

MCSCF en présence d'une fonction de corrélation de Jastrow

Anthony Scemama, Claudia Filippi

`scemama@lorentz.leidenuniv.nl`

Instituut Lorentz, Leiden, Pays-Bas

Introduction

- Objectif : Méthode précise pour le calcul de transitions électroniques.

Introduction

- Objectif : Méthode précise pour le calcul de transitions électroniques.
- Application de cette méthode à des systèmes d'intérêt biologique (GFP)

Introduction

- Objectif : Méthode précise pour le calcul de transitions électroniques.
- Application de cette méthode à des systèmes d'intérêt biologique (GFP)
- États excités \Leftrightarrow problèmes liés à la corrélation.

Approche usuelle

- Corrélation non-dynamique: quasi dégénérescences d'états

Approche usuelle

- Corrélation non-dynamique: quasi dégénérescences d'états
- Corrélation dynamique: répulsion e-e

Approche usuelle

- Corrélation non-dynamique: quasi dégénérescences d'états
- Corrélation dynamique: répulsion e-e

- $$\Phi = \sum_i^M c_i D_i$$

Les 2 phénomènes sont décrits par la combinaison linéaire de configurations D_i .

Approche usuelle

- Corrélation non-dynamique: quasi dégénérescences d'états
- Corrélation dynamique: répulsion e-e

- $$\Phi = \sum_i^M c_i D_i$$

Les 2 phénomènes sont décrits par la combinaison linéaire de configurations D_i .

- Difficulté à reproduire le cusp e-e avec des bases mono-électroniques

Approche usuelle

- Corrélation non-dynamique: quasi dégénérescences d'états
- Corrélation dynamique: répulsion e-e

- $$\Phi = \sum_i^M c_i D_i$$

Les 2 phénomènes sont décrits par la combinaison linéaire de configurations D_i .

- Difficulté à reproduire le cusp e-e avec des bases mono-électroniques
- Convergence lente des effets de corrélation dynamique (M est grand)

Fonction d'onde explicitement corrélée

- Slater-Jastrow : $\Psi = \mathcal{J}\Phi$

Fonction d'onde explicitement corrélée

- Slater-Jastrow : $\Psi = \mathcal{J}\Phi$
- Corrélation non-dynamique

$$\Phi = \sum_i^M c_i D_i$$

Fonction d'onde explicitement corrélée

- Slater-Jastrow : $\Psi = \mathcal{J}\Phi$

- Corrélation non-dynamique

$$\Phi = \sum_i^M c_i D_i$$

- Corrélation dynamique

$$\mathcal{J} = \exp \left[\sum_i^{N_{\text{elec}}} \sum_{j>i}^{N_{\text{elec}}} a_\sigma \frac{r_{ij}}{1 + b_\sigma r_{ij}} - \sum_i^{N_{\text{elec}}} \sum_M^{N_{\text{nucl}}} P_M(r_{iM}) \right]$$

Fonction d'onde explicitement corrélée

- Slater-Jastrow : $\Psi = \mathcal{J}\Phi$

- Corrélation non-dynamique

$$\Phi = \sum_i^M c_i D_i$$

- Corrélation dynamique

$$\mathcal{J} = \exp \left[\sum_i^{N_{\text{elec}}} \sum_{j>i}^{N_{\text{elec}}} a_\sigma \frac{r_{ij}}{1 + b_\sigma r_{ij}} - \sum_i^{N_{\text{elec}}} \sum_M^{N_{\text{nucl}}} P_M(r_{iM}) \right]$$

- Difficile à intégrer \Rightarrow QMC

Plan de l'exposé

- Méthodes de calcul
 - Monte Carlo Variationnel
 - Diffusion Monte Carlo
 - Qualité de la fonction d'onde

Monte Carlo Variationnel (VMC)

- Pour une fonction d'onde Ψ et un opérateur \hat{O} :

$$\frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 O_L(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N}{\int |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 dr_1 \dots dr_N}$$

Monte Carlo Variationnel (VMC)

- Pour une fonction d'onde Ψ et un opérateur \hat{O} :

$$\frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 O_L(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N}{\int |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 dr_1 \dots dr_N}$$

- $O_L(r_1, \dots, r_N)$ est une fonction *locale* :

$$O_L(r_1, \dots, r_N) = \frac{\hat{O}\Psi(r_1, \dots, r_N)}{\Psi(r_1, \dots, r_N)}$$

Monte Carlo Variationnel (VMC)

- Pour une fonction d'onde Ψ et un opérateur \hat{O} :

$$\frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 O_L(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N}{\int |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 dr_1 \dots dr_N}$$

- $O_L(r_1, \dots, r_N)$ est une fonction *locale* :

$$O_L(r_1, \dots, r_N) = \frac{\hat{O}\Psi(r_1, \dots, r_N)}{\Psi(r_1, \dots, r_N)}$$

- Pour l'hamiltonien on a :

$$E_L(r_1, \dots, r_N) = \frac{\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_N)}{\Psi(r_1, \dots, r_N)}$$

Monte Carlo Variationnel (VMC)

- Pour une fonction d'onde Ψ et un opérateur \hat{O} :

$$\frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 O_L(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N}{\int |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 dr_1 \dots dr_N}$$

- $O_L(r_1, \dots, r_N)$ est une fonction *locale* :

$$O_L(r_1, \dots, r_N) = \frac{\hat{O}\Psi(r_1, \dots, r_N)}{\Psi(r_1, \dots, r_N)}$$

- Pour l'hamiltonien on a :

$$E_L(r_1, \dots, r_N) = \frac{\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_N)}{\Psi(r_1, \dots, r_N)}$$

- Algorithme de Metropolis pour échantillonner la densité

Monte Carlo Variationnel (VMC)

- Pour une fonction d'onde Ψ et un opérateur \hat{O} :

$$\frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 O_L(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N}{\int |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 dr_1 \dots dr_N}$$

- $O_L(r_1, \dots, r_N)$ est une fonction *locale* :

$$O_L(r_1, \dots, r_N) = \frac{\hat{O}\Psi(r_1, \dots, r_N)}{\Psi(r_1, \dots, r_N)}$$

- Pour l'hamiltonien on a :

$$E_L(r_1, \dots, r_N) = \frac{\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_N)}{\Psi(r_1, \dots, r_N)}$$

- Algorithme de Metropolis pour échantillonner la densité

- 30-60% de l'énergie de corrélation

Diffusion Monte Carlo (DMC)

- Projection de l'état fondamental : $\Psi_0 \sim e^{-\hat{H}t} \Psi$

Diffusion Monte Carlo (DMC)

- Projection de l'état fondamental : $\Psi_0 \sim e^{-\hat{H}t} \Psi$
- Fermions \Rightarrow limitation de la méthode liée au caractère antisymétrique de la fonction d'onde

Diffusion Monte Carlo (DMC)

- Projection de l'état fondamental : $\Psi_0 \sim e^{-\hat{H}t} \Psi$
- Fermions \Rightarrow limitation de la méthode liée au caractère antisymétrique de la fonction d'onde
- Nœuds : $\Psi(r_1, \dots, r_N) = 0$
Approximation des nœuds fixés :
Meilleure solution possible avec les mêmes nœuds que la fonction d'onde d'essai.

Diffusion Monte Carlo (DMC)

- Projection de l'état fondamental : $\Psi_0 \sim e^{-\hat{H}t} \Psi$
- Fermions \Rightarrow limitation de la méthode liée au caractère antisymétrique de la fonction d'onde
- Nœuds : $\Psi(r_1, \dots, r_N) = 0$
Approximation des nœuds fixés :
Meilleure solution possible avec les mêmes nœuds que la fonction d'onde d'essai.
- $\mathcal{J} > 0$, donc les nœuds sont imposés par la composante déterminantale Φ
 \Rightarrow optimisation de Φ en présence du facteur de Jastrow \mathcal{J} .

Diffusion Monte Carlo (DMC)

- Projection de l'état fondamental : $\Psi_0 \sim e^{-\hat{H}t} \Psi$
- Fermions \Rightarrow limitation de la méthode liée au caractère antisymétrique de la fonction d'onde
- Nœuds : $\Psi(r_1, \dots, r_N) = 0$
Approximation des nœuds fixés :
Meilleure solution possible avec les mêmes nœuds que la fonction d'onde d'essai.
- $\mathcal{J} > 0$, donc les nœuds sont imposés par la composante déterminantale Φ
 \Rightarrow optimisation de Φ en présence du facteur de Jastrow \mathcal{J} .
- 90-100% de l'énergie de corrélation

Qualité de la fonction d'onde

- La fonction d'onde exacte est fonction propre de \hat{H} :
$$\hat{H}\psi(r_1, \dots, r_N) = E\psi(r_1, \dots, r_N)$$

Qualité de la fonction d'onde

- La fonction d'onde exacte est fonction propre de \hat{H} :
$$\hat{H}\psi(r_1, \dots, r_N) = E\psi(r_1, \dots, r_N)$$
- Une fonction d'onde approchée ne l'est pas :
$$\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_N) = E_L(r_1, \dots, r_N)\Psi(r_1, \dots, r_N)$$

Qualité de la fonction d'onde

- La fonction d'onde exacte est fonction propre de \hat{H} :
$$\hat{H}\psi(r_1, \dots, r_N) = E\psi(r_1, \dots, r_N)$$
- Une fonction d'onde approchée ne l'est pas :
$$\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_N) = E_L(r_1, \dots, r_N)\Psi(r_1, \dots, r_N)$$
- Un estimateur de la qualité de la fonction d'onde est la variance de l'énergie locale :
$$\sigma^2 = 0 \text{ si } \Psi \text{ est fonction propre de } \hat{H}.$$

Qualité de la fonction d'onde

- La fonction d'onde exacte est fonction propre de \hat{H} :
$$\hat{H}\psi(r_1, \dots, r_N) = E\psi(r_1, \dots, r_N)$$
- Une fonction d'onde approchée ne l'est pas :
$$\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_N) = E_L(r_1, \dots, r_N)\Psi(r_1, \dots, r_N)$$
- Un estimateur de la qualité de la fonction d'onde est la variance de l'énergie locale :
$$\sigma^2 = 0 \text{ si } \Psi \text{ est fonction propre de } \hat{H}.$$
- Plus la fonction d'onde est “bonne”, plus la convergence du calcul est rapide.

Qualité de la fonction d'onde

- La fonction d'onde exacte est fonction propre de \hat{H} :
$$\hat{H}\psi(r_1, \dots, r_N) = E\psi(r_1, \dots, r_N)$$
- Une fonction d'onde approchée ne l'est pas :
$$\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_N) = E_L(r_1, \dots, r_N)\Psi(r_1, \dots, r_N)$$
- Un estimateur de la qualité de la fonction d'onde est la variance de l'énergie locale :
$$\sigma^2 = 0 \text{ si } \Psi \text{ est fonction propre de } \hat{H}.$$
- Plus la fonction d'onde est “bonne”, plus la convergence du calcul est rapide.
- Méthode en $\mathcal{O}(N^3)$ qui peut être rendue $\mathcal{O}(N)$.

Plan de l'exposé

- Méthodes de calcul
 - Monte Carlo Variationnel
 - Diffusion Monte Carlo
 - Qualité de la fonction d'onde
- Optimisation de la fonction d'onde
 - Coefficients de l'IC
 - Orbitales
 - State-average

Optimisation des coefficients de l'IC

- La fonction d'onde à optimiser est :

$$\Psi = \sum_i^{N_{\text{det}}} c_i \mathcal{J} D_i$$

Optimisation des coefficients de l'IC

- La fonction d'onde à optimiser est :

$$\Psi = \sum_i^{N_{\text{det}}} c_i \mathcal{J} D_i$$

- Échantillonnage par VMC de :

Optimisation des coefficients de l'IC

- La fonction d'onde à optimiser est :

$$\Psi = \sum_i^{N_{\text{det}}} c_i \mathcal{J}D_i$$

- Échantillonnage par VMC de :

- l'hamiltonien IC : $\mathbf{H}_{ij} = \frac{\langle \mathcal{J}D_i | \hat{H} | \mathcal{J}D_j \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$

Optimisation des coefficients de l'IC

- La fonction d'onde à optimiser est :

$$\Psi = \sum_i^{N_{\text{det}}} c_i \mathcal{J}D_i$$

- Échantillonnage par VMC de :

- l'hamiltonien IC : $\mathbf{H}_{ij} = \frac{\langle \mathcal{J}D_i | \hat{H} | \mathcal{J}D_j \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$

- la matrice de recouvrement : $\mathbf{S}_{ij} = \frac{\langle \mathcal{J}D_i | \mathcal{J}D_j \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$

Optimisation des coefficients de l'IC

- La fonction d'onde à optimiser est :

$$\Psi = \sum_i^{N_{\text{det}}} c_i \mathcal{J}D_i$$

- Échantillonnage par VMC de :

- l'hamiltonien IC : $\mathbf{H}_{ij} = \frac{\langle \mathcal{J}D_i | \hat{H} | \mathcal{J}D_j \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$

- la matrice de recouvrement : $\mathbf{S}_{ij} = \frac{\langle \mathcal{J}D_i | \mathcal{J}D_j \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$

- Résolution de $\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{E}\mathbf{S}\mathbf{c}$.

CI : C₂

	c_1	c_2	$\langle E \rangle$	σ^2
$\Phi_0 = \text{CAS}(2,2)$	0.8862	-0.4633	-10.7541	1.41
VMC				
$\mathcal{J}\Phi_0$	0.8862	-0.4633	-11.0036(6)	0.17
$\mathcal{J}\Phi_{\text{CI}}$	0.9356	-0.3530	-11.0078(9)	0.17
DMC				
$\mathcal{J}\Phi_0$	0.8862	-0.4633	-11.0383(5)	0.18
$\mathcal{J}\Phi_{\text{CI}}$	0.9356	-0.3530	-11.0418(7)	0.18

Optimisation des orbitales : super-CI

- Variations des orbitales exprimées comme des simples excitations :

$$\Psi' = \mathcal{J}\Phi' = \mathcal{J} \sum_i \left(c_i D_i + \sum_j^{\text{occ}} \sum_l \tilde{c}_i^{j \rightarrow l} D_i^{j \rightarrow l} \right)$$

Optimisation des orbitales : super-CI

- Variations des orbitales exprimées comme des simples excitations :

$$\Psi' = \mathcal{J}\Phi' = \mathcal{J} \sum_i \left(c_i D_i + \sum_j^{\text{occ}} \sum_l \tilde{c}_i^{j \rightarrow l} D_i^{j \rightarrow l} \right)$$

- Orbitales optimales $\Rightarrow \{ \tilde{c}_i^{j \rightarrow l} \} = 0$

Optimisation des orbitales : super-CI

- Variations des orbitales exprimées comme des simples excitations :

$$\Psi' = \mathcal{J}\Phi' = \mathcal{J} \sum_i \left(c_i D_i + \sum_j^{\text{occ}} \sum_l \tilde{c}_i^{j \rightarrow l} D_i^{j \rightarrow l} \right)$$

- Orbitales optimales $\Rightarrow \{\tilde{c}_i^{j \rightarrow l}\} = 0$
- Trop de simples excitations pour échantillonner la matrice d'IC complète \Rightarrow approche moins coûteuse.

Potentiel de fluctuation de l'énergie (EFP)

$$\bullet \Psi' = \Psi + \sum_k \delta_k \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} = \Psi \left(1 + \sum_k \delta_k O_k \right) \quad O_k = \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k}$$

Potentiel de fluctuation de l'énergie (EFP)

- $\Psi' = \Psi + \sum_k \delta_k \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} = \Psi \left(1 + \sum_k \delta_k O_k \right) \quad O_k = \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k}$

- L'énergie est stationnaire si les dérivées sont nulles :

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \delta_k} \right|_{\delta=0} = 2 \langle (E_L - \bar{E})(O_k - \bar{O}) \rangle_{\Psi^2} = 0$$

Potentiel de fluctuation de l'énergie (EFP)

- $\Psi' = \Psi + \sum_k \delta_k \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} = \Psi \left(1 + \sum_k \delta_k O_k \right) \quad O_k = \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k}$
- L'énergie est stationnaire si les dérivées sont nulles :
$$\left. \frac{\partial E}{\partial \delta_k} \right|_{\delta=0} = 2 \langle (E_L - \bar{E})(O_k - \bar{O}) \rangle_{\Psi^2} = 0$$
- Si l'énergie est stationnaire, les fluctuations de E_L et O_k sont décorréélées.

Potentiel de fluctuation de l'énergie (EFP)

- $\Psi' = \Psi + \sum_k \delta_k \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} = \Psi \left(1 + \sum_k \delta_k O_k \right) \quad O_k = \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k}$

- L'énergie est stationnaire si les dérivées sont nulles :

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \delta_k} \right|_{\delta=0} = 2 \langle (E_L - \bar{E})(O_k - \bar{O}) \rangle_{\Psi^2} = 0$$

- Si l'énergie est stationnaire, les fluctuations de E_L et O_k sont décorrélées.
- \bar{E} ne peut pas être améliorée en ajoutant des combinaisons linéaires de fonctions O_k .

Potentiel de fluctuation de l'énergie (EFP)

- Ajustement aux moindres carrés des fluctuations de E_L avec O_k :

$$\chi^2 = \left\langle \left(E_L - \bar{E} - \sum_k V_k O_k \right)^2 \right\rangle_{\Psi^2}$$

Potentiel de fluctuation de l'énergie (EFP)

- Ajustement aux moindres carrés des fluctuations de E_L avec O_k :

$$\chi^2 = \left\langle \left(E_L - \bar{E} - \sum_k V_k O_k \right)^2 \right\rangle_{\Psi^2}$$

- Si Ψ est optimale, χ^2 est minimal donc $\{V_k\} = 0$.

Potentiel de fluctuation de l'énergie (EFP)

- Ajustement aux moindres carrés des fluctuations de E_L avec O_k :

$$\chi^2 = \langle (E_L - \bar{E} - \sum_k V_k O_k)^2 \rangle_{\Psi^2}$$

- Si Ψ est optimale, χ^2 est minimal donc $\{V_k\} = 0$.

- Si Ψ n'est pas optimale, on minimise $\chi^2 \longrightarrow \frac{\partial \chi^2}{\partial V_k} = 0$

Potentiel de fluctuation de l'énergie (EFP)

- Ajustement aux moindres carrés des fluctuations de E_L avec O_k :

$$\chi^2 = \left\langle \left(E_L - \bar{E} - \sum_k V_k O_k \right)^2 \right\rangle_{\Psi^2}$$

- Si Ψ est optimale, χ^2 est minimal donc $\{V_k\} = 0$.

- Si Ψ n'est pas optimale, on minimise $\chi^2 \longrightarrow \frac{\partial \chi^2}{\partial V_k} = 0$

- Système d'équations linéaires :

$$\langle (E_L - \bar{E})(O_m - \bar{O}_m) \rangle_{\Psi^2} = \sum_k V_k \langle (O_k - \bar{O}_k)(O_m - \bar{O}_m) \rangle_{\Psi^2}$$

Que faire avec $V_k \neq 0$?

- $\chi^2 = \left\langle \left(\frac{\hat{H} \mathcal{J} \Phi}{\mathcal{J} \Phi} - \bar{E} - \sum_k V_k O_k \right)^2 \right\rangle_{\Psi^2}$

Que faire avec $V_k \neq 0$?

- $\chi^2 = \left\langle \left(\frac{\hat{H} \mathcal{J} \Phi}{\mathcal{J} \Phi} - \bar{E} - \sum_k V_k O_k \right)^2 \right\rangle_{\Psi^2}$
- $\hat{H} \psi = E \psi$

Que faire avec $V_k \neq 0$?

- $\chi^2 = \left\langle \left(\frac{\hat{H} \mathcal{J} \Phi}{\mathcal{J} \Phi} - \bar{E} - \sum_k V_k O_k \right)^2 \right\rangle_{\Psi^2}$

- $\hat{H} \psi = E \psi$

- Si $\psi = \mathcal{J} \phi$, $\hat{H} \mathcal{J} \phi = E \mathcal{J} \phi$

Que faire avec $V_k \neq 0$?

- $\chi^2 = \left\langle \left(\frac{\hat{H} \mathcal{J} \Phi}{\mathcal{J} \Phi} - \bar{E} - \sum_k V_k O_k \right)^2 \right\rangle_{\Psi^2}$

- $\hat{H} \psi = E \psi$

- Si $\psi = \mathcal{J} \phi$, $\hat{H} \mathcal{J} \phi = E \mathcal{J} \phi$

- $\mathcal{J}^{-1} \hat{H} \mathcal{J} \phi = E \phi$

Que faire avec $V_k \neq 0$?

- $\chi^2 = \langle (\frac{\hat{H}\mathcal{J}\Phi}{\mathcal{J}\Phi} - \bar{E} - \sum_k V_k O_k)^2 \rangle_{\Psi^2}$
- $\hat{H}\psi = E\psi$
- Si $\psi = \mathcal{J}\phi$, $\hat{H}\mathcal{J}\phi = E\mathcal{J}\phi$
- $\mathcal{J}^{-1}\hat{H}\mathcal{J}\phi = E\phi$
- ϕ est fonction propre de $\mathcal{J}^{-1}\hat{H}\mathcal{J}$ avec la même valeur propre E

Que faire avec $V_k \neq 0$?

- $\chi^2 = \left\langle \left(\frac{\hat{H} \mathcal{J} \Phi}{\mathcal{J} \Phi} - \bar{E} - \sum_k V_k O_k \right)^2 \right\rangle_{\Psi^2}$

Que faire avec $V_k \neq 0$?

- $\chi^2 = \left\langle \left(\frac{\hat{H} \mathcal{J} \Phi}{\mathcal{J} \Phi} - \bar{E} - \sum_k V_k O_k \right)^2 \right\rangle_{\Psi^2}$
- En général, Φ est fonction propre d'un hamiltonien approché $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)}$ (Hartree-Fock, Kohn-Sham, MCSCF, ...)

Que faire avec $V_k \neq 0$?

- $\chi^2 = \left\langle \left(\frac{\hat{H} \mathcal{J} \Phi}{\mathcal{J} \Phi} - \bar{E} - \sum_k V_k O_k \right)^2 \right\rangle_{\Psi^2}$
- En général, Φ est fonction propre d'un hamiltonien approché $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)}$ (Hartree-Fock, Kohn-Sham, MCSCF, ...)
- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)}$ est une approximation de $\mathcal{J}^{-1} \hat{H} \mathcal{J}$

Que faire avec $V_k \neq 0$?

- $\chi^2 = \langle (\frac{\hat{H}\mathcal{J}\Phi}{\mathcal{J}\Phi} - \bar{E} - \sum_k V_k O_k)^2 \rangle_{\Psi^2}$
- En général, Φ est fonction propre d'un hamiltonien approché $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)}$ (Hartree-Fock, Kohn-Sham, MCSCF, ...)
- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)}$ est une approximation de $\mathcal{J}^{-1}\hat{H}\mathcal{J}$
- Si on améliore $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}$, ses fonctions propres vont être plus proches des fonctions propres de $\mathcal{J}^{-1}\hat{H}\mathcal{J}$

Que faire avec $V_k \neq 0$?

- $\chi^2 = \left\langle \left(\frac{\hat{H} \mathcal{J} \Phi}{\mathcal{J} \Phi} - \bar{E} - \sum_k V_k O_k \right)^2 \right\rangle_{\Psi^2}$
- En général, Φ est fonction propre d'un hamiltonien approché $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)}$ (Hartree-Fock, Kohn-Sham, MCSCF, ...)
- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)}$ est une approximation de $\mathcal{J}^{-1} \hat{H} \mathcal{J}$
- Si on améliore $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}$, ses fonctions propres vont être plus proches des fonctions propres de $\mathcal{J}^{-1} \hat{H} \mathcal{J}$
- Les V_k sont utilisés pour améliorer itérativement $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}$ jusqu'à $\{V_k\} = 0$.

EFP : Schéma itératif

- Au départ : $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)}$ (CI) avec les états propres $\{\Phi_i\}$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)} = \sum_k E_k |\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|$$

EFP : Schéma itératif

- Au départ : $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)}$ (CI) avec les états propres $\{\Phi_i\}$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)} = \sum_k E_k |\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|$$

- Les variations de Φ_0 sont réalisées dans l'espace des états $\{\Phi_i\}$:

$$\Psi = \mathcal{J}\Phi_0 \longrightarrow \Psi' = \mathcal{J}\Phi_0 \left(1 + \sum_k \delta_k \frac{\Phi_k}{\Phi_0} \right)$$

EFP : Schéma itératif

- Au départ : $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)}$ (CI) avec les états propres $\{\Phi_i\}$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)} = \sum_k E_k |\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|$$

- Les variations de Φ_0 sont réalisées dans l'espace des états $\{\Phi_i\}$:

$$\Psi = \mathcal{J}\Phi_0 \longrightarrow \Psi' = \mathcal{J}\Phi_0 \left(1 + \sum_k \delta_k \frac{\Phi_k}{\Phi_0} \right)$$

- Les fluctuations de l'énergie sont ajustées avec

$$O_k = \frac{\Phi_k}{\Phi_0} :$$

$$\langle (E_L - \bar{E})(O_m - \bar{O}_m) \rangle_{\Psi^2} = \sum_k V_k \langle (O_k - \bar{O}_k)(O_m - \bar{O}_m) \rangle_{\Psi^2}$$

EFP : Schéma itératif

- Au départ : $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)}$ (CI) avec les états propres $\{\Phi_i\}$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)} = \sum_k E_k |\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|$$

- Les variations de Φ_0 sont réalisées dans l'espace des états $\{\Phi_i\}$:

$$\Psi = \mathcal{J}\Phi_0 \longrightarrow \Psi' = \mathcal{J}\Phi_0 \left(1 + \sum_k \delta_k \frac{\Phi_k}{\Phi_0} \right)$$

- Les fluctuations de l'énergie sont ajustées avec

$$O_k = \frac{\Phi_k}{\Phi_0} :$$

$$\langle (E_L - \bar{E})(O_m - \bar{O}_m) \rangle_{\Psi^2} = \sum_k V_k \langle (O_k - \bar{O}_k)(O_m - \bar{O}_m) \rangle_{\Psi^2}$$

- $V_k = \langle \mathcal{J}\Phi_0^{(0)} | \hat{H} | \mathcal{J}\Phi_k^{(0)} \rangle$

EFP : Schéma itératif

- Un nouvel hamiltonien est construit comme :

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(1)} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)} + \sum_k V_k (|\Phi_k\rangle\langle\Phi_0| + |\Phi_0\rangle\langle\Phi_k|)$$

EFP : Schéma itératif

- Un nouvel hamiltonien est construit comme :

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(1)} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)} + \sum_k V_k (|\Phi_k\rangle\langle\Phi_0| + |\Phi_0\rangle\langle\Phi_k|)$$

- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(1)}$ est diagonalisé \Rightarrow nouveaux états propres.

EFP : Schéma itératif

- Un nouvel hamiltonien est construit comme :

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(1)} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(0)} + \sum_k V_k (|\Phi_k\rangle\langle\Phi_0| + |\Phi_0\rangle\langle\Phi_k|)$$

- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(1)}$ est diagonalisé \Rightarrow nouveaux états propres.

- On itère jusqu'à $V_k = \langle \mathcal{J}\Phi_0^{(0)} | \hat{H} | \mathcal{J}\Phi_k^{(0)} \rangle = 0$

Approche perturbative

- Éviter le calcul, le stockage et la diagonalisation de $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}$

Approche perturbative

- Éviter le calcul, le stockage et la diagonalisation de $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}$

- Traitement en perturbations :

$$\Phi'_0 = \Phi_0 - \sum_{k \neq 0} \frac{V_k}{E_k - E_0} \Phi_k$$

où E_k is l'énergie de l'état propre Φ_k

Approche perturbative

- Éviter le calcul, le stockage et la diagonalisation de $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}$

- Traitement en perturbations :

$$\Phi'_0 = \Phi_0 - \sum_{k \neq 0} \frac{V_k}{E_k - E_0} \Phi_k$$

où E_k is l'énergie de l'état propre Φ_k

- Estimation des différences d'énergies $E_k - E_0$

Exemple : 1 déterminant, couche fermée

On optimise les orbitales canoniques occupées φ_i en mélangeant les virtuelles φ_l

- Construction des déterminants SX: $\{D_0^{i \rightarrow l}\}$

Exemple : 1 déterminant, couche fermée

On optimise les orbitales canoniques occupées φ_i en mélangeant les virtuelles φ_l

- Construction des déterminants SX: $\{D_0^{i \rightarrow l}\}$
- Calcul par VMC de $\langle \Delta E \Delta O^{i \rightarrow l} \rangle$ et de $\langle \Delta O^{i \rightarrow l} \Delta O^{j \rightarrow m} \rangle$

$$\text{avec } O^{i \rightarrow l} = \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_{il}} = \frac{\Phi^{i \rightarrow l}}{\Phi} = \frac{D_0^{i \rightarrow l}}{D_0}$$

Exemple : 1 déterminant, couche fermée

On optimise les orbitales canoniques occupées φ_i en mélangeant les virtuelles φ_l

- Construction des déterminants SX: $\{D_0^{i \rightarrow l}\}$
- Calcul par VMC de $\langle \Delta E \Delta O^{i \rightarrow l} \rangle$ et de $\langle \Delta O^{i \rightarrow l} \Delta O^{j \rightarrow m} \rangle$
avec $O^{i \rightarrow l} = \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_{il}} = \frac{\Phi^{i \rightarrow l}}{\Phi} = \frac{D_0^{i \rightarrow l}}{D_0}$
- Calcul des $\{V^{i \rightarrow l}\}$ par minimisation de χ^2

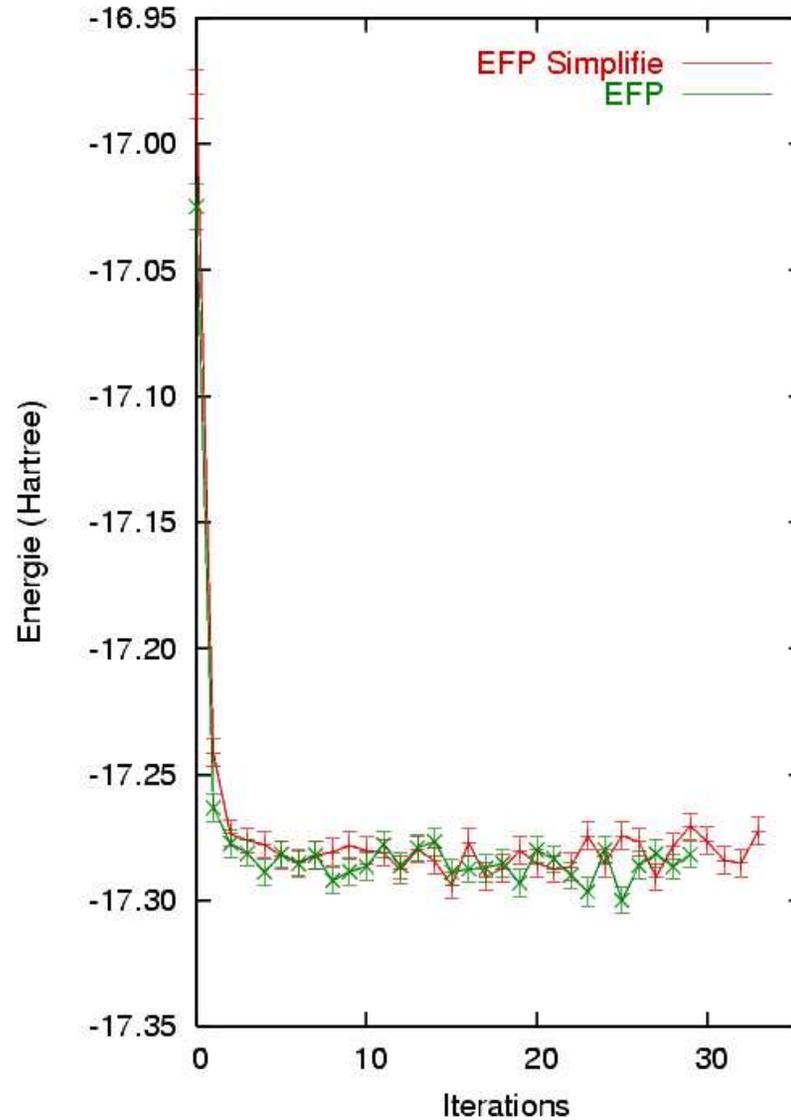
Exemple : 1 déterminant, couche fermée

On optimise les orbitales canoniques occupées φ_i en mélangeant les virtuelles φ_l

- Construction des déterminants SX: $\{D_0^{i \rightarrow l}\}$
- Calcul par VMC de $\langle \Delta E \Delta O^{i \rightarrow l} \rangle$ et de $\langle \Delta O^{i \rightarrow l} \Delta O^{j \rightarrow m} \rangle$
avec $O^{i \rightarrow l} = \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_{il}} = \frac{\Phi^{i \rightarrow l}}{\Phi} = \frac{D_0^{i \rightarrow l}}{D_0}$
- Calcul des $\{V^{i \rightarrow l}\}$ par minimisation de χ^2
- Mise à jour des orbitales :

$$\varphi_i \longrightarrow \varphi'_i = \varphi_i - \sum_l^{\text{virt}} \frac{V^{i \rightarrow l}}{\epsilon_l^{\text{HF}} - \epsilon_i^{\text{HF}}} \varphi_l$$

Exemple : 1 déterminant, couche fermée

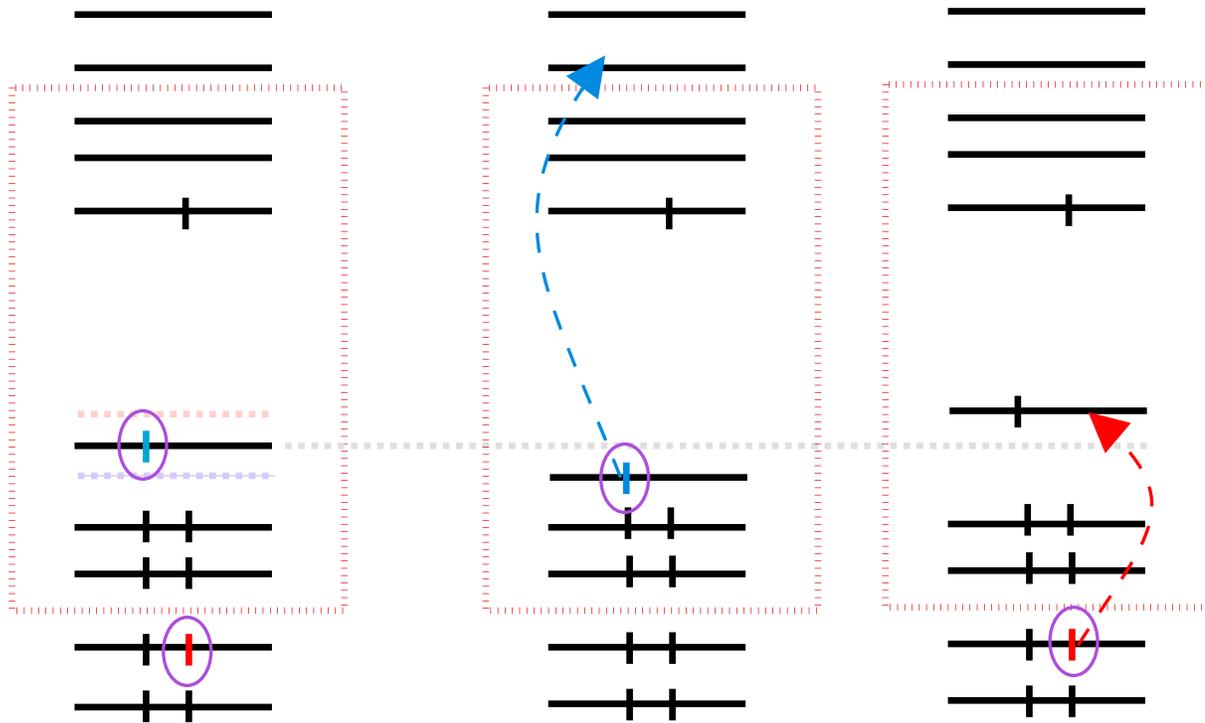


Estimation de $E_k - E_0$

- Nécessite les orbitales canoniques MCSCF

Estimation de $E_k - E_0$

- Nécessite les orbitales canoniques MCSCF



MCSCF : C₂

	c_1	c_2	$\langle E \rangle$	σ^2
$\Phi_0 = \text{CAS}(2,2)$	0.8862	-0.4633	-10.7541	1.41
VMC				
$\mathcal{J}\Phi_0$	0.8862	-0.4633	-11.0036(6)	0.17
$\mathcal{J}\Phi_{\text{CI}}$	0.9356	-0.3530	-11.0078(9)	0.17
$\mathcal{J}\Phi_{\text{MCSCF}}$	0.9354	-0.3535	-11.0149(9)	0.16
DMC				
$\mathcal{J}\Phi_0$	0.8862	-0.4633	-11.0383(5)	0.18
$\mathcal{J}\Phi_{\text{CI}}$	0.9356	-0.3530	-11.0418(7)	0.18
$\mathcal{J}\Phi_{\text{MCSCF}}$	0.9534	-0.3535	-11.0457(4)	0.16

State average

- On minimise $E_{SA} = \sum_i w_i \frac{\langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}$

State average

- On minimise $E_{\text{SA}} = \sum_i w_i \frac{\langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}$
- $\chi^2 = \sum_i w_i \langle (E_L^{(i)} - \sum_k V_{ki} O_{ki}) \rangle_{\Psi_i^2}$

State average

- On minimise $E_{SA} = \sum_i w_i \frac{\langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}$
- $\chi^2 = \sum_i w_i \langle (E_L^{(i)} - \sum_k V_{ki} O_{ki}) \rangle_{\Psi_i^2}$
- \Rightarrow Ensemble d'équations linéaires pour chaque état

State average

- On minimise $E_{SA} = \sum_i w_i \frac{\langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}$
- $\chi^2 = \sum_i w_i \langle (E_L^{(i)} - \sum_k V_{ki} O_{ki}) \rangle_{\Psi_i^2}$
- \Rightarrow Ensemble d'équations linéaires pour chaque état
- Les V_{ki} sont utilisés pour construire $\Gamma^{(i)}$

State average

- On minimise $E_{SA} = \sum_i w_i \frac{\langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}$
- $\chi^2 = \sum_i w_i \langle (E_L^{(i)} - \sum_k V_{ki} O_{ki}) \rangle_{\Psi_i^2}$
- \Rightarrow Ensemble d'équations linéaires pour chaque état
- Les V_{ki} sont utilisés pour construire $\Gamma^{(i)}$
- $\Gamma^{SA} = \sum_i w_i \Gamma^{(i)}$

State average

- On minimise $E_{SA} = \sum_i w_i \frac{\langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}$
- $\chi^2 = \sum_i w_i \langle (E_L^{(i)} - \sum_k V_{ki} O_{ki}) \rangle_{\Psi_i^2}$
- \Rightarrow Ensemble d'équations linéaires pour chaque état
- Les V_{ki} sont utilisés pour construire $\Gamma^{(i)}$
- $\Gamma^{SA} = \sum_i w_i \Gamma^{(i)}$
- Γ^{SA} est diagonalisée \Rightarrow orbitales naturelles améliorées

MCSCF : C₂

	c_1	c_2	$\langle E \rangle$	σ^2
VMC				
$\mathcal{J}\Phi_0$	0.8862	-0.4633	-11.0036(6)	0.17
$\mathcal{J}\Phi_1$	0.4633	0.8862	-10.6805(18)	0.23
$\mathcal{J}\Phi_{0,\text{MCSCF}}$	0.9357	-0.3528	-11.0123(9)	0.16
$\mathcal{J}\Phi_{1,\text{MCSCF}}$	0.3528	0.9357	-10.7167(11)	0.18
DMC				
$\mathcal{J}\Phi_0$	0.8862	-0.4633	-11.0383(5)	0.18
$\mathcal{J}\Phi_1$	0.4633	0.8862	-10.7628(7)	0.24
$\mathcal{J}\Phi_{0,\text{MCSCF}}$	0.9343	-0.3563	-11.0443(5)	0.16
$\mathcal{J}\Phi_{1,\text{MCSCF}}$	0.3528	0.9357	-10.7803(6)	0.19

Autres exemple : Ethylène

- Expérimental 8.29 eV

Autres exemple : Ethylène

- Expérimental 8.29 eV
- MR-CI 8.21 eV

Autres exemple : Ethylène

- Expérimental 8.29 eV
- MR-CI 8.21 eV
- CAS(4,4)/DMC sans optimisation des orbitales

Autres exemple : Ethylène

- Expérimental 8.29 eV
- MR-CI 8.21 eV
- CAS(4,4)/DMC sans optimisation des orbitales
- DMC : 6.92(6) eV

Autres exemple : Ethylène

- Expérimental 8.29 eV
- MR-CI 8.21 eV
- CAS(4,4)/DMC sans optimisation des orbitales
- DMC : 6.92(6) eV
- CAS(4,4)/DMC avec optimisation des orbitales

Autres exemple : Ethylène

- Expérimental 8.29 eV
- MR-CI 8.21 eV
- CAS(4,4)/DMC sans optimisation des orbitales
- DMC : 6.92(6) eV
- CAS(4,4)/DMC avec optimisation des orbitales
- DMC : 8.29(5) eV

Conclusion

- Réduction de l'erreur des nœuds fixés
⇒ Meilleures descriptions des états fondamentaux et excités au niveau DMC

Conclusion

- Réduction de l'erreur des nœuds fixés
⇒ Meilleures descriptions des états fondamentaux et excités au niveau DMC
- Énergies d'excitations de qualité MR-CI

Conclusion

- Réduction de l'erreur des nœuds fixés
⇒ Meilleures descriptions des états fondamentaux et excités au niveau DMC
- Énergies d'excitations de qualité MR-CI
- Très peu de CSF nécessaires

Conclusion

- Réduction de l'erreur des nœuds fixés
⇒ Meilleures descriptions des états fondamentaux et excités au niveau DMC
- Énergies d'excitations de qualité MR-CI
- Très peu de CSF nécessaires
- Application à la GFP en cours...