SYSTEMES A PLUSIEURS ELECTRONS

Professeur Abdelali Rahmani
Master de Physique des Appliquée et Ingénierie Physique 2019/2020
Université MY Ismaïl, Faculté des Sciences

Contents

1 Introduction **2**

2 Equation de Schrödinger d'un système moléculaire **2**

3 Approximation de Born-Oppenheimer **3**

4 Méthode de Hartree **4**
4.1 Principe 4
4.2 Equations de Hartree 4
4.3 Discussion 6

5 Méthode de Hartree-Fock **6**
5.1 Position du problème 6
5.2 Equations de Hartree-Fock 7
5.3 Bases de développement 8
5.4 Discussion 9

1 Introduction

L'objectif ultime de toutes techniques est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètres ajustés á l'expérience. Cependant, une solution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible en raison du très grand nombre de particules constituant le système et nous avons alors recours à des approximations. Dans ce chapitre, nous discuterons tout d'abord de l'équation de Schrödinger des systèmes moléculaires. Nous écrirons l'hamiltonien d'un tel système dans l'approximation de Born- Oppenheimer et nous verrons que cette approximation, consistant à découpler les degrés de liberté nucléaire et électronique. Ensuite, nous rappelerons les méthodes de Hartree et de Hartree-Fock dont le formalisme repose sur la fonction d'onde. On montrera que ces méthodes, qui sont à la base des méthodes de modélisation en chimie quantique, possèdent certains inconvénients liés d'une part au traitement de la corrélation électronique, et d'autre part á un temps de calcul important.

2 Equation de Schrödinger d'un système moléculaire

L'hamiltonien d'un système moléculaire constitué de K noyaux et de N électrons est défini comme la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle. L'énergie cinétique comprend deux contributions, T_e et T_n, correspondant aux mouvements respectifs des N électrons et des K noyaux. L'énergie potentielle comprend deux termes, V_{ee} et V_{nn}, associés respectivement aux répulsions coulombiennes entre les électrons et entre les noyaux, ainsi qu'un troisième terme V_{en}, attribué aux forces attractives entre les électrons et les noyaux. Dans ces conditions, l'hamiltonien $\mathcal{H}$ d'un système moléculaire peut se mettre, dans l'approximation non relativiste, sous la forme symbolique

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{en} + V_{nn} + V_{ee}. \tag{1}$$

En définissant les vecteurs, r_i $(i = 1, ..., N)$ et R_I $(I = 1, ..., K)$, comme la position respective de l'électron i et du noyau I de masse m_I et de numéro atomique Z_I, les différents termes de l'équation (1) s'écrivent[1]

$$T_n = -\sum_{I=1}^{K} \frac{\Delta_I}{2m_I}, \tag{2}$$

$$T_e = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\Delta_i}{2}, \tag{3}$$

$$V_{en} = -\sum_{i=1}^{N}\sum_{I=1}^{K} \frac{Z_I}{|\, r_i - \ R_I|}, \tag{4}$$

$$V_{nn} = \sum_{I=1}^{K}\sum_{J=I+1}^{K} \frac{Z_I Z_J}{|\, R_I - \ R_J|}, \tag{5}$$

[1]Conformément á l'usage en modélisation *ab initio*, toutes les équations de ce chapitre sont écrites en unités atomiques: $\hbar = m_e = e = 1$, oú m_e et e sont respectivement la masse de l'électron et la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale á -1).

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{1}{\mid r_i - \ r_j \mid}, \tag{6}$$

oú Δ_i et Δ_I sont les symboles respectifs du laplacien de l'électron i et noyau I.

L'équation de Schrödinger des états stationnaires d'un système moléculaire est alors de la forme

$$\mathcal{H}\ \Psi(\{\ r\}, \{\ R\}) = E\ \Psi(\{\ r\}, \{\ R\}), \tag{7}$$

oú les vecteurs, $\{\ r\} = \ r_1, ..., \ r_N$ et $\{\ R\} = \ R_1, ..., \ R_K$, représentent respectivement l'ensemble des coordonnées électroniques et nucléaires du système. Ψ est la fonction d'onde associée á l'état stationnaire d'énergie E. Elle dépend, si on néglige le spin, de $3K$ coordonnées nucléaires et de $3N$ coordonnées électroniques.

La résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires (7) permet en principe de connaitre la fonction d'onde Ψ et l'énergie E décrivant le système moléculaire. Cependant, en raison du nombre très important de degrés de liberté contenu dans cette équation, nous avons affaire á un problème qui est trop complexe pour etre résolu sous cette forme (problème de type $(3K+3N)$-corps). Par conséquent, nous allons devoir faire des approximations dont la première est l'approximation de Born-Oppenheimer.

3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste á séparer les degrés de liberté associés aux électrons et ceux associés aux noyaux. On la justifie en soulignant que le mouvement des noyaux est nécessairement très lent par rapport á celui des électrons en raison de leur plus grande inertie. Il s'ensuit que la fonction d'onde Ψ de la molécule peut etre approximée par le produit d'une fonction d'onde électronique Ψ_{elec}, dans laquelle les coordonnées nucléaires interviennent uniquement en tant que paramètres, et d'une fonction d'onde nucléaire Ψ_{nucl}, telle que

$$\Psi(\{\ r\}, \{\ R\}) = \Psi_{elec}(\{\ r\}; \{\ R\})\ \Psi_{nucl}(\{\ R\}), \tag{8}$$

oú le signe ";" souligne la dépendance paramétrique des coordonnées nucléaires dans Ψ_{elec}.

Dans ces conditions, la résolution de l'équation de Schrödinder (7) se ramène á la résolution de deux équations interdépendantes via le terme $E_{elec}(\{\ R\})$ associé á l'énergie électronique:

$$[T_e + V_{ee} + V_{en}]\ \Psi_{elec}(\{\ r\}; \{\ R\}) = E_{elec}(\{\ R\})\ \Psi_{elec}(\{\ r\}; \{\ R\}) \tag{9}$$

$$[T_n + V_{nn} + E_{elec}(\{\ R\})]\ \Psi_{nucl}(\{\ R\}) = E\ \Psi_{nucl}(\{\ R\}). \tag{10}$$

Les hamiltoniens relatifs á ces deux équations définissent ainsi l'hamiltonien électronique H_{elec},

$$H_{elec} = T_e + V_{ee} + V_{en}, \tag{11}$$

et l'hamiltonien nucléaire H_{nucl},

$$H_{nucl} = T_n + V(\{\ R\}), \tag{12}$$

oú la fonction $V(\{\ R\})$,

$$V(\{\ R\}) = E_{elec}(\{\ R\}) + V_{nn}, \tag{13}$$

est appelée suivant le type de modélisation qu'on effectue: hyper-surface d'énergie potentielle, potentiel d'interaction ou encore champ de force.

La première équation (9) donne l'énergie électronique $E_{elec}(\{ R\})$ pour chaque configuration nucléaire $\{ R\}$ tandis que la seconde équation (10) décrit les vibrations de la molécule pour un état électronique donné. Dans l'équation (10), les degrés de liberté électroniques n'apparaissent plus de facon explicite mais sont contenus implicitement dans le potentiel d'interaction V, c'est pourquoi, en raison de la masse importante des noyaux par rapport á celle des électrons, la dynamique des noyaux peut etre avantageusement décrite en remplacant la résolution de l'équation (10) par son équivalent classique, c'est á dire par la résolution de l'équation de Newton. C'est ce qui est souvent fait en pratique. Le principe de résolution de cette équation, est á la base des études de la dynamique des réseaux. Ainsi, le but de la modélisation moléculaire *ab initio* est de résoudre, á l'aide du formalisme de la mécanique quantique, l'équation de Schrödinger "électronique" (9). Par conséquent, nous nous intéresserons uniquement á la résolution de cette équation. Afin de ne pas alourdir les notations dans les formules mathématiques, l'indice "elec" sera supprimé et lorsque nous parlerons de fonctions d'onde, d'hamiltoniens et d'équation de Schrödinger, il sera sous-entendu qu'il s'agit respectivement des fonctions d'ondes électroniques, de hamiltonien "électronique" (11) et de l'équation de Schrödinger "électronique" (9).

Le premier et le dernier terme de l'hamiltonien (11) sont monoélectroniques et ne posent pas de problème pour la résolution de l'équation de Schrödinger (9). Toute la difficulté réside entièrement dans le terme d'interaction électron-électron V_{ee} qui empeche, á cause de la non séparabilité de l'hamiltonien (11), de trouver une solution analytique au problème. Ainsi, pour déterminer la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental du système moléculaire, nous devons faire des approximations supplémentaires.

4 Méthode de Hartree

4.1 Principe

En 1927, Hartree proposa une méthode de résolution numérique de l'équation de Schrödinger. C'est la méthode du champ *auto-cohérent* qui est mieux connue sous son expression anglaise *self-consistent field method (SCF)*. Dans le modèle de Hartree, la fonction d'onde de l'état fondamental est recherchée sous la forme d'un produit de fonctions d'onde mono-électroniques. Cependant, comme ces fonctions d'onde mono-électroniques sont inconnues, la méthode consiste á les déterminer de manière á minimiser l'énergie du système (théorie variationnelle). On est ainsi amené á résoudre de manière *auto-cohérente* un ensemble de N équations, dites équations de Hartree, dont la structure est similaire á celle d'une équation de Schrödinger á une particule dans laquelle les interactions inter-électroniques sont remplacées par un terme de champ moyen.

4.2 Equations de Hartree

La fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 est recherchée sous la forme d'une fonction d'essai Ψ_H, appelée fonction de Hartree, qui est exprimée sous la forme d'un produit de fonctions d'onde mono-électroniques

ψ_i $(i = 1, ..., N)$ telle que

$$\Psi_H(\{\ r\}) = \psi_1(\ r_1)\psi_2(\ r_2)...\psi_N(\ r_N). \tag{14}$$

Chaque fonction d'onde mono-électronique ψ_i $(i = 1, ..., N)$, qu'on nomme également orbitale en chimie quantique, vérifie la condition d'orthonormalisation

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}, \tag{15}$$

oú δ_{ij} est le symbole de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ si $i = j$, et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$).

L'énergie E_0 de l'état fondamental du système est donnée par le théorème variationnel,

$$E_0 = \min_{\Psi_H} E[\Psi_H], \tag{16}$$

oú la fonctionnelle $E[\Psi_H]$ est définie par

$$E[\Psi_H] = \langle\Psi_H|H|\Psi_H\rangle. \tag{17}$$

Compte tenu de la condition d'orthonormalisation (15), la fonctionnelle $E[\psi_H]$ peut se réécrire comme

$$E[\Psi_H] = \sum_{i=1}^{N} H_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\(j\neq i)}}^{N} J_{ij}, \tag{18}$$

oú

$$H_i = \Big\langle\psi_i(\ r_i)\Big| - \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{I=1}^{K}\frac{Z_I}{|\ r_i - \ R_I|}\Big|\psi_i(\ r_i)\Big\rangle, \tag{19}$$

et

$$J_{ij} = \Big\langle\psi_i(\ r_i)\psi_j(\ r_j)\Big|\frac{1}{|\ r_i - \ r_j|}\Big|\psi_i(\ r_i)\psi_j(\ r_j)\Big\rangle. \tag{20}$$

Afin d'obtenir la meilleure approximation de l'énergie E_0 et de la fonction d'onde Ψ_0 de l'état fondamental du système, nous devons á présent minimiser la fonctionnelle $E[\Psi_H]$ par rapport á la fonction d'onde de Hartree. Pour cela, nous devons faire varier les fonctions ψ_i de facon á ce que la fonctionnelle $E[\Psi_H]$ soit minimale, mais nous devons aussi nous assurer que les fonctions d'onde ψ_i restent orthonormées durant la procédure de minimisation. Mathématiquement, cela revient á chercher le minimum de la fonctionnelle

$$F[\psi_1(\ r_1), \psi_2(\ r_2), ..., \psi_n(\ r_n)] = E[\psi_1(\ r_1), \psi_2(\ r_2), ..., \psi_N(\ r_N)] - \sum_{i,j=1}^{N}\epsilon_{ij}\langle\psi_i|\psi_j\rangle, \tag{21}$$

oú les coefficient ϵ_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange.

La minimisation de la fonctionnelle (21) conduit finalement au système d'équations intégro-différentielles de Hartree:

$$\Big[-\frac{\Delta_i}{2} - \sum_{I=1}^{K}\frac{Z_I}{|\ r_i - \ R_I|} + \sum_{\substack{j=1\\(j\neq i)}}^{N}\langle\psi_j|\frac{1}{|\ r_i - \ r_j|}|\psi_j\rangle\Big]\psi_i(\ r_i) = \epsilon_i\psi_i(\ r_i), \tag{22}$$

oú nous avons posé $\epsilon_i = \epsilon_{ii}$.

4.3 Discussion

Les N équations de Hartree (22) ont la forme de N équations de Schrödinger á une particule dans lesquelles le terme de champ moyen V_H, appelé potentiel de Hartree,

$$V_H = \sum_{\substack{j=1 \\ (j\neq i)}}^{N} \langle \psi_j | \frac{1}{|\ r_i - \ r_j|} | \psi_j \rangle \tag{23}$$

remplace le terme associé aux interactions inter-électroniques. Physiquement, ce champ moyen représente l'énergie d'interaction moyenne de l'électron i avec l'ensemble des autres électrons. Cette moyenne est une fonctionnelle des orbitales ψ_j. Le multiplicateur de Lagrange ϵ_i apparait alors comme l'énergie de l'électron i dans l'état ψ_i. Ainsi, chaque fonction ψ_i peut etre déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger á une particule correspondante á l'électron i á condition que toutes les autres fonctions ψ_j ($j \neq i$) soient connues. En pratique, la résolution de ce problème se fait par approximations successives. Pour cela, on commence par choisir un ensemble de fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i. C'est l'approximation d'ordre zéro. On calcule les intégrales H_i et J_{ij} et on résout les équations de Hartree pour chaque électron i. On en tire un premier ensemble de solution $\psi_i^{(1)}$ et les énergies ϵ_i correspondantes: c'est l'approximation d'ordre 1. Avec les fonctions $\psi_i^{(1)}$, on calcule de nouvelles énergies d'interaction V_H. Puis, on résout les nouvelles équations de Hartree pour chaque électron i et on obtient de nouvelles fonctions $\psi_i^{(2)}$: c'est l'approximation d'ordre 2. On re-calcule alors de nouvelles énergies d'interaction V_H et ainsi de suite. On continue ainsi jusqu'á ce que les énergies d'interaction V_H calculées á l'approximation d'ordre n coincident avec celles obtenues á l'approximation d'ordre (n − 1) précédente, á la précision qu'on s'est fixée. C'est ce qui a fait qualifier la méthode de Hartree, la méthode de champ *auto-cohérent*.

5 Méthode de Hartree-Fock

5.1 Position du problème

Dans la méthode de Hartree, chaque électron est soumis á un champ moyen et la fonction d'onde de l'état fondamental est recherchée par une fonction d'essai qui s'écrit simplement comme le produit des fonctions des coordonnées des électrons individuels. Ceci implique qu'aucune corrélation n'est prise en compte entre les mouvements des électrons. Le point faible de la méthode de Hartree provient d'une part que la fonction d'onde n'est pas antisymétrique par rapport á l'échange de deux électrons (principe d'exclusion de Pauli), et d'autre part que la méthode ne tient pas compte du spin de l'électron. En effet, d'après la théorie de Pauli, chaque électron a un moment de spin σ qui peut pendre seulement deux valeurs: $\sigma = \frac{1}{2}$ (fonction de spin α) ou $\sigma = -\frac{1}{2}$ (fonction de spin β). Ainsi, la méthode de Hartree n'est rigoureuse que dans un système, dans son état fondamental, ne contenant pas plus de deux électrons, et elle est en théorie inadaptée au calcul des niveaux énergitiques d'un système comportant plus de deux électrons. Vers 1930, V. Fock a introduit les spins dans la méthode de Hartree et eut alors l'idée d'utiliser un déterminant comme fonction d'onde. Ainsi, grace aux propriétés des déterminants, on aura automatiquement des combinaison antisymétriques qui respectent l'indiscernabilité des électrons.

5.2 Equations de Hartree-Fock

Dans le modèle de Hartree-Fock , on fait l'hypothèse que la fonction d'onde Ψ du système á N électrons peut s'approximer par un produit antisymétrisé de N fonctions d'ondes mono-électroniques $\chi_i(\ x_i)$. Ce produit, usuellement appelé déterminant de Slater, est de la forme

$$\Psi_{HF}(\{\ r\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\ x_1) & \chi_2(\ x_1) & \dots & \chi_N(\ x_1) \\ \chi_1(\ x_2) & \chi_2(\ x_2) & \dots & \chi_N(\ x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots, \\ \chi_1(\ x_N) & \chi_2(\ x_N) & \dots & \chi_N(\ x_N) \end{vmatrix} \tag{24}$$

oú $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation (N est le nombre d'électrons dans le système). Dans un déterminant de Slater, rappelons qu'un meme état monoélectronique (meme spin-orbitale) est en colonne et qu'un meme électron occupe tous les états sur une ligne. Les fonctions d'ondes mono-électroniques $\chi_i(\ x_i)$ sont appelées spin-orbitales, et elles sont formées par le produit d'une orbitale $\psi_i(\ r)$ et d'une des deux fonctions de spin $\alpha(s)$ ou $\beta(s)$, telle que:

$$\chi(\ x) = \psi(\ r)\sigma(s),\ \sigma = \alpha, \beta, \tag{25}$$

oú les coordonnées x comprennent á la fois les coordonnées d'espace r et les coordonnées de spin s. Les fonctions de spin sont orthonormées,

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0, \tag{26}$$

ainsi que les spin-orbitales,

$$\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \delta_{ij}. \tag{27}$$

Afin d'approximer au mieux l'énergie de l'état fondamental, il va falloir maintenant faire varier les spin-orbitales χ_i, sous la contrainte qu'elles restent orthonormées, de facon á minimiser l'énergie obtenue á partir du déterminant de Slater.

L'intégrale de normalisation $\langle\Psi_{HF}|\Psi_{HF}\rangle$ étant égale á 1, l'énergie est donnée par:

$$E_{HF} = \langle\Psi_{HF}|H|\Psi_{HF}\rangle = \sum_{i=1}^{N} H_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1 \\ (j\neq i)}}^{N}[(ii|jj) - (ij|ji)], \tag{28}$$

oú

$$H_i = \int \chi_i^*(\ x_1)\Big[-\frac{1}{2}\Delta_1 - \sum_{I=1}^{K}\frac{Z_I}{|\ r_1 - \ R_I|}\Big]\chi_i(\ x_1)d\ x_1, \tag{29}$$

définie la contribution due á l'énergie cinétique et á l'interaction attractive électron-noyaux, et sont appelés respectivement intégrale de Coulomb et intégrale d'échange. La minimisation de (28) sous la contrainte de la relation d'orthonormalisation (27) conduit aux équations de Hartree-Fock

$$F_i\chi_i = \epsilon_i\chi_i,\ i = 1, 2, \cdots, N, \tag{30}$$

oú les multiplicateurs de Lagrange ϵ_i sont associés á l'énergie de l'orbitale i et F est l'opérateur de Fock relatif á un électron définit par:

$$F_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{I=1}^{K}\frac{Z_I}{|\ r_i - \ R_I|} + V_{HF}(i), \tag{31}$$

oú

$$V_{HF}(\ x_1) = \sum_{j=1}^{N} (J_j(\ x_1) - K_j(\ x_1)) \tag{32}$$

et

$$J_j(\ x_1) = \int |\chi_j(\ x_2)|^2 \frac{1}{|\ r_1 - \ r_2|} d\ x_2, \tag{33}$$

$$K_j(\ x_1)\chi_i(\ x_1) = \int \chi_j^*(\ x_2) \frac{1}{|\ r_1 - \ r_2|} \chi_i(\ x_2)\chi_j(\ x_1) d\ x_2. \tag{34}$$

La solution des équations de Hartree-Fock est extremement lourde puisque l'opérateur F dépend, par l'intermédiaire des opérateurs J_j et K_j, des fonctions propres χ_i que l'on recherchent. Comme les équations de Hartree, les solutions de ce type de problème sont obtenues de facon itérative: á partir des fonctions calculées á la n-ième itération, on définit un opérateur F permettant de calculer un nouvel ensemble de fonctions propres correspondant á la (n+1)-ième itération, et ce, jusqu'á ce que le système ait atteint sa cohérence interne.

On remarque enfin que l'opérateur de Hartree-Fock n'agit pas sur le spin des électrons de sorte que l'équation (30) peut s'écrire en remplacant la spin-orbitale χ_i par l'orbitale correspondante.

5.3 Bases de développement

La résolution numérique des équations de Hartree-Fock (30) est très difficile car il faut manipuler de nombreuses fonctions ψ_i tridimensionnelles dont on ne connait pas l'expression analytique. C'est pourquoi tous les programmes dédiés á ce type de calcul sont plutot basés sur les équations de Roothnan **?** qui introduisent la notion de base de développement. Dans ces équations, les fonctions ψ_i sont écrites sous la forme de combinaisons linéaires de fonctions prédéfinies, généralement des gaussiennes ξ_μ centrées sur les positions des noyaux

$$\psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \xi_\mu. \tag{35}$$

Le principal avantage d'utiliser une base de développement réside dans le fait que les inconnues sont simplement les coefficients numériques $c_{\mu i}$ au lieu d'etre les fonctions tridimensionnelles ϕ_i. Il existe dans la littérature un très grand nombre de bases de développement. Celles-ci sont désignées en général par un code du type *STO-pG* ou *k-lmG*. Les bases de type *STO-pG* (pour Slater Type Orbital) sont constituées de p gaussiennes par orbitale. Il n'y a en réalité qu'un degré de liberté par orbitale car les p gaussiennes ne sont pas indépendantes. En pratique, il faut au minimum trois gaussiennes pour représenter raisonnablement une orbitale de Slater, ce qui fait de la base *STO-3G* la base minimale pour les calculs Hartree-Fock. Les bases de type *k-lmG* sont appelées split-valence car ce type de base permet de séparer les électrons de cœur des électrons de valences. Elles sont constituées de k gaussiennes constituant chaque orbitale de cœur tandis que les deux orbitales indépendantes décrivant les électrons de valence sont décrites respectivement par l et m gaussiennes. Il faut aussi mentionner les fonctions de polarisation qui sont utilisées pour reproduire l'anisotropie des orbitales moléculaires. Dans ce cas, on accole au nom de la base une étoile (par exemple 6-31G*) lorsque ces fonctions ne sont présentes que sur les atomes lourds, et deux étoiles (par exemple 6-31G**) si les atomes d'hydrogène sont aussi polarisés.

Au final, le temps de calcul des méthodes Hartree-Fock varie en g^4, oú g est le nombre de fonctions formant la base de développement.

5.4 Discussion

Nous avons vu que la fonction de Hartree-Fock est un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques avec une contrainte additionnelle d'antisymétrie par rapport á l'échange de deux électrons. C'est donc une fonction approchée dans laquelle le mouvement d'un l'électron est quasi-indépendant de celui des autres électrons. En fait, cette quasi-dépendance des mouvements est partiellement limitée. L'antisymétrie de la fonction d'onde entraine une corrélation entre les électrons de meme spin, car il apparait une probabilité nulle de rencontrer deux électrons de meme spin proche l'un de l'autre. Par contre, des électrons de spins opposés restent non corrélés. Ce défaut de corrélation entraine une surestimation de l'énergie due á des situations mal décrites par la fonction de Hartree-Fock qui est simplement mono-déterminantale. La différence entre l'énergie calculée par la méthode Hartree-Fock, E_{HF}, et la valeur exacte, E_{exacte}, est connue sous le nom d'énergie de corrélation,

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

Il en découle que l'énergie totale d'un atome ne peut etre calculée á moins de 0.2% dans le meilleur des cas. Or, une précision plus grande est nécessaire pour prédire les longueurs de liaison ou meme calculer les réponses vibrationnelles des molécules.

L'énergie calculée par la méthode Hartree-Fock est exacte pour un système d'électrons non corrélés. Signalons tout de meme que des méthodes dites "post-Hartree-Fock" ou de "seconde génération" ont été mises au point pour incorporer une partie des corrélations électroniques négligées par la méthode Hartree-Fock. Ces méthodes, extrememement limitées en raison de leurs temps de calcul énorme (au moins en g^5), sont très complexes et dépassent largement le cadre de cette introduction, c'est pourquoi nous n'en parlerons pas.