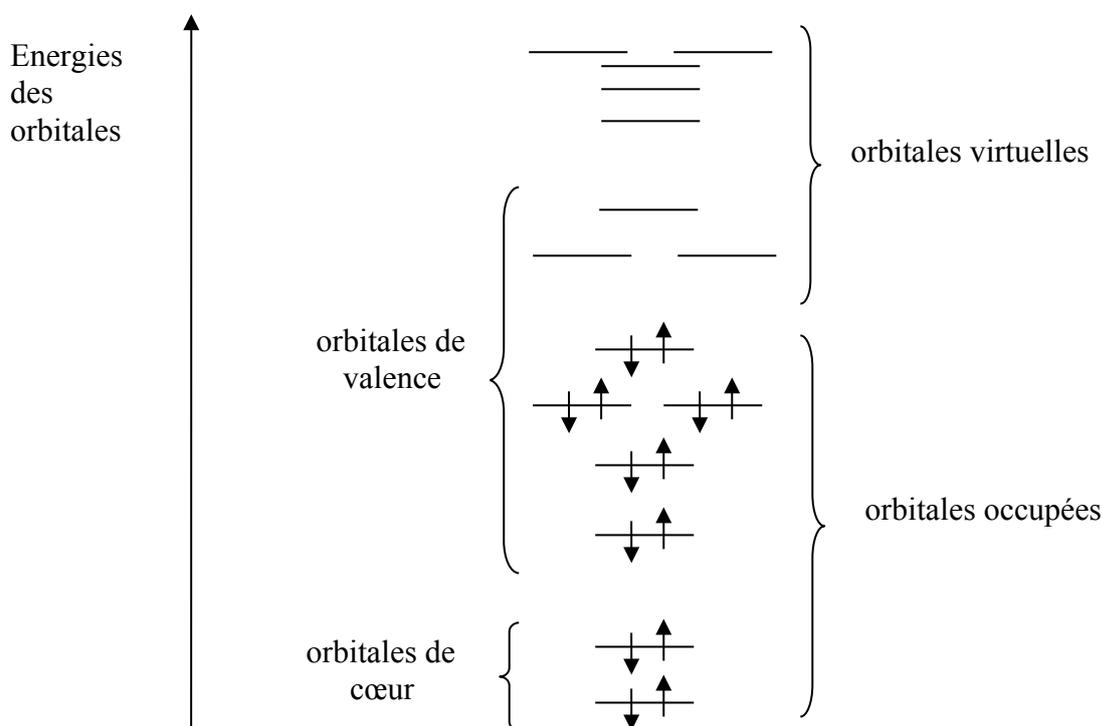
En pratique, l'équation précédente est transformée en un problème algébrique, plus adapté à une résolution sur ordinateur, en développant chaque orbitale  $\varphi$  sur une base fixée de  $M$  fonctions  $f_1, f_2, \dots, f_M$

$$\varphi = c_1f_1 + c_2f_2 + \dots + c_Mf_M$$

et les coefficients  $c_1, c_2, \dots, c_M$  sont déterminés à l'aide de l'équation de champ moyen autocohérent précédemment décrite. Pour les calculs sur les molécules, on choisit en général pour chaque fonction  $f$  une fonction simple centrée sur un noyau atomique et décroissant assez rapidement à zéro à grande distance du noyau, rappelant la forme d'une orbitale atomique. Pour des raisons techniques, la décroissance à grande distance est plus souvent choisie de forme mathématique gaussienne, et on parle alors d'une *base de fonctions atomiques gaussiennes*, ou plus simplement d'une *base atomique*. L'utilisation d'une base ayant un nombre fini  $M$  de fonctions atomiques introduit une approximation supplémentaire, mais dont l'effet peut être systématiquement réduit en augmentant le nombre de fonctions afin de s'approcher de la limite d'une base complète (ce qui demande en principe une infinité de fonctions). Un grand nombre de bases atomiques de différentes « tailles » (c'est-à-dire ayant un nombre  $M$  de fonctions plus ou moins grand) ont été développées et sont disponibles dans les logiciels.

L'importance de la méthode Hartree-Fock est qu'elle donne une première description semi-quantitative de la structure électronique des molécules, en considérant que les électrons « remplissent » les orbitales moléculaires (en respectant le principe d'exclusion de Pauli). La **Figure 1** montre schématiquement le remplissage des orbitales moléculaires pour la molécule de monoxyde de carbone CO dans l'état fondamental. Les orbitales contenant un électron ou deux électrons de spins différents sont dites *occupées*. La méthode Hartree-Fock permet aussi de déterminer des orbitales *virtuelles* qui ne contiennent pas d'électrons. On distingue aussi

les orbitales de *cœur* très contractées autour des noyaux et ne participant pas aux liaisons chimiques, et les orbitales de *valence* qui déterminent l'essentiel des propriétés chimiques<sup>4</sup>.



**Figure 1** : Représentation schématisée des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires et de leur remplissage par les électrons de spins ↑ et ↓ pour la molécule CO dans l'état fondamental.

## 2.2 Limites et défaillances

La méthode Hartree-Fock donne typiquement environ 99% de l'énergie exacte. Cependant, en chimie, on ne s'intéresse pas à l'énergie, mais à des *différences d'énergie* (entre deux systèmes ou deux états) ou à d'autres propriétés, et dans ce cas le 1% d'énergie manquant peut faire toute la différence<sup>5</sup>.

La précision de la méthode Hartree-Fock pour la détermination de la géométrie des molécules organiques est assez raisonnable avec des erreurs typiques de 0,025 à 0,05 ångström pour les longueurs de liaison et de quelques degrés pour les angles entre deux liaisons, à condition toutefois d'utiliser une base atomique adéquate.

<sup>4</sup> Pour les atomes lourds, on choisit parfois de se concentrer sur le calcul des seules orbitales de valence grâce à l'utilisation de pseudopotentiels. Ces derniers ont par ailleurs l'avantage de permettre la prise en compte à faible coût de calcul d'une partie des effets de relativité restreinte.

<sup>5</sup> Par exemple, pour la molécule CO, 1% de l'énergie totale représente de l'ordre de 2500 kJ/mol.

La situation est plus délicate pour une propriété telle que le moment dipolaire électrique d'une molécule. Les valeurs obtenues restent en général assez éloignées des valeurs expérimentales mais la reproduction de tendance au sein d'une série de molécules est souvent possible avec l'usage de bases atomiques suffisamment grandes. Le moment dipolaire de la molécule CO est un cas difficile célèbre. Les valeurs calculées par la méthode Hartree-Fock obtenues avec une série de bases atomiques standard de tailles croissantes, sont données dans le **Tableau 1**. Comme on le constate, avec la petite base la polarité (donnant l'orientation du moment dipolaire) est conforme à celle déterminée expérimentalement mais il s'agit là d'une compensation d'erreur puisqu'en augmentant la taille de la base la polarité de la molécule s'inverse et devient incorrecte. Cet exemple illustre l'importance de prendre en compte la corrélation électronique, qui est négligée dans la méthode Hartree-Fock.

**Tableau 1** : Moment dipolaire électrique (en Debye) de la molécule CO calculée par la méthode Hartree-Fock (HF) avec différentes bases atomiques standard.

	Moment dipolaire	Polarité
HF avec petite base « STO-3G »	0,168	C <sup>-</sup> O <sup>+</sup>
HF avec base moyenne « 6-31G* »	-0,333	C <sup>+</sup> O <sup>-</sup>
HF dans la limite d'une base complète	-0,280	C <sup>+</sup> O <sup>-</sup>
Valeur expérimentale	0,112	C <sup>-</sup> O <sup>+</sup>

Un autre exemple bien connu de défaillance de la méthode Hartree-Fock est la description de la dissociation de liaisons chimiques. Le **Tableau 2** illustre ce point en donnant les énergies de dissociation calculées par la méthode Hartree-Fock pour quelques molécules diatomiques. On peut constater que les énergies de dissociation sont en fort désaccord avec les valeurs expérimentales. Ceci s'explique par le fait que, quand on s'approche de la limite de dissociation, les orbitales moléculaires relatives à la liaison (orbitales liante et anti-liante) deviennent proches en énergie, et il y a alors compétition entre plusieurs schémas d'occupation de ces orbitales par les électrons. Dans la méthode Hartree-Fock, on utilise une fonction d'onde à un seul déterminant de Slater qui ne peut décrire qu'un seul de ces schémas d'occupation. Une solution partielle conservant une fonction d'onde à un seul déterminant de Slater consiste à augmenter la flexibilité de la fonction d'onde en autorisant les paires d'électrons de spins différents à occuper des orbitales différentes. Cette variante de la méthode Hartree-Fock dite « sans contrainte » (UHF pour *unrestricted Hartree-Fock* en anglais) brise cependant des symétries d'espace et de spin du système et n'est souvent pas satisfaisante.

Une solution plus satisfaisante à tous ces problèmes consiste à utiliser des fonctions d'onde à plusieurs déterminants de Slater qui permettent de décrire les effets de corrélation électronique.

**Tableau 2 :** Energies de dissociation (en kJ/mol) calculées par la méthode Hartree-Fock (HF), avec une grande base atomique, pour quelques molécules diatomiques. L'énergie de dissociation est calculée comme la différence entre l'énergie de la molécule à grande distance interatomique et l'énergie de la molécule à la distance d'équilibre.

Molécule	HF	Expérience
H <sub>2</sub>	1097	434
N <sub>2</sub>	3388	955
F <sub>2</sub>	1059	154

### 3 Décrire la corrélation électronique : méthodes à plusieurs déterminants de Slater

Le terme *corrélation électronique* désigne tous les effets d'interaction électron-électron au delà du champ moyen Hartree-Fock. On distingue habituellement deux régimes limites de corrélation électronique : la *corrélation « statique »* et la *corrélation « dynamique »*. En pratique, la frontière entre ces deux types de corrélation est floue, mais cette classification est néanmoins utile pour élaborer différentes stratégies de construction de fonctions d'onde approchées.

Le point commun de toutes les méthodes décrites dans cette partie est que la fonction d'onde exacte  $\Psi$  est approchée par une combinaison linéaire de déterminants de Slater

$$\Psi \approx c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + \dots$$

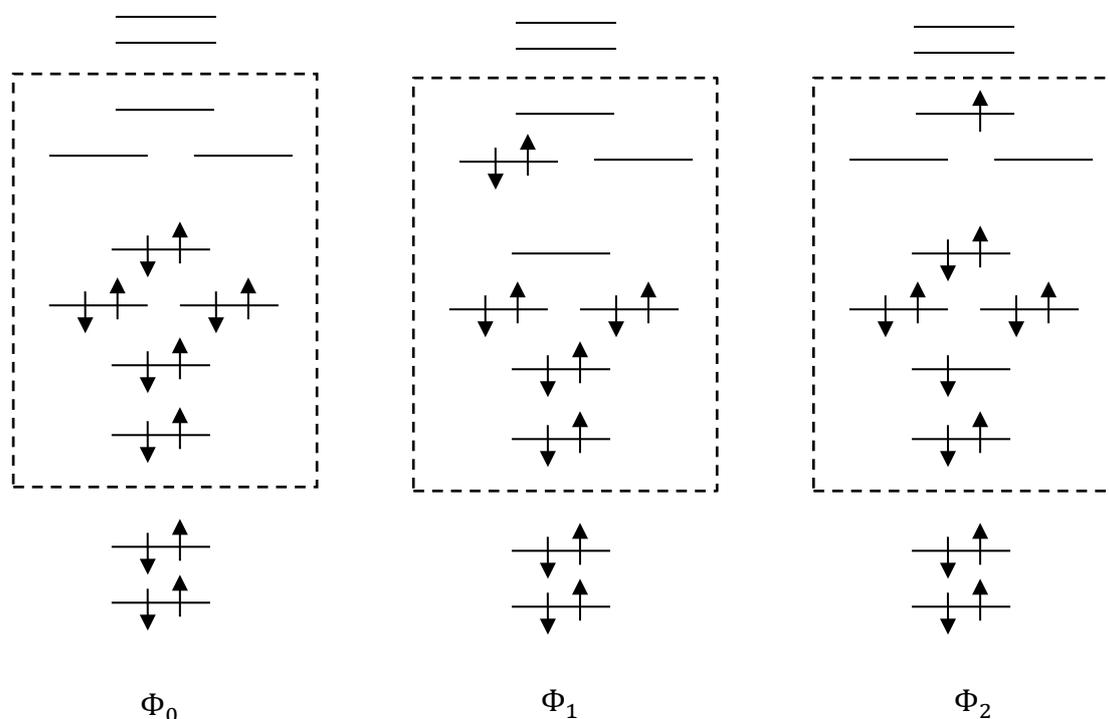
avec  $c_0$  le coefficient associé au déterminant  $\Phi_0$ ,  $c_1$  le coefficient associé au déterminant  $\Phi_1$ , etc... Quand on cible l'état fondamental, le déterminant ayant le plus grand coefficient est habituellement le déterminant Hartree-Fock  $\Phi_0$ . Les autres déterminants  $\Phi_1, \Phi_2$ , etc... peuvent être vus comme engendrés à partir du déterminant Hartree-Fock  $\Phi_0$  par promotion d'un ou plusieurs électrons d'orbitales occupées vers des orbitales virtuelles. On parle de *déterminants excités*. Les différences entre les diverses méthodes résident dans le choix des déterminants inclus et la façon de calculer les coefficients. Par rapport à la référence Hartree-Fock, la prise en compte de la corrélation électronique se traduit par une diminution de l'énergie par une quantité appelée *énergie de corrélation*.

#### 3.1 Décrire la corrélation statique : méthode du champ multiconfigurationnel autocohérent

La corrélation statique se rencontre dans les systèmes où les électrons peuvent occuper de plusieurs façons des orbitales proches en énergie. Cette situation est relativement courante en chimie, par exemple pour les processus de rupture de liaisons ou les métaux de transition à cause de couches électroniques incomplètes. Il faut alors remplacer la méthode Hartree-Fock par une méthode de calcul capable de traiter sur le même plan plusieurs déterminants de

Slater. La méthode du *champ multiconfigurationnel autocohérent* (MCSCF pour *multiconfiguration self-consistent field* en anglais) permet cela en optimisant simultanément un jeu d'orbitales et les coefficients des déterminants par minimisation de l'énergie associée à une combinaison linéaire de déterminants.

En pratique, le choix des déterminants de Slater à inclure dans la fonction d'onde est souvent réalisé en sélectionnant un ensemble d'*orbitales actives* et d'électrons et en incluant tous les déterminants possibles obtenus en distribuant les électrons dans ces orbitales. Cette approche est connue sous le terme *espace actif complet* (CAS pour *complete active space* en anglais). Le choix de l'espace d'orbitales actives est laissé au bon sens chimique de l'utilisateur. Le **Figure 2** montre l'exemple d'occupations des orbitales pour trois déterminants générés avec l'espace actif des orbitales de valence pour la molécule CO.



**Figure 2** : Exemple d'occupations des orbitales pour trois déterminants inclus dans une fonction d'onde de type champ multiconfigurationnel autocohérent avec l'espace actif des orbitales de valence (cadre en pointillé) pour la molécule CO.

Il est relativement délicat de choisir l'espace d'orbitales actives. Choisir l'espace des orbitales de valence dans sa globalité est souvent une solution robuste, néanmoins ceci peut vite conduire à un nombre gigantesque de déterminants, celui-ci croissant de manière combinatoire avec le nombre d'orbitales actives. Le nombre de déterminants pouvant être générés en distribuant  $n$  électrons dans  $n$  orbitales spatiales est en effet donné par le nombre de combinaisons  $C_{2n}^n$ . Ainsi, pour  $n$  grand, ajouter 2 électrons et 2 orbitales multiplie grossièrement ce nombre par 16, soit au rythme actuel l'équivalent d'environ six années de développement technologique en informatique. Par ailleurs, il faut parfois ajouter des

orbitales au delà de l'espace de valence pour décrire correctement le système. En règle générale, il convient d'inclure dans l'espace actif les orbitales importantes pour le système et le processus auquel on s'intéresse, par exemple :

- orbitales  $\pi$  pour les systèmes à liaisons conjuguées ;
- orbitales liantes et anti-liantes correspondantes pour la rupture de liaisons ;
- orbitales impliquées dans les transitions électroniques en spectroscopie.

### 3.2 Décrire la corrélation dynamique

La corrélation dynamique résulte de la répulsion coulombienne entre deux électrons à relativement courte distance l'un de l'autre. Pour la décrire, il faut inclure dans la fonction d'onde un grand nombre de déterminants de Slater obtenus en excitant les électrons vers des orbitales virtuelles de hautes énergies (au-delà de l'espace des orbitales de valence). Cependant, contrairement au cas de la corrélation statique, chacun de ces déterminants a un coefficient relativement faible par rapport au coefficient du déterminant Hartree-Fock, ce qui permet de concevoir des approches partant du déterminant Hartree-Fock et ajoutant de façon assez systématique un ensemble de déterminants excités. Nous allons décrire trois familles de méthodes de fonction d'onde couramment utilisées pour inclure la corrélation dynamique : la *méthode d'interaction de configurations*, la *méthode des perturbations* et la *méthode des clusters couplés*.

#### 3.2.1 Méthode d'interaction de configurations

Dans la méthode d'interaction de configurations, la fonction d'onde exacte  $\Psi$  est approchée par un développement systématique de la forme

$$\Psi \approx \Phi_0 + c_S \Phi_S + c_D \Phi_D + c_T \Phi_T + c_Q \Phi_Q + \dots$$

où  $\Phi_0$  est le déterminant Hartree-Fock,  $\Phi_S$  désigne génériquement les déterminants *simplement excités* (obtenus à partir de  $\Phi_0$  par l'excitation d'un seul électron vers des orbitales virtuelles), et  $\Phi_D$  désigne génériquement les déterminants *doublement excités* (obtenus à partir de  $\Phi_0$  par l'excitation de deux électrons vers des orbitales virtuelles), et ainsi de suite pour les déterminants excités triplement, quadruplement, etc... Les coefficients associés à ces déterminants,  $c_S, c_D, c_T, c_Q, \dots$ , sont calculés en minimisant l'énergie associée à cette fonction d'onde, les orbitales composant les déterminants restant fixées à celles obtenues par le calcul Hartree-Fock précédent. La fonction d'onde dépend linéairement des paramètres ce qui procure l'avantage de pouvoir facilement calculer simultanément plusieurs états, c'est-à-dire l'état fondamental mais aussi des états excités.

Pour un système contenant  $N$  électrons, l'ensemble complet des déterminants est obtenu en incluant tous les déterminants, jusqu'à  $N$  fois excités, pouvant être générés dans la base atomique considérée pour développer les orbitales. C'est la méthode d'*interaction de configurations complète* (FCI pour *full configuration interaction* en anglais). Dans la limite d'une base atomique complète, la fonction d'onde FCI est la fonction d'onde exacte et décrit donc aussi bien la corrélation statique que la corrélation dynamique. En pratique, on utilise des bases atomiques incomplètes, et la fonction d'onde FCI n'est pas exacte mais contient néanmoins un nombre de déterminants souvent gigantesque qui croît de manière combinatoire

avec la taille du système. Par exemple, pour la molécule d'éthane avec une petite base atomique dite « double zeta » (comprenant 9 fonctions pour chaque atome de carbone et 2 fonctions pour chaque atome d'hydrogène) on arrive à un nombre de déterminants de l'ordre de  $10^{15}$ . Cette approche est donc réservée à des calculs de test pour des petits systèmes.

En pratique, afin de limiter le nombre de déterminants, on inclut le plus souvent dans la fonction d'onde, au-delà du déterminant Hartree-Fock, uniquement les déterminants simplement et doublement excités. Cette méthode est désignée par l'acronyme CISD (pour *configuration interaction singles doubles* en anglais) et conduit à un temps de calcul qui ne croît alors plus que de façon polynomiale avec la taille du système, plus précisément avec la puissance sixième du nombre de fonctions atomiques. Cependant, ces méthodes d'interaction de configurations tronquées ne satisfont pas les conditions de *cohérence en taille* et d'*extensivité*. Ceci signifie que la somme des énergies de sous-systèmes sans interaction n'est pas égale à l'énergie du système total et celle-ci n'est pas proportionnelle au nombre d'électrons dans la limite d'un système macroscopique. Ceci se traduit par une dégradation de la description de la corrélation électronique dans les grands systèmes. Un certain nombre de corrections *ad hoc* ont été proposées pour remédier à ce défaut, la plus simple étant connue sous le nom de correction de Davidson.

### 3.2.2 Méthode des perturbations

La méthode des perturbations fournit un autre développement systématique de la fonction d'onde. Elle repose sur la réécriture de l'hamiltonien  $\hat{H}$  comme la somme d'un hamiltonien de référence  $\hat{H}_0$  dont tous les états (fonctions d'onde et énergies associées) sont connus et d'un opérateur de perturbation  $\hat{V}$

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

La fonction d'onde exacte  $\Psi$  et l'énergie associée  $E$  peuvent alors être approchées par un *développement en puissances* par rapport à la perturbation

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

$$E \approx E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

où  $\Psi^{(0)}$  ne dépend pas de  $\hat{V}$  (ordre 0),  $\Psi^{(1)}$  dépend de la puissance d'ordre 1 de  $\hat{V}$ ,  $\Psi^{(2)}$  dépend de la puissance d'ordre 2 de  $\hat{V}$ , etc..., et pareillement pour l'énergie. Si la perturbation  $\hat{V}$  est suffisamment petite par rapport à  $\hat{H}_0$  alors une bonne approximation est obtenue en tronquant le développement à un ordre bas.

En chimie quantique, on choisit habituellement un hamiltonien de référence  $\hat{H}_0$  correspondant au calcul Hartree-Fock et la perturbation  $\hat{V}$  correspond alors à la partie de l'interaction électron-électron allant au delà du champ moyen. Cette approche est connue sous le nom de *théorie de perturbation de Møller-Plesset*<sup>6</sup>. Le plus souvent, on s'arrête à l'ordre 2 pour l'énergie et la fonction d'onde correspondante n'inclut que des déterminants doublement excités (avec des coefficients fixés) en plus du déterminant Hartree-Fock. Cette méthode désignée par l'acronyme MP2 donne une estimation raisonnable et assez facilement calculable

---

<sup>6</sup> Le nom réfère au physicien et chimiste Christian Møller et au physicien Milton Plesset.

de l'énergie de corrélation dynamique. De plus, c'est une méthode extensive contrairement à l'interaction de configuration tronquée. La méthode MP2 est par exemple souvent utilisée pour les optimisations de géométries moléculaires.

### 3.2.3 Méthode des clusters couplés

La méthode des clusters couplés (ou *coupled cluster* en anglais) peut être vue comme réalisant une reparamétrisation compacte du développement de la fonction d'onde effectué dans la méthode d'interaction de configurations. Par exemple, au lieu de tronquer le développement aux déterminants doublement excités comme dans la méthode CISD, l'approche correspondante pour les clusters couplés désignée par CCSD (pour *coupled cluster singles doubles* en anglais) prend aussi en compte tous les autres déterminants plus hautement excités mais les coefficients de ces déterminants sont simplement estimés à partir de ceux des déterminants moins excités

$$\Psi \approx \Phi_0 + c_S \Phi_S + c_D \Phi_D + c_T(c_S, c_D) \Phi_T + c_Q(c_S, c_D) \Phi_Q + \dots$$

où l'écriture  $c_T(c_S, c_D)$  et  $c_Q(c_S, c_D)$  signifie que les coefficients des déterminants excités triplement, quadruplement, etc... sont estimés à partir de ceux des déterminants simplement et doublement excités.

Puisqu'un déterminant triplement excité peut être obtenu à partir de trois excitations simples ou d'une excitation simple suivie d'une excitation double, le coefficient correspondant peut être estimé schématiquement (en oubliant les complications de l'antisymétrisation et de la normalisation) par  $c_T(c_S, c_D) = c_S c_S c_S + c_S c_D$ . De même, le coefficient d'un déterminant quadruplement excité est estimé schématiquement par  $c_Q(c_S, c_D) = c_S c_S c_S c_S + c_S c_S c_D + c_D c_D$ . Les seuls paramètres libres sont alors les coefficients des déterminants simplement et doublement excités,  $c_S$  et  $c_D$ , qui sont calculés en imposant que la fonction d'onde respecte au mieux l'équation de Schrödinger ce qui conduit à un système d'équations non linéaires.

Le grand avantage de cette méthode des clusters couplés par rapport à la méthode d'interaction de configurations est d'être correctement cohérente en taille et extensive, pour un coût de calcul similaire. La variante prenant en compte les contributions explicites des déterminants triplement excités par une approche de perturbation qui est connue sous l'acronyme CCSD(T) est devenue une méthode de choix pour décrire avec précision les effets de corrélation dynamique pour l'état fondamental. Plusieurs variantes de méthode des clusters couplés sont également disponibles pour calculer les états excités.

### 3.3 Décrire simultanément la corrélation statique et dynamique

Beaucoup de systèmes moléculaires présentent à la fois des effets de corrélation statique et dynamique importants, et il convient alors de décrire simultanément ces deux types de corrélation. Pour cela, le point de départ est habituellement un calcul MCSCF en utilisant un espace d'orbitales actives décrivant la corrélation statique. La corrélation dynamique est alors ajoutée en utilisant les approches décrites précédemment, généralisées pour partir d'une fonction d'onde à plusieurs déterminants de Slater et non plus de la fonction d'onde Hartree-Fock. On parle de *méthodes multi-références*.

Il existe par exemple une méthode d'*interaction de configuration multi-référence* (MRCI pour *multireference configuration interaction* en anglais) et plusieurs variantes de *méthodes des*

*perturbations multi-références*, la plus connue étant désignée par l'acronyme CASPT2. Cette dernière méthode est très employée pour l'étude de complexes de métaux de transition pour lesquels les deux types de corrélation sont importants. En règle générale, ces méthodes multi-références sont particulièrement utiles pour décrire les états excités dans les études de spectroscopie.

Plusieurs variantes de *méthode des clusters couplés multi-référence*, génériquement désignées par l'acronyme MRCC, ont également été proposées. Chaque variante a ses avantages et ses inconvénients, mais aucune n'est encore devenue standard dans la communauté.

---

## 4 Vers les grands systèmes moléculaires

En utilisant des algorithmes standard, le temps de calcul des méthodes de fonction d'onde précédemment décrites croît très rapidement avec le nombre de fonctions  $M$  de la base atomique. Ce nombre de fonctions étant proportionnel au nombre d'atomes dans le système considéré, le coût de calcul croît donc également très rapidement avec la taille du système moléculaire.

Par exemple, le temps de calcul de la méthode Hartree-Fock croît formellement en  $M^4$ , ce qui signifie que si on multiplie par 10 la taille du système alors le temps de calcul est multiplié par 10000. Pourtant, grâce à la décroissance des interactions coulombiennes entre deux particules quand leur distance augmente, les systèmes suffisamment grands peuvent toujours être divisés en sous-systèmes ayant des interactions négligeables, et il doit alors être possible dans cette limite d'obtenir un coût de calcul qui ne croît plus que linéairement avec la taille du système. Des algorithmes permettant de faire des calculs Hartree-Fock avec un temps de calcul à croissance linéaire en fonction de la taille du système ont ainsi été développés depuis plusieurs années [5]. Les techniques clés pour atteindre cela sont : travailler dans la base atomique sans passer par la construction des orbitales moléculaires délocalisées sur tout le système ; utiliser des algorithmes dits « directs » dans lesquels les quantités intermédiaires dans le programme sont recalculées quand il est nécessaire au lieu d'être écrites sur le disque dur<sup>7</sup> ; et approcher ou négliger les interactions coulombiennes entre particules à grande distance. Avec ces techniques, on peut faire aujourd'hui des calculs Hartree-Fock sur des systèmes moléculaires ayant plus de 1000 atomes.

La situation est plus compliquée pour les méthodes incluant la corrélation électronique décrites précédemment. En effet, dans une implémentation standard, le temps de calcul de ces méthodes croît très rapidement avec le nombre  $M$  de fonctions de la base atomique. Par exemple, le temps de calcul de la méthode MP2 croît en  $M^5$ , celui des méthodes CISD et CCSD en  $M^6$ , et celui de la méthode CCSD(T) en  $M^7$ . Par ailleurs, il faut savoir que la description de la corrélation dynamique requiert habituellement l'utilisation d'un grand nombre de fonctions par atome (typiquement de l'ordre de 10 à 30 fonctions par atome). Même si la puissance des ordinateurs ne cesse de croître, ces dépendances limitent fortement la taille des systèmes accessibles. Pour cela, ces dernières années de très nombreux travaux ont été entrepris afin de rendre ces méthodes de corrélation applicables à des plus grands systèmes, et tendre comme pour la méthode Hartree-Fock vers une croissance linéaire des coûts de calcul en fonction de la taille des systèmes moléculaires. Nous donnons ici quelques

---

<sup>7</sup> On réduit ainsi considérablement l'espace mémoire de stockage et les temps d'accès aux fichiers.

exemples de développements actuels : les méthodes de corrélation en *orbitales localisées*, les approches réduisant le coût de calcul des *intégrales de répulsion électron-électron*, et les *méthodes explicitement corrélées* permettant de réduire la taille de la base atomique.

#### 4.1 Méthodes de corrélation en orbitales localisées

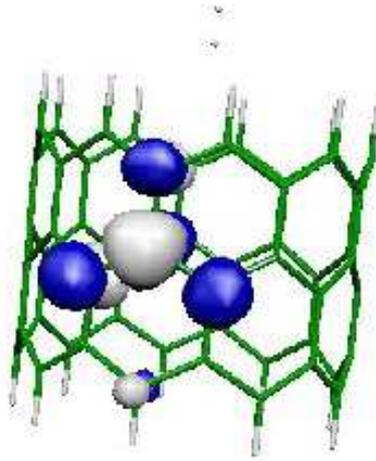
L'idée de ces méthodes est de remplacer les orbitales moléculaires délocalisées sur tout le système par des orbitales localisées dans des régions limitées de la molécule, et de réduire le nombre de déterminants de Slater dans la fonction d'onde en ne sélectionnant que les excitations d'électrons d'une orbitale occupée à une orbitale virtuelle localisées à proximité. Ceci permet d'exploiter la nature locale du phénomène de corrélation électronique en négligeant les déterminants impliquant l'excitation d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale virtuelle très éloignées spatialement et contribuant très peu à la fonction d'onde. Plusieurs variantes de ces méthodes ont été développées utilisant différents critères de sélection des déterminants.

##### 4.1.1 Méthodes basées sur un critère spatial

Le premier critère venant à l'esprit est un critère basé directement sur l'éloignement spatial des orbitales localisées. Cela a été mis en œuvre principalement par les groupes de Ratisbonne et Stuttgart [6], en particulier pour les méthodes des perturbations et des clusters couplés, et popularisé grâce au logiciel MOLPRO [7]. Après un calcul Hartree-Fock, les orbitales sont localisées et réparties en divers domaines de localisation. Selon la séparation spatiale des domaines auxquels appartiennent les orbitales, diverses classes d'excitation sont prises en compte ou négligées. Des systèmes moléculaires assez étendus allant jusqu'à une centaine d'atomes ont ainsi pu être traités par les variantes locales des méthodes MP2 et CCSD (alors renommées LMP2 et LCCSD pour *local* MP2 et *local* CCSD).

##### 4.1.2 Méthodes basées sur un critère énergétique

Une autre approche pour sélectionner les déterminants de Slater considère le critère énergétique de la valeur de l'« intégrale d'échange électron-électron », qui est caractéristique de l'interaction entre déterminants. Cette méthode a été mise en œuvre dans le programme d'interaction de configurations CASDI du groupe de Toulouse [8]. Contrairement à l'approche décrite ci-dessus, il s'agit ici d'une localisation des orbitales *a priori* faisant appel au sens chimique de l'utilisateur. En effet, pour les cas simples, les orbitales localisées peuvent être vues comme une simple description de la structure de Lewis du système. La nature de ces orbitales, orbitales de cœur, orbitales liantes  $\sigma$ ,  $\pi$ , anti-liantes  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ , non-liantes  $n$ , etc... est conservée tout au long de leur optimisation qui peut se faire au niveau MCSCF. Les déterminants excités pris en compte dans un calcul CISD ultérieur dépendent ensuite de la valeur de l'intégrale d'échange électron-électron nécessaire au calcul de l'énergie d'interaction entre deux déterminants. Grâce à cette approche des systèmes inaccessibles jusqu'alors aux calculs de type CISD ont été abordés, comme par exemple l'insertion d'une molécule d'hydrogène dans un nanotube de carbone (voir **Figure 3**).



**Figure 3** : Exemple d'une orbitale localisée de type  $\pi^*$  utilisée pour le calcul de l'approche d'une molécule  $H_2$  vers le centre d'un nanotube de carbone. Les lobes blancs et bleus correspondent à des signes différents de l'orbitale (reproduit de Chang *et al.* [8]).

#### 4.2 Réduction du coût de calcul des intégrales de répulsion électron-électron

Une étape clé dans toutes les méthodes de structure électronique est le calcul des intégrales de répulsion coulombienne électron-électron dans la base des fonctions atomiques qui prennent la forme

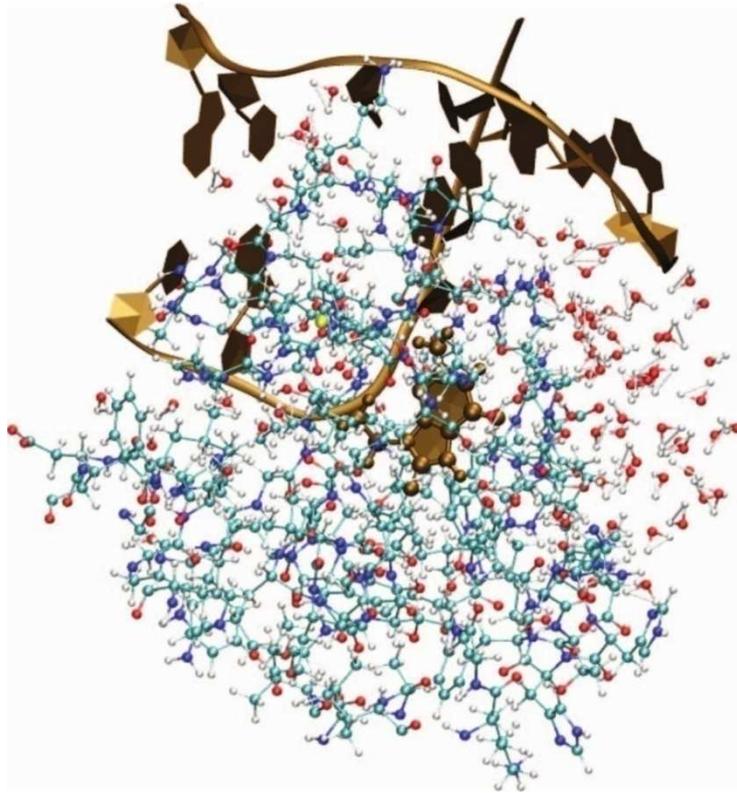
$$\iint \frac{f_i(\mathbf{r}_1)f_j(\mathbf{r}_1)f_k(\mathbf{r}_2)f_l(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

où  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$  repèrent les positions de deux électrons,  $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$  est la distance entre eux, et  $f_i, f_j, f_k, f_l$  sont quatre fonctions atomiques quelconques. S'il y a  $M$  fonctions de base, alors le nombre de ces intégrales électron-électron à calculer croît en  $M^4$ . De plus, les méthodes de corrélation requièrent en général le calcul d'intégrales similaires en termes des orbitales moléculaires qui s'obtiennent à partir de ces intégrales atomiques par une transformation dont le coût de calcul croît en  $M^5$ . Plusieurs approches sont utilisées pour éviter ces goulets d'étranglement du calcul.

Une première approche consiste à éviter le calcul des intégrales de valeurs très faibles en estimant *a priori* les valeurs de ces intégrales. Une deuxième approche met en œuvre des techniques pour obtenir des représentations compactes approchées des intégrales, en particulier afin de diminuer le coût de calcul de la transformation des intégrales de la base atomique à la base des orbitales moléculaires. Cette dernière approche consiste à diminuer le nombre de produits du type  $f_i(\mathbf{r}_1)f_j(\mathbf{r}_1)$  et  $f_k(\mathbf{r}_2)f_l(\mathbf{r}_2)$  en les développant sur une base compacte de fonctions auxiliaires (« *density fitting* ») [9] ou par la transformation mathématique dite de Cholesky [10].

Ces approches sont maintenant largement diffusées au sein de plusieurs logiciels et permettent de réduire fortement les coûts de calcul en introduisant des erreurs négligeables. Par exemple, ce genre de techniques de réduction du nombre d'intégrales combinées à un algorithme MP2

travaillant dans la base atomique ont permis de réaliser récemment un calcul sur un complexe protéine-ADN comportant 2025 atomes [11] (voir **Figure 4**).



**Figure 4** : Un complexe protéine-ADN comportant 2025 atomes qui a fait récemment l'objet d'un calcul MP2 (reproduit de Maurer *et al.* [11]).

### 4.3 Méthodes explicitement corrélées

Un problème majeur de toutes les méthodes de corrélation dynamique exposées précédemment est qu'elles nécessitent l'utilisation de bases atomiques de très grandes tailles. Ceci peut être compris par le fait que lorsque la distance entre deux électrons  $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$  tend vers 0, la fonction d'onde exacte devient linéaire en  $r_{12}$  et s'écrit

$$\Psi \approx \left(1 + \frac{1}{2}r_{12}\right)\Psi(r_{12} = 0) + \dots$$

où  $\Psi(r_{12} = 0)$  est la valeur de la fonction d'onde à distance nulle. Quand on essaie d'approcher la fonction d'onde exacte par un développement en déterminants de Slater construits avec des orbitales développées sur des fonctions de base atomique ne dépendant que des distances électron-noyau, il est alors nécessaire d'utiliser de plus en plus de fonctions de base très oscillantes (de moment angulaire élevé) pour tendre vers la dépendance linéaire en  $r_{12}$ .

Une façon d'éviter cela consiste à introduire explicitement la dépendance en  $r_{12}$  dans l'expression de la fonction d'onde. Cela a été proposé pour l'atome d'hélium dès 1929 par Hylleraas [12]. On parle alors de méthodes « explicitement corrélées ». Ces dernières années, plusieurs groupes ont développé différentes variantes de méthodes des perturbations et des clusters couplés explicitement corrélées. Suivant la forme du terme en  $r_{12}$  introduit, on rencontre les acronymes R12 ou F12 dans le nom de ces différentes méthodes. Combinées avec les méthodes en orbitales localisées et la technique du « density fitting », ce type de méthode permet d'utiliser des bases atomiques de taille modeste tout en atteignant une précision de l'ordre du kJ/mol sur l'énergie pour des systèmes allant jusqu'à environ 50-100 atomes [13].

---

## 5 Conclusion

Les méthodes de la chimie quantique basées sur la résolution directe de l'équation de Schrödinger à l'aide de fonctions d'onde approchées permettent aujourd'hui d'aborder de très nombreux problèmes et ne se cantonnent plus à des systèmes modèles. La convivialité des logiciels associés aux interfaces graphiques pour la mise en œuvre des calculs et l'exploitation des résultats font que de très nombreux travaux mêlent à présent résultats expérimentaux et calculs théoriques.

Les développements actuels visent à obtenir une croissance linéaire du coût du calcul avec la taille du système étudié. L'objectif est de disposer de méthodes de calcul capables de décrire avec précision les effets de corrélation électronique dans les systèmes de grande taille composés de plusieurs milliers d'atomes. Il est essentiel que les nouveaux algorithmes développés exploitent au mieux l'architecture hautement parallèle des ordinateurs d'aujourd'hui et de demain.

À côté des méthodes de calcul basées sur la fonction d'onde décrites dans cet article, d'autres approches sont ardemment poursuivies. Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité occupent aujourd'hui une place majeure en chimie quantique et leur amélioration est toujours d'actualité. D'autres approches comme les méthodes de Monte Carlo quantique pourraient prendre une place plus importante à l'avenir dans un contexte d'essor du calcul parallèle. Plusieurs développements actuels consistent à combiner ces différentes approches pour tirer meilleur profit des avantages de chacune d'elles. De manière similaire, le développement d'approches combinant des méthodes quantiques avec des méthodes de mécanique moléculaire est très actif et permet de traiter des systèmes moléculaires complexes de très grande taille avec des applications en biologie.

---

### Encadré 1 : Expression de l'opérateur hamiltonien

L'expression complète de l'opérateur hamiltonien (sans inclure les effets de relativité restreinte) pour un système composé de  $N$  électrons et de  $K$  noyaux atomiques est

$$\hat{H} = - \sum_{k=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_k} \Delta_{\mathbf{R}_k} - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\mathbf{r}_i} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \\ + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{k=1}^K \sum_{l=k+1}^K \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|}$$

où  $\mathbf{R}_k$  désigne le vecteur donnant la position spatiale du noyau n° k de masse  $M_k$  et de numéro atomique  $Z_k$ ,  $\mathbf{r}_i$  désigne le vecteur donnant la position spatiale de l'électron n° i,  $m_e$  est la masse de l'électron,  $e$  est la charge élémentaire,  $\hbar$  est la constante de Planck réduite, et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

Le premier terme est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux qui s'exprime avec l'opérateur différentiel laplacien qui s'écrit, par exemple, avec les dérivées secondes par rapport aux coordonnées cartésiennes  $\mathbf{R}_k = (X_k, Y_k, Z_k)$ ,

$$\Delta_{\mathbf{R}_k} = \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_k^2}$$

Le deuxième terme est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons qui s'exprime aussi avec l'opérateur différentiel laplacien, par exemple en coordonnées cartésiennes  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ ,

$$\Delta_{\mathbf{r}_i} = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Le troisième terme est l'opérateur d'énergie d'attraction coulombienne entre les noyaux et les électrons, qui dépend inversement des distances entre chaque électron et chaque noyau  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|$ .

Le quatrième terme est l'opérateur d'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons, qui dépend inversement des distances entre chaque paire d'électrons  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ .

Enfin, le dernier terme est l'opérateur d'énergie de répulsion coulombienne entre les noyaux, qui dépend inversement des distances entre chaque paire de noyaux  $|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|$ .

L'opérateur hamiltonien électronique, introduit dans l'approximation de Born-Oppenheimer, correspond aux quatre derniers termes, l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux étant négligé.

---

## Encadré 2 : Déterminant de Slater

La fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons *indépendants* (sans interaction entre eux) prend la forme d'un déterminant de Slater. Pour motiver et illustrer la forme de cette fonction d'onde, considérons tout d'abord le cas d'un système à deux électrons de coordonnées  $\mathbf{x}_1 = (\mathbf{r}_1, \sigma_1)$  et  $\mathbf{x}_2 = (\mathbf{r}_2, \sigma_2)$ , où  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$  sont les coordonnées d'espace des électrons, et  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont leurs coordonnées de spin. Si les électrons sont indépendants, alors

la forme de fonction d'onde du système à deux électrons la plus simple à laquelle on puisse penser est un simple produit de deux orbitales

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2)$$

qui décrit l'électron 1 (de coordonnées  $\mathbf{x}_1$ ) « se trouvant » dans l'orbitale  $\varphi_1$  et l'électron 2 (de coordonnées  $\mathbf{x}_2$ ) « se trouvant » dans l'orbitale  $\varphi_2$ . Cependant, les électrons étant des particules quantiques indiscernables de type fermion, la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons  $\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2$

$$\Phi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$$

ce qui n'est évidemment pas le cas avec la forme ci-dessus. Pour respecter cette condition, on considère un *produit antisymétrique* des deux orbitales

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \varphi_1(\mathbf{x}_1) * \varphi_2(\mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2) - \varphi_2(\mathbf{x}_1)\varphi_1(\mathbf{x}_2)]$$

qui est une combinaison linéaire d'un premier terme décrivant l'électron 1 « se trouvant » dans l'orbitale  $\varphi_1$  et l'électron 2 « se trouvant » dans l'orbitale  $\varphi_2$ , et d'un deuxième terme décrivant l'électron 1 « se trouvant » dans l'orbitale  $\varphi_2$  et l'électron 2 « se trouvant » dans l'orbitale  $\varphi_1$ . Le facteur  $1/\sqrt{2}$  est un facteur de normalisation. Cette dernière forme de fonction d'onde correspond au déterminant d'une matrice  $2 \times 2$

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}$$

L'extension à un système à  $N$  électrons indépendants est immédiate : la fonction d'onde s'écrit comme un produit antisymétrique de  $N$  orbitales, ce qui correspond à un déterminant d'une matrice  $N \times N$  où chaque ligne est composée d'une orbitale occupée successivement par chacun des électrons

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) &= \varphi_1(\mathbf{x}_1) * \varphi_2(\mathbf{x}_2) * \dots * \varphi_N(\mathbf{x}_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{x}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{x}_1) & \varphi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

le facteur de normalisation  $1/\sqrt{N!}$  venant du fait qu'il y a  $N!$  termes dans le déterminant correspondants à toutes les permutations possibles de deux orbitales. La condition d'antisymétrie de la fonction d'onde par permutation de deux électrons est assurée par la propriété d'antisymétrie du déterminant lors de l'échange de deux colonnes.

---

## Références bibliographiques

- [1] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem*, Annalen der Physik **79**, 361-376, 1926.
- [2] M. Born et R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, Annalen der Physik **389**, 457-484, 1927.
- [3] J. A. Pople, *Nobel Lecture: Quantum chemical models*, Review of Modern Physics **71**, 1267-1274, 1999.
- [4] W. Kohn, *Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals*, Review of Modern Physics **71**, 1253-1266, 1999.
- [5] C. Ochsenfeld, J. Kussmann, et D. S. Lambrecht, *Linear-scaling methods in quantum chemistry*, in “Review in Computational Chemistry” **23**, VCH Publishers NY, 1-82, 2007.
- [6] T. Korona, D. Kats, M. Schütz, T. B. Adler, Y. Liu, et H.-J. Werner, *Local approximations for an efficient and accurate treatment of electron correlation and electron excitations in molecules*, in “Linear Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics”, Springer, 345-407, 2011.
- [7] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, et al., *MOLPRO, version 2012.1*, <http://www.molpro.net>.
- [8] C. Chang, C. J. Calzado, N. Ben Amor, J. Sanchez-Marin et D. Maynau, *Multi-scale multireference configuration interaction calculations for large systems using localized orbitals : Partition in zones*, Journal of Chemical Physics **137**, 104102-1/12, 2012.
- [9] H.-J. Werner, F. R. Manby, et P. J. Knowles, *Fast linear scaling second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) using local and density fitting approximations*, Journal of Chemical Physics **118**, 8149-8160, 2003.
- [10] F. Aquilante, L. Boman, J. Boström, H. Koch, R. Lindh, A. Sánchez de Merás, et T. B. Pedersen, *Cholesky decomposition techniques in electronic structure theory*, in “Linear Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics”, Springer, 301-343, 2011.
- [11] S. A. Maurer, D. S. Lambrecht, J. Kussmann, et C. Ochsenfeld, *Efficient distance-including integral screening in linear-scaling Møller-Plesset perturbation theory*, Journal of Chemical Physics **138**, 14101-14112, 2013.
- [12] E. A. Hylleraas, *A new calculation of the energy of Helium in the ground state as well as the lowest term of ortho-Helium*, Zeitschrift für Physik **54**, 347-366, 1929.
- [13] T. B. Adler et H.-J. Werner, *An explicitly correlated local coupled cluster method for calculations of large molecules close to the basis set limit*, Journal of Chemical Physics **135**, 144117-144132, 2011.

## Livres

- Jean-Louis Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Editions CNRS, 1989.
- Gaston Berthier, *Nécessaire de chimie théorique*, Ellipses, 2009.
- Attila Szabo et Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
- Trygve Helgaker, Poul Jørgensen, et Jeppe Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, 2013.