

Module 524 : proposition des éléments pour le contrôle

P.Reinhardt

Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI,
4 place Jussieu, F — 75252 Paris CEDEX 05, France

Peter.Reinhardt@upmc.fr

January 13, 2005

A. Corrélation électronique : perturbation et interaction de configurations

1. Perturbation Møller-Plesset

L'hamiltonien complet du système polyélectronique est décomposé en une contribution d'ordre zéro \mathbf{H}_0 et une perturbation \mathbf{V} . L'hamiltonien \mathbf{H}_0 sort d'un déterminant Φ_k les énergies ϵ_i des orbitales moléculaires occupées ϕ_i .

$$\mathbf{H}_0|\Phi_k\rangle = \mathbf{H}_0|\phi_1\phi_2\dots\phi_n\rangle = (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_n)|\phi_1\phi_2\dots\phi_n\rangle = (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_n)|\Phi_k\rangle$$

Ces énergies sont données par les éléments diagonaux de la matrice Fock

$$\mathbf{F}\phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

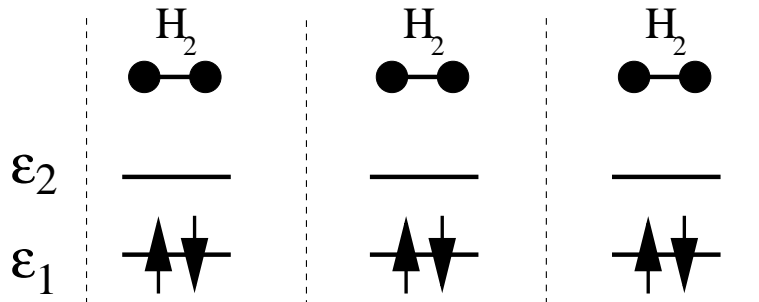
- Rappelons que les contributions à l'énergie de corrélation par perturbation au deuxième et troisième ordre sont données par

$$E_0^{(2)} = \sum_k \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \mathbf{V} | \Phi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$E_0^{(3)} = \sum_{kl} \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \mathbf{V} | \Phi_l \rangle \langle \Phi_l | \mathbf{V} | \Phi_0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_k^{(0)})(E_0^{(0)} - E_l^{(0)})} - \langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \Phi_0 \rangle \sum_k \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{V} | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \mathbf{V} | \Phi_0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_k^{(0)})^2}$$

- Pourquoi ne considère-t-on que les déterminants di-excités en perturbation Møller-Plesset au deuxième et au troisième ordre ?
- Pourquoi $E_0^{(2)}$ est toujours négatif ?

- Calculer l'unique élément de matrice non-zéro de la perturbation Møller-Plesset $\langle \Phi_{11}^{22} | \mathbf{V} | \Phi_{11}^{22} \rangle$ pour un système de trois molécules d'hydrogène sans interaction inter-moléculaire, en base minimale. Calculer également les énergies orbitales ϵ_1 et ϵ_2 .



Nous disposons des intégrales en orbitales moléculaires

$$\begin{aligned}
 J_{ab} &= (aa|bb) = \int \int \frac{\phi_a^*(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b^*(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \\
 K_{ab} &= (ab|ba) = \int \int \frac{\phi_b^*(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_1)\phi_a^*(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \\
 h_{ab} &= \int \int \phi_a^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\Delta_r + \sum_I \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \right) \phi_b(\vec{r}) d^3r
 \end{aligned}$$

3. Quel défaut de l'IC des mono- et di-excitations (ICSD) empêche son emploi pour des grands systèmes ? La perturbation souffre-t-elle du même défaut ?
4. Combien de déterminants peut-on construire à partir de 4 électrons dans 4 orbitales moléculaires différentes ? Quelles fonctions propres de spin peut-on obtenir ainsi ? Pourquoi la construction des fonctions propres de spin peut-elle présenter un avantage pour un calcul d'IC ?