

---

# Amélioration systématique des surfaces nodales pour les méthodes Monte Carlo quantique : En route vers une utilisation automatisée du QMC en chimie

Michel Caffarel\*<sup>1</sup>, Emmanuel Giner<sup>1</sup>, Thomas Applencourt<sup>1</sup>, and Anthony Scemama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CNRS-Lab. de Chimie et Physique Quantiques, Toulouse – Université Paul Sabatier - Toulouse III – France

## Résumé

Dans cette communication nous présentons un travail très récent concernant l'amélioration systématique des surfaces nodales des fonctions d'onde d'essai des méthodes Monte Carlo quantique (QMC) grâce à l'utilisation de fonctions d'onde d'interaction de configurations. Habituellement les méthodes d'IC ne sont pas utilisées en QMC à cause du nombre exponentiel de déterminants à inclure dans la fonction d'essai (rappelons que la fonction et ses dérivées doivent être calculées à chaque pas Monte Carlo). Ici nous montrons que cette difficulté peut être contournée en utilisant des IC dites sélectionnées permettant de ne considérer que les déterminants de poids les plus lourds. On présente un ensemble de résultats obtenus par QMC pour des systèmes atomiques et moléculaires de taille croissante comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons. On montre qu'en pratique il est possible d'utiliser des développements contenant un grand nombre de déterminants même pour les systèmes les plus gros (par exemple, plus de 1000 déterminants pour un système de quatre peptides en interaction avec un atome de cuivre, un système comprenant 72 atomes et 323 électrons). Les résultats montrent que l'erreur des noeuds-fixés (la seule erreur résiduelle une fois l'erreur statistique suffisamment réduite) décroît de manière monotone quand le nombre de déterminants augmente. Ce résultat est remarquable car il permet de construire facilement des fonctions d'essai compactes de qualité croissante sans avoir à optimiser un grand nombre de paramètres comme cela se fait habituellement en QMC. Cette propriété est particulièrement intéressante puisqu'elle facilite grandement l'utilisation automatisée (de type boîte noire) des approches QMC pour la chimie.

**Mots-Clés:** QMC, Monte Carlo quantique, CIPSI

---

\*Intervenant