

$$H = H^{(0)} + U$$

Método de perturbaciones de Møller Plesset

- MPPM: consistente de tamaño para cada orden en la perturbación
- Determinante de Slater: función de onda de orden 0

$$H = H^{(0)} + U$$

$$H = H^{(0)} + \lambda U$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots$$

$$\Phi_i = \varphi_i^{(0)} + \lambda |\varphi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi_i^{(2)}\rangle + \dots$$

$$\langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(n)} \rangle = 0$$

Desarrollo perturbativo

$$\langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(n)} \rangle = 0 \quad , n=1,2,3....$$

$$\begin{aligned} & (H^{(0)} + \lambda U)(|\varphi_i^{(0)} + \lambda |\varphi_i^{(1)} \rangle \\ & + \lambda^2 |\varphi_i^{(2)} \rangle + \dots) = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots)(\varphi_i^{(0)} + \lambda |\varphi_i^{(1)} \rangle \\ & + \lambda^2 |\varphi_i^{(2)} \rangle + \dots) \end{aligned}$$

Separación en órdenes de perturbación

$$H^{(0)} |\varphi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\varphi_i^{(0)}\rangle$$

$$H^{(0)} |\varphi_i^{(1)}\rangle + U |\varphi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\varphi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\varphi_i^{(0)}\rangle$$

$$H^{(0)} |\varphi_i^{(2)}\rangle + U |\varphi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\varphi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\varphi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\varphi_i^{(0)}\rangle$$

$$H^{(0)} |\varphi_i^{(3)}\rangle + U |\varphi_i^{(2)}\rangle = E_i^{(0)} |\varphi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)} |\varphi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)} |\varphi_i^{(1)}\rangle$$

$$+ E_i^{(3)} |\varphi_i^{(0)}\rangle$$

U: perturbación

$$E_i^{(0)} = \langle \varphi_i^{(0)} | H^{(0)} | \varphi_i^{(0)} \rangle$$

$$\varphi_i^{(1)} = \sum_{k=0}^{\infty} C_k^1 \varphi_k^{(0)}$$

$$E_i^{(1)} = \langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_i^{(0)} \rangle$$

$$E_i^{(2)} = \langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_i^{(1)} \rangle$$

$$\langle \varphi_k^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle = C_k^1$$

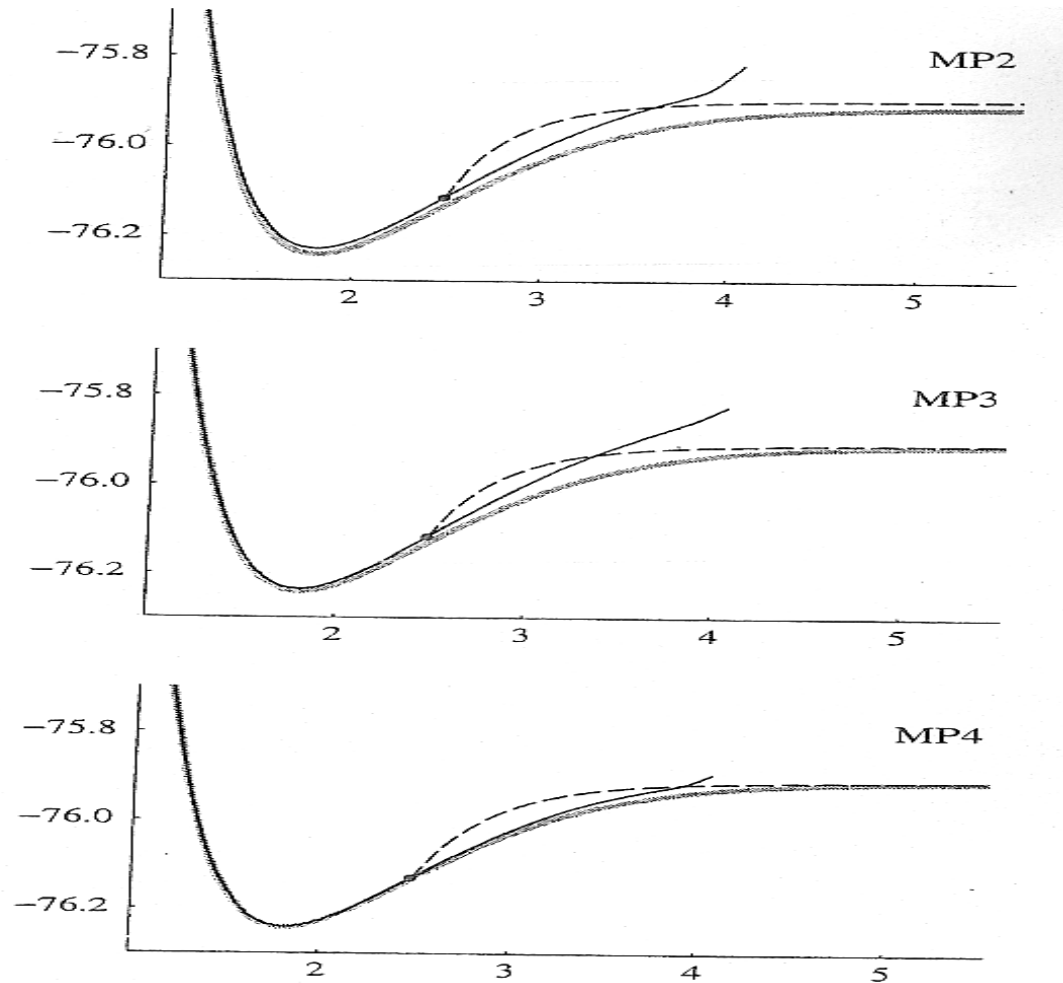
$$E_i^{(3)} = \langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_i^{(2)} \rangle$$

$$(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle = \langle \varphi_n^{(0)} | U | \varphi_i^{(0)} \rangle$$

Corrección a segundo orden en la energía

$$E_i^{(2)} = \sum_n' \frac{\langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_n^{(0)} \rangle \langle \varphi_n^{(0)} | U | \varphi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_n' \frac{|\langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

Möller Plesset a 2do., 3er. y 4to. Orden. Disociación de la molécula de agua



----- U-MP_n (el estado de referencia es UHF)

———— R-MP_n

———— FCI

La función de onda MP_n
no es variacional.

U-MP_n no es apropiada
en disociación

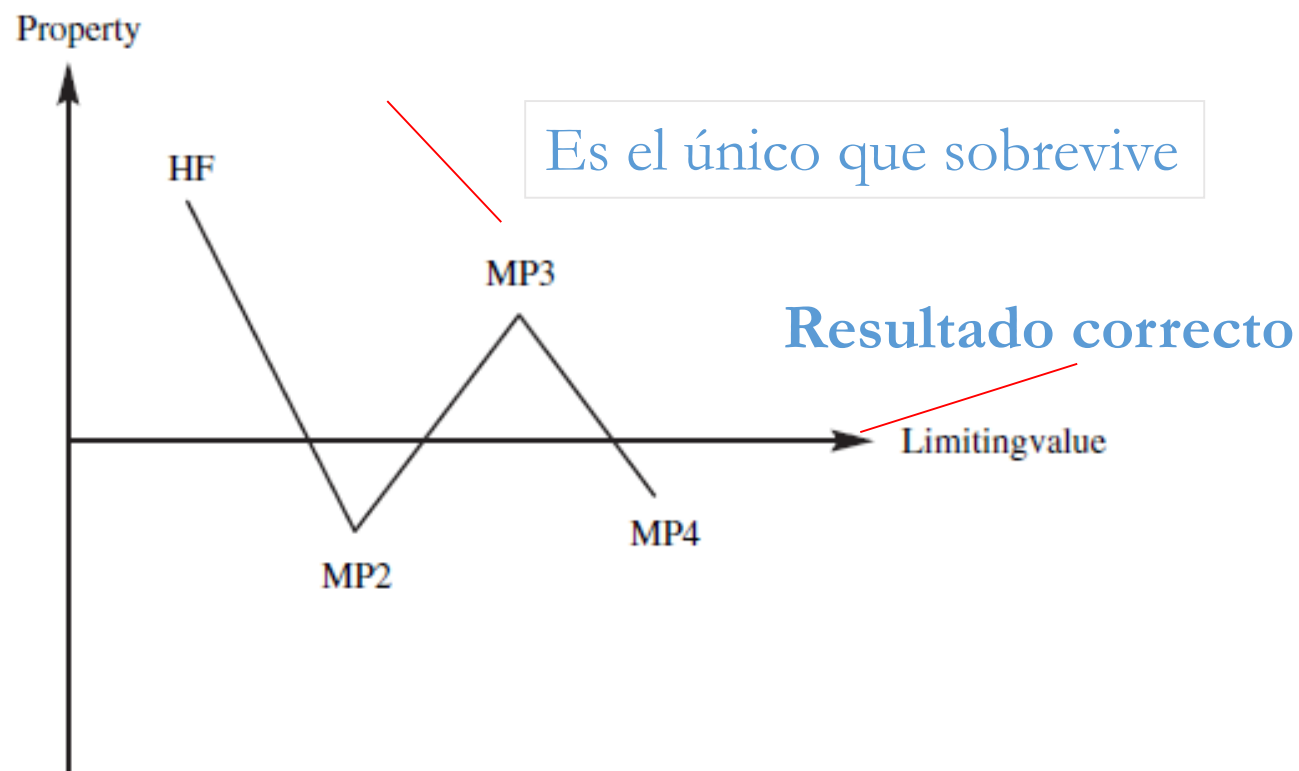


Figure 4.13 Typical oscillating behaviour of results obtained with the MP method

- 1- MP_n converge cuando los pares de electrones están bien separados. Si hay pares no ligantes o uniones múltiples, **oscila**.
- 2-en casos en que el estado de referencia debería ser multireferencial, la convergencia es pobre porque MP_n corresponde a un único determinante como estado de referencia (HF).