

# TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MÖLLER-PLESSET (MP) (XII)

- PARA USAR TEORIA DE PERTURBAÇÃO É NECESSÁRIO CONHECER AS AUTOFUNÇÕES E AUTOVALORES DE  $\hat{H}_0$ . NESTE CASO,  $\hat{H}_0$  É DADO COMO UM SOMATÓRIO DOS OPERADORES DE FOCK DOS  $n$  ELÉTRONS:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \hat{f}(i) = \sum_{i=1}^n \left[ \hat{h}_i + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)) \right]$$

- ENTÃO, A AUTOFUNÇÃO DE  $\hat{H}_0$  SERÁ UM DETERMINANTE DE SLATER. NO CASO DO ESTADO FUNDAMENTAL:

$$\Psi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \mu_1(1) & \mu_2(1) & \dots & \mu_n(1) \\ \mu_1(2) & \mu_2(2) & \dots & \mu_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_1(n) & \mu_2(n) & \dots & \mu_n(n) \end{vmatrix}$$

- AUTOVALORES DE  $\hat{H}_0$ :

$$\hat{H}_0 \Psi_0^{(0)} = \sum_{i=1}^n \hat{f}(i) \Psi_0^{(0)}$$

- ALÉM DISTO, SABEMOS QUE:

$$\hat{f}(1) \mu_i(1) = \epsilon_i \mu_i(1)$$

- QUAIS SERÃO OS AUTOVALORES DE  $\hat{H}_0$ ?

EX: VAMOS CONSIDERAR  $n=2$ .

$$\Psi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \mu_1(1) & \mu_2(1) \\ \mu_1(2) & \mu_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}} (\mu_1(1)\mu_2(2) - \mu_1(2)\mu_2(1))$$

$$\hat{H}_0 = \hat{f}(1) + \hat{f}(2)$$

$$\hat{H}_0 \Psi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2!}} (\hat{f}(1) + \hat{f}(2)) (\mu_1(1)\mu_2(2) - \mu_1(2)\mu_2(1))$$

$$\hat{H}_0 \Psi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2!}} (\epsilon_1 \mu_1(1)\mu_2(2) - \epsilon_2 \mu_1(2)\mu_2(1) + \epsilon_2 \mu_1(1)\mu_2(2) - \epsilon_1 \mu_1(2)\mu_2(1))$$

$$\hat{H}_0 \Psi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2!}} [(\epsilon_1 + \epsilon_2) \mu_1(1)\mu_2(2) - (\epsilon_1 + \epsilon_2) \mu_1(2)\mu_2(1)]$$

$$\hat{H}_0 \Psi_0^{(0)} = (\epsilon_1 + \epsilon_2) \frac{1}{\sqrt{2!}} (\mu_1(1)\mu_2(2) - \mu_1(2)\mu_2(1)) = (\epsilon_1 + \epsilon_2) \Psi_0^{(0)}$$

• ASSIM:

$$\hat{H}_0 \Psi_0^{(0)} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \Psi_0^{(0)}$$

EQUAÇÃO DE ORDEM ZERO

$$E_0^{(0)} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i$$

• VEJA TAMBÉM QUE:

$$\sum_{i=1}^n \epsilon_i = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

• PERTURBAÇÃO:

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

REPULSÃO INTERELETRÔNICA EXATA

(OPERADOR DE DOIS ELÉTRONS)

$$- \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{J}_{ij}(i) - \hat{K}_{ij}(i)] =$$

REPULSÃO INTERELETRÔNICA DE CAMPO MÉDIO DO

MÉTODO HF (OPERADOR MONOELETRÔNICO)

$$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n v_{HF}^{(i)}$$

• ASSIM:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

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

• CORREÇÃO DE 1ª ORDEM PARA A ENERGIA:

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 + \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle = E_{HF}$$

• A ENERGIA DO MÉTODO HF CORRESPONDE À SOMA DA ENERGIA DE ORDEM ZERO E DA CORREÇÃO DE 1ª ORDEM NO FORMALISMO DE MÖLLER-PLESSET

VEJA QUE:

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j [\langle \mu_i \mu_j | \mu_i \mu_j \rangle - \langle \mu_i \mu_j | \mu_j \mu_i \rangle]$$

• CORREÇÃO DE 2ª ORDEM PARA A ENERGIA (MP2):

$$E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

• QUAIS SÃO AS FUNÇÕES  $\Psi_m^{(0)}$ ?  
 SÃO AS DEMAIS AUTOFUNÇÕES DE  $\hat{H}_0$  FORMADAS A PARTIR DE EXCITAÇÕES SIMPLES, DUPLAS, ETC.

• PARA O CÁLCULO DA CORREÇÃO  $E_0^{(2)}$ :

1) EXCITAÇÕES SIMPLES:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_a^r | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle &= \langle \Psi_a^r | \hat{H} - \hat{H}_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ &= \underbrace{\langle \Psi_a^r | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle}_{\textcircled{0}} - \underbrace{\langle \Psi_a^r | \hat{H}_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle}_{\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \hat{f}(i) \Leftrightarrow \text{OPERADORES MONOELETRÔNICOS}} = 0 \end{aligned}$$

$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{f}(i) + \sum_{i < j}^n \hat{g}(i, j)$   
 ELECTRON DISTINGUISHED

$$\sum_{i=1}^n \epsilon_i \langle \Psi_a^r | \Psi_0^{(0)} \rangle = \epsilon_a \langle \Psi_a^r | \Psi_0^{(0)} \rangle = 0$$

OPERADORES DE UM ELECTRON

2) EXCITAÇÕES DUPLAS:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle &= \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle - \underbrace{\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H}_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle}_{\textcircled{0}} \\ \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle &= \langle ab | rs \rangle - \langle ab | sr \rangle \end{aligned}$$

3) EXCITAÇÕES TRIPLAS E DE MAIOR ORDEM:

$$\langle \Psi_{abc}^{rst} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Psi_{abc}^{rst} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \dots = 0$$

• DESTA FORMA :

$$E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$E_0^{(0)} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i$$

$$E_0^{(0)} - E_m^{(0)} = \epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s$$

$$E_0^{(2)} = \sum_a \sum_{b>a} \sum_r \sum_{s>r} \frac{|\langle ab|rs\rangle - \langle ab|sr\rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} = \frac{1}{4} \sum_a \sum_b \sum_r \sum_s \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

$$\langle ab||rs\rangle = \langle ab|rs\rangle - \langle ab|sr\rangle$$

• ENTÃO :

$$E_{MP2} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)}$$

• CORREÇÃO DE 3ª ORDEM PARA A ENERGIA :

$$E_0^{(3)} = \frac{1}{8} \sum_a \sum_b \sum_c \sum_d \sum_r \sum_s \frac{\langle ab||rs\rangle \langle cd||ab\rangle \langle rs||cd\rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_c + \epsilon_d - \epsilon_r - \epsilon_s)}$$

$$+ \frac{1}{8} \sum_a \sum_b \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \frac{\langle ab||rs\rangle \langle rs||tu\rangle \langle tu||ab\rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_t - \epsilon_u)}$$

$$+ \sum_a \sum_b \sum_c \sum_r \sum_s \sum_t \frac{\langle ab||rs\rangle \langle cs||tb\rangle \langle rt||ac\rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_a + \epsilon_c - \epsilon_r - \epsilon_t)}$$

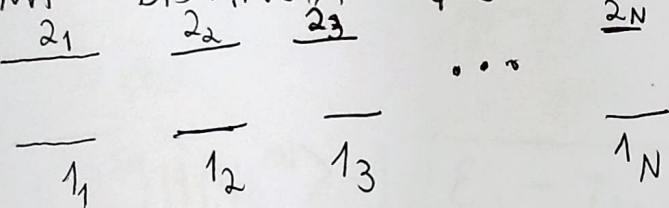
• SOMENTE OS DETERMINANTES DUPLAMENTE EXCITADOS CONTRIBUEM PARA ESTA CORREÇÃO

# CONSISTÊNCIA COM O TAMANHO

• ATÉ PRIMEIRA ORDEM:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{HF}$$

• VAMOS CONSIDERAR UM CONJUNTO DE  $N$  MOLECULAS DE  $H_2$ , COM  $k=2$ , SEPARADAS NO ESPAÇO POR UMA DISTÂNCIA QUE TENDE A INFINITO?



• NESTE CASO:

$$\Psi_0^{(0)} = |1_1 \bar{1}_1 1_2 \bar{1}_2 \dots 1_N \bar{1}_N\rangle$$

• ENERGIAS:

$$E_0^{(0)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle = \boxed{2NE_1} \leftarrow \text{VARIA LINEARMENTE COM } N$$

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle - \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

$$E_0^{(1)} = N(2E_1 - J_{11}) - 2NE_1 = \boxed{-NJ_{11}} \leftarrow \text{VARIA LINEARMENTE COM } N$$

$$E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

VEJA O ANEXO I

• SOMENTE EXCITAÇÕES DUPLAS COMO  $|\Psi_{1_i \bar{1}_i 2_i \bar{2}_i}^{(0)}\rangle$  DEVEM CONTRIBUIR PARA  $E_0^{(2)}$ :

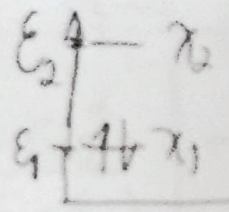
$$E_0^{(0)} - E_m^{(0)} = 2E_1 - 2E_2 = 2(E_1 - E_2)$$

$$\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{1_i \bar{1}_i 2_i \bar{2}_i}^{(0)} \rangle = \langle 1_i \bar{1}_i | 2_i \bar{2}_i \rangle - \langle 1_i \bar{1}_i | \bar{2}_i 2_i \rangle = K_{12}$$

$$\underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n v_{HF}(i)}$$

**ANEXO I**

$$\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle = 2h_{11} + J_{11}$$



MMS:

$$E_1 = h_{11} + J_{11}$$

EN $\bar{V}$ 0:

$$\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \boxed{2E_1 - J_{11}}$$

ENTÃO: SÃO POSSÍVEIS N EXCITAÇÕES DUPLAS

$$E_0^{(2)} = \sum_{i=1}^N \frac{|\langle \Psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} | V | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{N K_{12}^2}{2(E_1 - E_2)}$$

← VARIA LINEARMENTE COM N

CONCLUSÃO: TEORIA DE PERTURBAÇÃO É CONSISTENTE COM O TAMANHO EM QUALQUER ORDEM.