

Metodi Perturbativi

appunti per l'esame: Chimica Teorica

corso di laurea in Chimica

ivo cacciari

aprile 2016

1 Equazioni perturbative: sviluppo formale di Rayleigh-Schrödinger

I metodi perturbativi costituiscono un'interessante alternativa ai metodi variazionali per la risoluzione dell'equazione di Schroedinger. La scelta fondamentale di qualsiasi metodo perturbativo è la decomposizione dell'operatore hamiltoniano in due parti:

$$H = H_0 + V \quad (1)$$

in cui H_0 (hamiltoniano imperturbato) è supposto essere "*più grande*" di V (hamiltoniano di perturbazione). Questa affermazione può sembrare di debole significato, dato che stiamo parlando di operatori; il senso della parola "*più grande*" verrà discusso successivamente. La scelta di H_0 , che non influenza lo sviluppo formale delle equazioni, è quindi guidata da due criteri fondamentali:

1 - è necessario conoscere tutte le autosoluzioni di H_0 : $H_0 |K^{(0)}\rangle = E_K^{(0)} |K^{(0)}\rangle$

2 - le autofunzioni di H_0 devono essere il più simili possibile a quelle dell'hamiltoniano completo o, in altre parole, la perturbazione V non deve sconvolgere lo stato di interesse.

La prima condizione limita fortemente la scelta dei possibili H_0 per cui occorre cercare un compromesso tra le due condizioni specificate. Nei metodi perturbativi si cerca quindi di risolvere la equazione ad autovalori per uno o più stati

$$(H_0 + V) |J\rangle = E_J |J\rangle \quad (2)$$

dalla conoscenza di tutte le autosoluzioni di un operatore più semplice da trattare

$$H_0 |K^{(0)}\rangle = E_K^{(0)} |K^{(0)}\rangle \quad (3)$$

Vediamo adesso lo sviluppo formale delle equazioni. Per convenienza scriviamo l'hamiltoniano come

$$H = H_0 + \lambda V \quad (4)$$

dove il parametro λ modula la perturbazione e viene introdotto per facilitare la separazione in ordini di perturbazione. Quindi $\lambda = 0$ implica $H = H_0$ mentre che $\lambda = 1$ implica H = hamiltoniano completo. Supponiamo anche che non vi sia degenerazione alcuna negli autostati sia di H che di H_0 . L'idea fondamentale consiste nell'assumere che le autofunzioni e gli autovalori di H possano essere espresse in potenze del parametro di perturbazione λ

$$E_J = E_J^{(0)} + \lambda E_J^{(1)} + \lambda^2 E_J^{(2)} + \lambda^3 E_J^{(3)} + \dots \quad (5a)$$

$$|J\rangle = |J^{(0)}\rangle + \lambda |J^{(1)}\rangle + \lambda^2 |J^{(2)}\rangle + \lambda^3 |J^{(3)}\rangle + \dots \quad (5b)$$

Imponiamo che le correzioni perturbative alla funzione d'onda siano ortogonali alla funzione d'onda imperturbata per ogni ordine

$$\langle J^{(0)} | J^{(n)} \rangle = 0 \quad \forall n > 0 \quad (6)$$

Come in tutte le equazioni ad autovalori, l'espansione delle autofunzioni non è unica, in quanto la normalizzazione può essere scelta liberamente dato che non ha effetto sul valore degli osservabili. Quella che abbiamo scelta corrisponde alla cosiddetta *normalizzazione intermedia* che si può schematizzare nella formula

$$\langle J^{(0)} | J^{(0)} \rangle = \langle J | J^{(0)} \rangle = 1 \quad (7)$$

Sostituendo le espressioni (5) nell'equazione di Schroedinger (2) si ottiene

$$(H_0 + \lambda V) |J^{(0)} + \lambda J^{(1)} + \lambda^2 J^{(2)} + \dots\rangle = (E_J^{(0)} + \lambda E_J^{(1)} + \lambda^2 E_J^{(2)} + \dots) |J^{(0)} + \lambda J^{(1)} + \lambda^2 J^{(2)} + \dots\rangle \quad (8)$$

che può essere facilmente separata in ordini perturbativi raggruppando i termini con le varie potenze di λ

$$\begin{array}{ll} \text{ordine 0} & H_0 |J^{(0)}\rangle = E_K^{(0)} |J^{(0)}\rangle \\ \text{ordine 1} & H_0 |J^{(1)}\rangle + V |J^{(0)}\rangle = E_J^{(0)} |J^{(1)}\rangle + E_J^{(1)} |J^{(0)}\rangle \\ \text{ordine 2} & H_0 |J^{(2)}\rangle + V |J^{(1)}\rangle = E_J^{(0)} |J^{(2)}\rangle + E_J^{(1)} |J^{(1)}\rangle + E_J^{(2)} |J^{(0)}\rangle \\ \text{ordine } n & H_0 |J^{(n)}\rangle + V |J^{(n-1)}\rangle = \sum_{m=0}^n E_J^{(m)} |J^{(n-m)}\rangle \end{array} \quad (9)$$

Moltiplicando l'equazione del primo ordine per $\langle J^{(0)} |$ si ottiene

$$\langle J^{(0)} | H_0 |J^{(1)}\rangle + \langle J^{(0)} | V |J^{(0)}\rangle = \langle J^{(0)} | E_J^{(0)} |J^{(1)}\rangle + \langle J^{(0)} | E_J^{(1)} |J^{(0)}\rangle \quad (10)$$

da cui, ricordando che $|J^{(0)}\rangle$ è autostato di H_0 per cui $\langle J^{(0)} | H_0 |J^{(1)}\rangle = \langle J^{(0)} | E_J^{(0)} |J^{(1)}\rangle = 0$, si

ricava immediatamente la correzione all'energia al primo ordine

$$E_J^{(1)} = \langle J^{(0)} | V |J^{(0)}\rangle \quad (11)$$

che ha l'importante proprietà di dipendere dalla funzione d'onda imperturbata dello stato $|J\rangle$, per cui è del tutto disaccoppiata dalla perturbazione alla funzione d'onda. Per ottenere la correzione al primo ordine della funzione d'onda si considera ancora l'equazione del primo ordine

$$(E_J^{(0)} - H_0) |J^{(1)}\rangle = (V - E_J^{(1)}) |J^{(0)}\rangle \quad (12)$$

Per trovare un'utile espressione per $|J^{(1)}\rangle$ possiamo introdurre gli operatori di proiezione

$$P = |J^{(0)}\rangle \langle J^{(0)}| \quad (13a)$$

$$Q = \sum_{K \neq J} |K^{(0)}\rangle \langle K^{(0)}| \quad (13b)$$

$$P + Q = 1 \quad (13c)$$

e notare che $|J^{(1)}\rangle$ potrà convenientemente essere proiettata solo sulle autofunzioni di H_0 diverse da $|J^{(0)}\rangle$ (in armonia con la (6) per cui $P|J^{(1)}\rangle = 0$ e $Q|J^{(1)}\rangle = |J^{(1)}\rangle$). Quindi l'equazione per $|J^{(1)}\rangle$ si può proiettare nello spazio di Q

$$Q \left(E_J^{(0)} - H_0 \right) |J^{(1)}\rangle = Q \left(V - E_J^{(1)} \right) |J^{(0)}\rangle \quad (14)$$

e notando che Q commuta con $\left(E_J^{(0)} - H_0 \right)$

$$Q \left(E_J^{(0)} - H_0 \right) = \sum_{K \neq J} |K^{(0)}\rangle \langle K^{(0)}| \left(E_J^{(0)} - H_0 \right) \quad (15)$$

$$= \sum_{K \neq J} |K^{(0)}\rangle \langle K^{(0)}| \left(E_J^{(0)} - E_K^{(0)} \right) \quad (16)$$

$$= \left(E_J^{(0)} - E_K^{(0)} \right) \sum_{K \neq J} |K^{(0)}\rangle \langle K^{(0)}| \quad (17)$$

$$= \left(E_J^{(0)} - H_0 \right) Q \quad (18)$$

si modifica il membro di sinistra in modo da eliminare Q

$$Q \left(E_J^{(0)} - H_0 \right) |J^{(1)}\rangle = \left(E_J^{(0)} - H_0 \right) Q |J^{(1)}\rangle = \left(E_J^{(0)} - H_0 \right) |J^{(1)}\rangle \quad (19)$$

ottenendo come risultato intermedio

$$\left(E_J^{(0)} - H_0 \right) |J^{(1)}\rangle = Q \left(V - E_J^{(1)} \right) |J^{(0)}\rangle \quad (20)$$

Definiamo adesso l'operatore inverso di $\left(E_J^{(0)} - H_0 \right)$ tale che

$$\left(E_J^{(0)} - H_0 \right)^{-1} \left(E_J^{(0)} - H_0 \right) = 1 \quad (21)$$

e che, come per esempio gli operatori esponenziali, viene definito mediante la sua espansione in serie di Taylor (usiamo qui una generica costante ε)

$$(\varepsilon - H_0)^{-1} = \varepsilon^{-1} \left(1 - \frac{H_0}{\varepsilon} \right)^{-1} \quad (22)$$

$$= \frac{1}{\varepsilon} \left[1 + \frac{H_0}{\varepsilon} + \left(\frac{H_0}{\varepsilon} \right)^2 + \left(\frac{H_0}{\varepsilon} \right)^3 + \dots \right] \quad (23)$$

$$= \frac{1}{\varepsilon} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{H_0}{\varepsilon} \right)^n \quad (24)$$

Quindi l'operatore inverso agisce su un autostato di H_0 nel modo seguente

$$\left(E_J^{(0)} - H_0 \right)^{-1} |K^{(0)}\rangle = \frac{1}{E_J^{(0)}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{H_0}{E_J^{(0)}} \right)^n |K^{(0)}\rangle \quad (25)$$

$$= \frac{1}{E_J^{(0)}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{E_K^{(0)}}{E_J^{(0)}} \right)^n |K^{(0)}\rangle \quad (26)$$

$$= \left(E_J^{(0)} - E_K^{(0)} \right)^{-1} |K^{(0)}\rangle \quad (27)$$

e risulta ben definito solo nel caso in cui $E_J^{(0)} \neq E_K^{(0)} \forall K \neq J$ ovvero lo stato $|J^{(0)}\rangle$ non deve essere degenere. Premoltiplicando a sinistra la (20) per l'operatore inverso si ottiene

$$|J^{(1)}\rangle = (E_J^{(0)} - H_0)^{-1} Q (V - E_J^{(1)}) |J^{(0)}\rangle \quad (28)$$

$$= (E_J^{(0)} - H_0)^{-1} \sum_{K \neq J} |K^{(0)}\rangle \langle K^{(0)}| (V - E_J^{(1)}) |J^{(0)}\rangle \quad (29)$$

$$= \sum_{K \neq J} (E_J^{(0)} - E_K^{(0)})^{-1} |K^{(0)}\rangle \langle K^{(0)}| V |J^{(0)}\rangle \quad (30)$$

Notare come la presenza dell'operatore Q a destra non crea problemi nella inversione in assenza di degenerazione. L'espressione per la correzione della funzione d'onda al primo ordine perturbativo è quindi ottenuta

$$|J^{(1)}\rangle = \sum_{K \neq J} \frac{\langle K^{(0)}|V|J^{(0)}\rangle}{(E_J^{(0)} - E_K^{(0)})} |K^{(0)}\rangle \quad (31)$$

Questa espressione esprime la correzione perturbativa alla funzione d'onda come una combinazione lineare degli autostati dell'hamiltoniano imperturbato, la cui conoscenza è perciò necessaria.

Per ricavare la correzione all'energia al secondo ordine, consideriamo l'equazione (9) di ordine 2 e la premoltiplichiamo a sinistra per $\langle J^{(0)}|$. Considerando tutte le proprietà di ortogonalità sopra esposte e l'equazione imperturbata, si ottiene la correzione all'energia al secondo ordine perturbativo

$$\langle E_J^{(2)} \rangle = \langle J^{(0)}|V|J^{(1)}\rangle = \sum_{K \neq J} \frac{|\langle K^{(0)}|V|J^{(0)}\rangle|^2}{(E_J^{(0)} - E_K^{(0)})} \quad (32)$$

Dall'equazione (9) di ordine n si ottiene l'espressione generale per $E_J^{(n)}$ in funzione di $|J^{(n-1)}\rangle$ attraverso il prodotto scalare con $\langle J^{(0)}|$

$$\langle E_J^{(n)} \rangle = \langle J^{(0)}|V|J^{(n-1)}\rangle \quad (33)$$

che stabilisce la regola per cui

La conoscenza della correzione perturbativa di ordine $(n-1)$ alla funzione d'onda permette di calcolare la correzione di ordine n all'energia.

2 Equazioni perturbative ottenute in modo ricorsivo

Ricaviamo adesso le equazioni perturbative attraverso un metodo più generale che ci permetterà di evidenziare come lo sviluppo perturbativo non è unico, ma sono possibili varie scelte. Il punto di partenza è lo stesso della sezione precedente: vogliamo risolvere l'equazione di Schroedinger separando l'hamiltoniano in $H = H_0 + V$ e supponendo di conoscere lo spettro completo delle autosoluzioni di H_0 . Riprendiamo soltanto la definizione degli operatori di proiezione (13) ed applichiamo $P + Q$ alla funzione d'onda dell'hamiltoniano completo

$$|J\rangle = (P + Q)|J\rangle = |J^{(0)}\rangle \langle J^{(0)}|J\rangle + Q|J\rangle = |J^{(0)}\rangle + Q|J\rangle \quad (34)$$

Si deduce quindi che l'obiettivo sarà il calcolo di $Q|J\rangle$. L'equazione di Schroedinger completa può essere scritta come

$$H_0|J\rangle = (E_J - V)|J\rangle \quad (35)$$

Con lo scopo di introdurre differenti possibilità nella teoria perturbativa, possiamo sommare la funzione $\varepsilon|J\rangle$ ad entrambi i membri di questa equazione

$$(\varepsilon - H_0)|J\rangle = (\varepsilon - E_J + V)|J\rangle \quad (36)$$

e proiettarla nel sottospazio definito dall'operatore Q

$$Q(\varepsilon - H_0)|J\rangle = Q(\varepsilon - E_J + V)|J\rangle \quad (37)$$

Ricordando che $[H_0, Q] = 0$ e facendo le precedenti considerazioni su possibili problemi di divergenza relativi all'inversione dell'operatore $(\varepsilon - H_0)$ si arriva alla seguente formula generale

$$Q|J\rangle = (\varepsilon - H_0)^{-1} Q(\varepsilon - E_J + V)|J\rangle \quad (38)$$

Sostituendo questa equazione nella (34) si ottiene

$$|J\rangle = |J^{(0)}\rangle + (\varepsilon - H_0)^{-1} Q(\varepsilon - E_J + V)|J\rangle \quad (39)$$

la cui risoluzione costituisce il nostro obiettivo. Questa equazione in questa forma non è di grande utilità poiché le incognite E_J e $|J\rangle$ compaiono in entrambi i membri. Comunque si presta ad una soluzione iterativa. Detta $G = (\varepsilon - H_0)^{-1} Q(\varepsilon - E_J + V)$ si può ricorsivamente sostituire nel membro di destra l'espressione per $|J\rangle$

$$|J\rangle = |J^{(0)}\rangle + G|J\rangle \quad (40)$$

$$= |J^{(0)}\rangle + G(|J^{(0)}\rangle + G|J\rangle) \quad (41)$$

$$= |J^{(0)}\rangle + G|J^{(0)}\rangle + G^2(|J^{(0)}\rangle + G|J\rangle) \quad (42)$$

$$= |J^{(0)}\rangle + G|J^{(0)}\rangle + G^2|J^{(0)}\rangle + G^3(|J^{(0)}\rangle + G|J\rangle) \quad (43)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} G^n |J^{(0)}\rangle \quad (44)$$

L'espressione finale dell'espansione della funzione d'onda in ordini perturbativi è allora

$$|J\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left[(\varepsilon - H_0)^{-1} Q(\varepsilon - E_J + V) \right]^n |J^{(0)}\rangle \quad (45)$$

Questa equazione non contiene funzioni d'onda incognite nel membro di destra, ma contiene l'energia E_J che è tuttora incognita. Aniché usare la formula tradizionale del valore medio di un operatore $E_J = \langle J|H|J\rangle / \langle J|J\rangle$, per calcolare l'energia si può sfruttare la normalizzazione intermedia e scrivere

$$H|J\rangle = E_J|J\rangle \quad (46)$$

$$\langle J^{(0)}|H_0 + V|J\rangle = E_J \langle J^{(0)}|J\rangle \quad (47)$$

$$E_j = E_j^{(0)} + \left\langle J^{(0)} | V | J \right\rangle \quad (48)$$

Sostituendo poi l'espressione (45) nella (48), si ottiene un'espressione per i contributi energetici in cui NON compaiono le correzioni alla funzione d'onda

$$E_J = E_j^{(0)} + \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle J^{(0)} V \left[(\varepsilon - H_0)^{-1} Q (\varepsilon - E_J + V) \right]^n J^{(0)} \right\rangle \quad (49)$$

Le espressioni (45) e (49) costituiscono il punto di riferimento per la teoria perturbativa. L'ordine di perturbazione corrisponde al numero di volte in cui compare l'operatore di perturbazione V nelle espressioni. Queste due espressioni corrispondono alle espansioni perturbative in serie (5a) già viste

$$|J\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |J^{(n)}\rangle \quad (50)$$

$$E_J = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_j^{(n)} \quad (51)$$

con $\lambda = 1$. Notare come per un dato valore di n nella (45) la massima potenza della perturbazione è V^n per cui si ottiene la correzione dello stato all'ordine n . Invece nella (48) V compare $n+1$ volte per cui si ottiene la correzione per l'energia all'ordine $n+1$. Quindi per es. per $n=0$ dalle espressioni (45) e (49) si ottengono $|J^{(0)}\rangle$ e $E_j^{(1)}$

Rimane ovviamente il problema che si ha a che fare con equazioni implicite a causa della presenza di E_J nei membri di destra. Questo inconveniente viene normalmente risolto espandendo E_J in ordini perturbativi e troncando la serie in modo tale che V compaia fino all'ordine desiderato nell'espressione risultante. Alcuni esempi che faremo dopo chiariranno meglio questa affermazione.

Consideriamo adesso la costante ε . Se le due serie (45) e (49) sono considerate fino ad ordine infinito, il risultato finale non dipenderà dalla scelta di ε . Cambiare ε corrisponderà a spostare contributi lungo i vari ordini perturbativi; non esiste comunque al momento un solido criterio per la 'migliore' scelta di tale costante. Due differenti scelte sono state fatte

$\varepsilon = E_j^{(0)}$ viene detta perturbazione di Rayleigh-Schroedinger (RS)

$\varepsilon = E_J$ viene detta perturbazione di Brillouin-Wigner (BW).

Con queste due scelte, le equazioni perturbative diventano nel caso BW

$$|J\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left[(E_j - H_0)^{-1} Q V \right]^n |J^{(0)}\rangle \quad (52)$$

$$E_J = E_j^{(0)} + \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle J^{(0)} V \left[(E_j - H_0)^{-1} Q V \right]^n J^{(0)} \right\rangle \quad (53)$$

e nella scelta RS

$$|J\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(E_j^{(0)} - H_0 \right)^{-1} Q \left(E_j^{(0)} - E_J + V \right) \right]^n |J^{(0)}\rangle \quad (54)$$

$$E_J = E_j^{(0)} + \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle J^{(0)} V \left[\left(E_j^{(0)} - H_0 \right)^{-1} Q \left(E_j^{(0)} - E_J + V \right) \right]^n J^{(0)} \right\rangle \quad (55)$$

Da notare come nel caso BW l'operatore inverso contenga l'energia esatta che risulta incognita finché non si arriva all'ordine infinito, per cui la separazione dei contributi ordine per ordine risulta problematico. Inoltre l'inversione dell'operatore risolvante risulta possibile solo nel caso in cui l'energia esatta E_j non coincide con una energia imperturbata. La serie di RS risulta più conveniente poiché, l'operatore $(E_j^{(0)} - H_0)$ si può invertire (caso in cui $|J\rangle$ non è degenere) e la presenza di E_J nel membro di destra può essere risolta mediante espansione in serie. La serie BW invece deve essere risolta in modo iterativo, inserendo nel membro di destra delle (52,53) l'energia E_J calcolata nella iterazione precedente. Da notare che l'energia al primo ordine non contiene il parametro ε , per cui BW e RS danno lo stesso risultato. Dalle equazioni sopra si ricava facilmente la relazione (33) che vale per entrambe le serie perturbative.

Un'altra caratteristica differenzia le due serie: le loro proprietà nei riguardi della size consistency, che discuteremo immediatamente.

3 Size consistency dell'energia perturbativa

Un'importante caratteristica riguarda le proprietà di size-consistency dell'energia calcolata con metodi perturbativi. Questo requisito richiede che per due (o più) sistemi non-interagenti, l'energia calcolata separatamente per ciascuno dei due e globalmente per il sistema composito, sia esattamente la stessa. Questo criterio, per la precisione, assicura la size-extensivity dell'energia che è comunque una condizione necessaria per la size-consistency. La proprietà analoga per la funzione d'onda, la separabilità moltiplicativa, verrà esaminata in un prossimo paragrafo.

Consideriamo quindi due sistemi non interagenti a e b il cui hamiltoniano totale sia

$$H = H_a + H_b = H_{0a} + H_{0b} + V_a + V_b \quad (56)$$

Immaginiamo di aver risolto il problema imperturbato per entrambi i sottosistemi, che possono essere uguali o diversi,

$$H_{0a} |J_a^{(0)}\rangle = E_a^{(0)} |J_a^{(0)}\rangle \quad (57)$$

$$H_{0b} |J_b^{(0)}\rangle = E_b^{(0)} |J_b^{(0)}\rangle \quad (58)$$

per cui la partizione dell'hamiltoniano dell'intero sistema sarà

$$H = H_0 + V \quad \text{con} \quad H_0 = H_{0a} + H_{0b} \quad V = V_a + V_b \quad (59)$$

Il nostro stato imperturbato (che obbedisce alla separabilità moltiplicativa) sarà quindi il prodotto dei due stati di riferimento

$$|J^{(0)}\rangle_{ab} = |J_a^{(0)} J_b^{(0)}\rangle \quad (60)$$

mentre che lo spazio di tutti gli altri stati costruibili con gli stati imperturbati di ciascun sottosistema, sarà determinato da tutti i possibili prodotti

$$|K^{(0)}\rangle_{ab} = \left\{ |J_a^{(0)} K_b^{(0)}\rangle + |K_a^{(0)} J_b^{(0)}\rangle + |K_a^{(0)} K_b^{(0)}\rangle \right\} \quad (61)$$

dove K indica tutti gli stati diversi dal J -esimo. Notiamo che si formano due classi di stati: una in cui un termine del prodotto coincide con lo stato imperturbato di riferimento di un sottosistema e un'altra, $|K_a^{(0)} K_b^{(0)}\rangle$, in cui tutti e due gli stati sono diversi da quello di riferimento. L'energia al primo ordine è

$$E_J^{(1)} = \langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | J_a^{(0)} J_b^{(0)} \rangle \quad (62)$$

$$= \langle J_a^{(0)} | V_a | J_a^{(0)} \rangle + \langle J_b^{(0)} | V_b | J_b^{(0)} \rangle \quad (63)$$

$$= E_{J_a}^{(1)} + E_{J_b}^{(1)} \quad (64)$$

che risulta correttamente estensiva. L'energia al secondo ordine è

$$E_J^{(2)} = \langle J^{(0)} | V (\varepsilon - H_0)^{-1} Q (\varepsilon - E_J + V) | J^{(0)} \rangle \quad (65)$$

ed inserendo la rappresentazione spettrale dell'operatore di proiezione Q

$$E_J^{(2)} = \sum_{K \neq J} \langle J^{(0)} | V (\varepsilon - H_0)^{-1} | K^{(0)} \rangle \langle K^{(0)} | \varepsilon - E_J + V | J^{(0)} \rangle \quad (66)$$

$$= \sum_{K \neq J} \langle J^{(0)} | V | K^{(0)} \rangle (\varepsilon - E_K^{(0)})^{-1} \langle K^{(0)} | V | J^{(0)} \rangle \quad (67)$$

$$= \sum_{K \neq J} \frac{|\langle J^{(0)} | V | K^{(0)} \rangle|^2}{(\varepsilon - E_K^{(0)})} \quad (68)$$

Consideriamo adesso che stiamo considerando due sistemi non interagenti, e sostituiamo le tre somme (61) nella singola sommatoria sopra

$$E_J^{(2)} = \sum_{K_b} \frac{|\langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | J_a^{(0)} K_b^{(0)} \rangle|^2}{(\varepsilon - E_{J_a}^{(0)} - E_{K_b}^{(0)})} + \sum_{K_a} \frac{|\langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | K_a^{(0)} J_b^{(0)} \rangle|^2}{(\varepsilon - E_{K_a}^{(0)} - E_{J_b}^{(0)})} \quad (69)$$

$$+ \sum_{K_a K_b} \frac{|\langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | K_a^{(0)} K_b^{(0)} \rangle|^2}{(\varepsilon - E_{K_a}^{(0)} - E_{K_b}^{(0)})} \quad (70)$$

Questi elementi di matrice possono essere semplificati per la non interazione dei due sottosistemi; ad esempio il numeratore della prima sommatoria diventa

$$\langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | J_a^{(0)} K_b^{(0)} \rangle = \langle J_a^{(0)} | V_a | J_a^{(0)} \rangle \overbrace{\langle J_b^{(0)} | K_b^{(0)} \rangle}^{=0} + \overbrace{\langle J_a^{(0)} | J_a^{(0)} \rangle}^{=1} \langle J_b^{(0)} | V_b | K_b^{(0)} \rangle \quad (71)$$

$$= \langle J_b^{(0)} | V_b | K_b^{(0)} \rangle \quad (72)$$

mentre quelli della terza sommatoria doppia sono tutti nulli

$$\left\langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | K_a^{(0)} K_b^{(0)} \right\rangle = \left\langle J_a^{(0)} | V_a | K_a^{(0)} \right\rangle \left\langle J_b^{(0)} | K_b^{(0)} \right\rangle + \left\langle J_a^{(0)} | K_a^{(0)} \right\rangle \left\langle J_b^{(0)} | V_b | K_b^{(0)} \right\rangle = 0 \quad (73)$$

Con queste semplificazioni si ottiene

$$E_J^{(2)} = \sum_{K_b} \frac{\left| \left\langle J_b^{(0)} | V_b | K_b^{(0)} \right\rangle \right|^2}{\left(\varepsilon - E_{J_a}^{(0)} - E_{K_b}^{(0)} \right)} + \sum_{K_a} \frac{\left| \left\langle J_a^{(0)} | V_a | K_a^{(0)} \right\rangle \right|^2}{\left(\varepsilon - E_{K_a}^{(0)} - E_{J_b}^{(0)} \right)} \quad (74)$$

che non è in generale somma delle energie corrette al secondo ordine dei due sottosistemi. In particolare si può notare che entrambe le sommatorie contengono termini che dipendono da indici di entrambi i sottosistemi, in contrasto con la proprietà della estensività che richiede che ciascun termine delle sommatorie dipenda da un solo sottosistema. Quindi per ε arbitraria la $E_J^{(2)}$ non è size consistent.

Comunque usando la RS, $\varepsilon = E_{J_a}^{(0)} + E_{J_b}^{(0)}$ vediamo che il primo denominatore diventa indipendente dal sistema a

$$\varepsilon - E_{J_a}^{(0)} - E_{K_b}^{(0)} = E_{J_a}^{(0)} + E_{J_b}^{(0)} - E_{J_a}^{(0)} - E_{K_b}^{(0)} = E_{J_b}^{(0)} - E_{K_b}^{(0)} \quad (75)$$

e lo stesso accade per il secondo. Quindi si ottiene

$$E_J^{(2)} = \sum_{K_b} \frac{\left| \left\langle J_b^{(0)} | V_b | K_b^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_{J_b}^{(0)} - E_{K_b}^{(0)}} + \sum_{K_a} \frac{\left| \left\langle J_a^{(0)} | V_a | K_a^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_{J_a}^{(0)} - E_{K_a}^{(0)}} = E_{J_a}^{(2)} + E_{J_b}^{(2)} \quad (76)$$

che esprime la perfetta estensività della energia corretta al secondo ordine. Lo stesso risultato NON si ottiene con la BW in cui i termini energetici non sono separabili in contributi di un solo sottosistema. Quindi questa caratteristica favorevole per la RS ha fatto sì che la BW sia poco usata nei calcoli

A questo punto consideriamo la correzione energetica al terzo ordine nella partizione RS

$$E_J^{(3)} = \left\langle J^{(0)} \left| V \left(E_J^{(0)} - H_0 \right)^{-1} Q \left(E_J^{(0)} - E_J + V \right) \left(E_J^{(0)} - H_0 \right)^{-1} Q \left(E_J^{(0)} - E_J + V \right) \right| J^{(0)} \right\rangle \quad (77)$$

che contiene tre volte la perturbazione V . Notiamo, come in precedenza, che $Q \left(E_J^{(0)} - E_J + V \right) | J^{(0)} \rangle = QV | J^{(0)} \rangle$ per cui in questo caso si elimina il valore esatto dell'energia, che è incognito. Tuttavia questa eliminazione non può essere eseguita nella parentesi più interna, per cui espandiamo E_J nella sua serie perturbativa, mantenendo solo i termini che risultano consistenti con l'ordine (il terzo) considerato

$$E_J^{(0)} - E_J + V = E_J^{(0)} - E_J^{(0)} - E_J^{(1)} - E_J^{(2)} - E_J^{(3)} - \dots + V \quad (78)$$

$$= V - E_J^{(1)} \quad (79)$$

Se avessimo considerato ordini superiori al primo avremmo avuto una mescolanza di ordini, invece i due termini V e $E_J^{(1)}$ sono entrambi del primo ordine. Con queste modifiche si ottiene

$$E_J^{(3)} = \left\langle J^{(0)} \left| V \left(E_J^{(0)} - H_0 \right)^{-1} Q \left(V - E_J^{(1)} \right) \left(E_J^{(0)} - H_0 \right)^{-1} QV \right| J^{(0)} \right\rangle \quad (80)$$

Notando adesso che $Q^2 = Q$, e sviluppando l'operatore di proiezione i due termini sono

$$E_J^{(3)} = \sum_{K,L \neq J} \frac{\langle J^{(0)} | V | K^{(0)} \rangle \langle K^{(0)} | V | L^{(0)} \rangle \langle L^{(0)} | V | J^{(0)} \rangle}{(E_J^{(0)} - E_K^{(0)}) (E_J^{(0)} - E_L^{(0)})} \quad (81)$$

$$-E_J^{(1)} \sum_{K \neq J} \frac{|\langle J^{(0)} | V | K^{(0)} \rangle|^2}{(E_J^{(0)} - E_K^{(0)})^2} \quad (82)$$

Analizziamo la sommatoria del secondo termine si osserva che coincide col modulo quadrato della correzione al primo ordine alla funzione d'onda

$$\sum_{K \neq J} \frac{|\langle J^{(0)} | V | K^{(0)} \rangle|^2}{(E_J^{(0)} - E_K^{(0)})^2} = \langle J^{(1)} | J^{(1)} \rangle \quad (83)$$

per cui il secondo termine diventa

$$-E_J^{(1)} \langle J^{(1)} | J^{(1)} \rangle \quad (84)$$

e viene detto termine di rinormalizzazione. Ora dato che $E_J^{(1)}$ scala da sola linearmente col numero di sottosistemi non interagenti N_s , risulta assai difficile che questo termine sia size consistent, perché anche $\|J^{(1)}\|^2$ scala linearmente con N_s . Quindi il termine di rinormalizzazione scala come N_s^2 e non può perciò essere size consistent. Prima di continuare l'analisi della size consistency, notiamo che il primo termine può essere scritto come

$$\sum_{K,L \neq J} \frac{\langle J^{(0)} | V | K^{(0)} \rangle \langle K^{(0)} | V | L^{(0)} \rangle \langle L^{(0)} | V | J^{(0)} \rangle}{(E_J^{(0)} - E_K^{(0)}) (E_J^{(0)} - E_L^{(0)})} = \langle J^{(1)} | V | J^{(1)} \rangle \quad (85)$$

che significa che la correzione al primo ordine della funzione d'onda è sufficiente a calcolare la correzione al terzo ordine dell'energia. Vedremo in seguito che questo è un caso particolare di una regola generale che va sotto il nome di regola del $2n+1$.

Ma torniamo alla size consistency. Riscriviamo l'espressione (81) splittando la prima doppia sommatoria nei termini $K \neq L$ e sommando al secondo termine i termini con $K = L$

$$E_J^{(3)} = \sum_{K \neq L \neq J} \frac{\langle J^{(0)} | V | K^{(0)} \rangle \langle K^{(0)} | V | L^{(0)} \rangle \langle L^{(0)} | V | J^{(0)} \rangle}{(E_J^{(0)} - E_K^{(0)}) (E_J^{(0)} - E_L^{(0)})} + \Delta \quad (86)$$

con

$$\Delta = \sum_K \frac{|\langle J^{(0)} | V | K^{(0)} \rangle|^2}{(E_J^{(0)} - E_K^{(0)})^2} \left(\langle K^{(0)} | V | K^{(0)} \rangle - \langle J^{(0)} | V | J^{(0)} \rangle \right) \quad (87)$$

Consideriamo adesso due sottosistemi non interagenti e concentriamoci sulla tipologia di perturbatori

$$|K_a^{(0)} J_b^{(0)}\rangle$$

$$\Delta = \sum_{K_a} \frac{\left| \langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | K_a^{(0)} J_b^{(0)} \rangle \right|^2}{\left(E_{J_a}^{(0)} - E_{K_a}^{(0)} \right)^2} \quad (88)$$

$$\left(\langle K_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | K_a^{(0)} J_b^{(0)} \rangle - \langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | J_a^{(0)} J_b^{(0)} \rangle \right) \quad (89)$$

$$= \frac{\left| \langle J_a^{(0)} | V_a | K_a^{(0)} \rangle \right|^2}{\left(E_{J_a}^{(0)} - E_{K_a}^{(0)} \right)^2} \left(\langle K_a^{(0)} | V_a | K_a^{(0)} \rangle + \langle J_b^{(0)} | V_b | J_b^{(0)} \rangle - \langle J_a^{(0)} | V_a | J_a^{(0)} \rangle - \langle J_b^{(0)} | V_b | J_b^{(0)} \rangle \right) \quad (90)$$

$$= \frac{\left| \langle J_a^{(0)} | V_a | K_a^{(0)} \rangle \right|^2}{\left(E_{J_a}^{(0)} - E_{K_a}^{(0)} \right)^2} \left(\langle K_a^{(0)} | V_a | K_a^{(0)} \rangle - \langle J_a^{(0)} | V_a | J_a^{(0)} \rangle \right) \quad (91)$$

in cui appare che la dipendenza dal sottosistema b scompare, a causa della cancellazione di $E_{J_b}^{(1)}$. Ovviamente lo stesso accade per il termine riferito a b dovuto ai perturbatori $|J_a^{(0)} K_b^{(0)}\rangle$. Si potrebbe anche dimostrare che la doppia sommatoria della espressione (86) è size consistent. Perciò si conclude che anche al terzo ordine l'energia è correttamente size consistent, anche se non tutti i termini lo sono singolarmente. In particolare accade che i termini di rinormalizzazione si cancellano ordine per ordine con altri termini non significativi della multi sommatoria principale. Facendo uso delle tecniche diagrammatiche e dei risultati del teorema linked-cluster, si può derivare la serie perturbativa in una forma più compatta che includa solamente i termini significativi (evitando quelli che si cancellano) che sono tutti size consistent.

4 Funziona d'onda perturbata

Consideriamo adesso i metodi perturbativi applicati alla funzione d'onda, cominciando dal primo ordine. Utilizzando l'espressione generale (54) si ricava l'espressione per il primo ordine nella partizione RS

$$|J^{(1)}\rangle = \sum_K \frac{\langle K^{(0)} | V | J^{(0)} \rangle}{E_J^{(0)} - E_K^{(0)}} |K^{(0)}\rangle \quad (92)$$

Vogliamo studiare le proprietà di separabilità moltiplicativa di una tale funzione d'onda. A tal scopo consideriamo ancora due sottosistemi non interagenti e prendiamo per adesso lo spazio di perturbatori

$$|K_a^{(0)} J_b^{(0)}\rangle$$

$$|J^{(1)}\rangle_{ab} = \sum_{K_a} \frac{\langle K_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | J_a^{(0)} J_b^{(0)} \rangle}{E_{J_a}^{(0)} + E_{J_b}^{(0)} - E_{K_a}^{(0)} - E_{J_b}^{(0)}} |K_a^{(0)} J_b^{(0)}\rangle \quad (93)$$

$$+ \sum_{K_b} \frac{\langle J_a^{(0)} K_b^{(0)} | V_a + V_b | J_a^{(0)} J_b^{(0)} \rangle}{E_{J_a}^{(0)} + E_{J_b}^{(0)} - E_{J_a}^{(0)} - E_{K_b}^{(0)}} |J_a^{(0)} K_b^{(0)}\rangle \quad (94)$$

$$= \sum_{K_a} \frac{\langle K_a^{(0)} | V_a | J_a^{(0)} \rangle}{E_{J_a}^{(0)} + E_{K_a}^{(0)}} |K_a^{(0)} J_b^{(0)}\rangle + \sum_{K_b} \frac{\langle K_b^{(0)} | V_b | J_b^{(0)} \rangle}{E_{J_b}^{(0)} + E_{K_b}^{(0)}} |J_a^{(0)} K_b^{(0)}\rangle \quad (95)$$

$$= |J_a^{(1)} J_b^{(0)}\rangle + |J_a^{(0)} J_b^{(1)}\rangle \quad (96)$$

Questo risultato è piuttosto interessante o buono perché ci mostra che la correzione perturbativa per ciascun sottosistema non dipende dalla presenza dell'altro sottosistema. Come per l'energia perturbata al secondo ordine, nel caso BW, ciò non accade e le correzioni perturbative alla funzione d'onda non sono separabili in contributi distinti su ciascun sottosistema. La funzione d'onda corretta fino al primo ordine è perciò

$$|J_b^{(0)} + J_b^{(1)}\rangle = |J_a^{(0)} J_b^{(0)}\rangle + |J_a^{(1)} J_b^{(0)}\rangle + |J_a^{(0)} J_b^{(1)}\rangle \quad (97)$$

che non è separabile moltiplicativamente. La funzione d'onda che gode di questa proprietà è invece

$$|J_b J_b\rangle_{SM}^{(1)} = |(J_a^{(0)} + J_a^{(1)}) (J_b^{(0)} + J_b^{(1)})\rangle \quad (98)$$

$$= |J_a^{(0)} J_b^{(0)}\rangle + |J_a^{(1)} J_b^{(0)}\rangle + |J_a^{(0)} J_b^{(1)}\rangle + |J_a^{(1)} J_b^{(1)}\rangle \quad (99)$$

che contiene un termine di ordine zero, due termini di ordine uno e l'ultimo termine di ordine due. Questa funzione d'onda contiene solo uno dei possibili contributi del secondo ordine

$$|J^{(2)}\rangle_{ab} = |J_a^{(2)} J_b^{(0)}\rangle + |J_a^{(0)} J_b^{(2)}\rangle + |J_a^{(1)} J_b^{(1)}\rangle \quad (100)$$

L'ultimo termine $|J_a^{(1)} J_b^{(1)}\rangle$ è assente nella funzione d'onda perturbata fino al primo ordine (97) e questa assenza è la ragione per cui la (97) non gode di questa buona proprietà. La conclusione è che la funzione d'onda separabile moltiplicativamente è distribuita su vari ordini perturbativi per cui la funzione d'onda perturbata fino ad un ordine definito non può essere separabile moltiplicativamente. Questa caratteristica vale anche per ordini più elevati. Consideriamo per esempio la funzione d'onda ottenuta come prodotto delle singole funzioni d'onda dei due sottosistemi perturbate fino al secondo ordine

$$|J_b J_b\rangle_{SM}^{(2)} = |(J_a^{(0)} + J_a^{(1)} + J_a^{(2)}) (J_b^{(0)} + J_b^{(1)} + J_b^{(2)})\rangle \quad (101)$$

$$= |J_a^{(0)} J_b^{(0)}\rangle + |J_a^{(1)} J_b^{(0)}\rangle + |J_a^{(0)} J_b^{(1)}\rangle + |J_a^{(2)} J_b^{(0)}\rangle + |J_a^{(0)} J_b^{(2)}\rangle + |J_a^{(1)} J_b^{(1)}\rangle \quad (102)$$

$$+ |J_a^{(2)} J_b^{(1)}\rangle + |J_a^{(1)} J_b^{(2)}\rangle + |J_a^{(2)} J_b^{(2)}\rangle \quad (103)$$

Gli ultimi tre termini (nella seconda riga) sono alcuni (non tutti!) contributi al terzo e quarto ordine. Perciò una funzione d'onda perturbata fino al secondo ordine non potrebbe contenere tali termini e non potrebbe essere separabile moltiplicativamente. Questo difetto non è quindi imputabile al modo di condurre la tecnica perturbativa né alla scelta RS o BW, ma è determinata da elementi oggettivi inerenti al concetto di ordine perturbativo. Naturalmente se la serie perturbativa è convergente la separabilità moltiplicativa è assicurata entro un certo grado di accuratezza da un certo ordine in poi, e certamente a ordine infinito.

A questo punto rimane un altro problema da risolvere. Come possono coesistere energie correttamente additive e funzioni d'onda perturbate non separabili moltiplicativamente? Abbiamo visto che in generale una funzione d'onda non SM non dà luogo a energie additive, perché in questo caso si verifica questa apparente contraddizione? Fermandoci ai primi ordini perturbativi abbiamo visto che $E_J^{(2)}$ è addittiva, mentre che $|J^{(1)}\rangle$ non è SM, ma sappiamo che

$$E_J^{(2)} = \langle J^{(0)} | V | J^{(1)} \rangle \quad (104)$$

Sviluppando l'espressione sopra per due sottosistemi non interagenti

$$E_J^{(2)} = \langle J^{(0)} | V | J^{(1)} \rangle = \langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | J_a^{(1)} J_b^{(0)} + J_a^{(0)} J_b^{(1)} \rangle \quad (105)$$

$$= \langle J_a^{(0)} | V_a | J_a^{(1)} \rangle \langle J_b^{(0)} | J_b^{(0)} \rangle + \langle J_a^{(0)} | J_a^{(0)} \rangle \langle J_b^{(0)} | V_b | J_b^{(1)} \rangle \quad (106)$$

$$= E_{J_a}^{(2)} + E_{J_b}^{(2)} \quad (107)$$

che conferma quanto abbiamo appena detto. Il mistero è presto risolto considerando che il termine che manca alla (97) per essere SM non dà alcun contributo, infatti

$$\langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | J_a^{(1)} J_b^{(1)} \rangle = 0 \quad (108)$$

per cui le funzioni d'onda (97) e (98), inserite nella (104) danno esattamente lo stesso risultato in quanto il termine che le differenzia non contribuisce all'energia. Come appare dall'ultima formula, la ragione di ciò è che l'energia perturbativa non è calcolata come un valore medio dell'hamiltoniano (o parte di esso), ma come un elemento di matrice tra lo stato imperturbato ed una correzione perturbativa allo stato stesso. In questi elementi di matrice, nel caso di sottosistemi non interagenti, contribuiscono solo i termini in cui almeno su un sottosistema la funzione d'onda è quella imperturbata

$$\langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | J_a^{(n)} J_b^{(0)} \rangle = E_{J_a}^{(n+1)} \quad (109)$$

$$\langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | J_a^{(0)} J_b^{(n)} \rangle = E_{J_b}^{(n+1)} \quad (110)$$

ma

$$\langle J_a^{(0)} J_b^{(0)} | V_a + V_b | J_a^{(n)} J_b^{(m)} \rangle = 0 \quad (111)$$

per tutti gli $n, m > 0$. Quindi l'apparente contraddizione si spiega in base al particolare modo di calcolare l'energia di perturbazione.

5 La regola del 2n+1

Nei metodi perturbativi si può dimostrare una regola del tutto generale, che vale per qualsiasi tipo di metodo perturbativo, che riguarda la possibilità di determinare l'energia ad un certo ordine perturbativo, dalla conoscenza della funzione d'onda perturbata ad un ordine inferiore. Abbiamo già ricavato la relazione (33) dalla quale si deduce che dalla $|J^{(n)}\rangle$ si può ottenere $E_J^{(n+1)}$, adesso vedremo che possiamo ricavare una formula che mette in relazione ordini assai diversi. Anziché eseguire una dimostrazione generale (possibile, ma complicata) dimostriamo questa nuova relazione per l'energia perturbata al terzo ordine. Consideriamo prima la serie RS e riprendiamo in esame la (77)

$$E_J^{(3)} = \left\langle J^{(0)} \left| V \left(E_J^{(0)} - H_0 \right)^{-1} Q \left(V - E_J^{(1)} \right) \left(E_J^{(0)} - H_0 \right)^{-1} Q V \right| J^{(0)} \right\rangle \quad (112)$$

$$= \left\langle J^{(0)} \left| V \left(E_J^{(0)} - H_0 \right)^{-1} Q \left(V - E_J^{(1)} \right) \right| J^{(1)} \right\rangle \quad (113)$$

$$= \left\langle Q \left(E_J^{(0)} - H_0 \right)^{-1} V J^{(0)} \left| \left(V - E_J^{(1)} \right) \right| J^{(1)} \right\rangle \quad (114)$$

Abbiamo portato ad operare davanti allo stato bra una sequenza di tre operatori, tutti hermitiani. Ricordando che l'operatore di proiezione commuta con l'operatore inverso

$$E_J^{(3)} = \left\langle \left(E_J^{(0)} - H_0 \right)^{-1} Q V J^{(0)} \left| \left(V - E_J^{(1)} \right) \right| J^{(1)} \right\rangle \quad (115)$$

$$= \left\langle J^{(1)} \left| \left(V - E_J^{(1)} \right) \right| J^{(1)} \right\rangle \quad (116)$$

Questa formula stabilisce che dalla funzione d'onda perturbata al primo ordine si può determinare l'energia perturbata al terzo ordine e costituisce il caso più semplice di una regola molto generale, che va sotto il nome di regola del 2n+1. Questa afferma che la conoscenza della funzione d'onda perturbata ad ordine n permette di determinare la correzione energetica all'ordine $2n+1$. Per esempio è possibile dimostrare che per la serie RS vale

$$E_J^{(5)} = \left\langle J^{(2)} \left| \left(V - E_J^{(1)} \right) \right| J^{(2)} \right\rangle - 2E_J^{(2)} \left\langle J^{(1)} | J^{(2)} \right\rangle - E_J^{(3)} \left\langle J^{(1)} | J^{(1)} \right\rangle \quad (117)$$

La dimostrazione nel caso BW segue quella appena eseguita, con la semplificazione della mancanza dei termini di rinormalizzazione.

6 Il metodo perturbativo Møller-Plesset

Abbiamo considerato per adesso la teoria perturbativa in termini del tutto generali. Consideriamo adesso una tecnica perturbativa applicata al calcolo dell'energia di correlazione, il metodo di Møller-Plesset (MP). Questo metodo viene comunemente indicato con l'acronimo MPn dove n è l'ordine di perturbazione, MP2, MP3 ... Per impostare una tecnica perturbativa la prima cosa da decidere riguarda la partizione dell'hamiltoniano imperturbato H_0 e di perturbazione V . Il metodo MP

usa l'operatore di Fock a N elettroni come hamiltoniano imperturbato

$$H = H_0 + V = F_N + (H - F_N) \quad (118)$$

mentre la rimanente parte $V = H - F$ costituisce la perturbazione e viene chiamato potenziale di fluttuazione. L'operatore imperturbato è perciò

$$H_0 = \sum_{i=1}^N F(r_i) \quad (119)$$

$$= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{m=1}^N (J_m(r_i) - K_m(r_i)) \quad (120)$$

dove l'indice i corre sugli elettroni, l'indice m corre sugli spin orbitali che compongono il determinante di Fock. Gli operatori J_m e K_m sono i usuali operatori coulombiano e di scambio

$$J_m(r_i) = \int dr \frac{\varphi_m^*(r) \varphi_m(r)}{|r - r_i|} \quad (121)$$

$$K_m(r_i) = \int dr \frac{\varphi_m^*(r) \varphi_m(r_i) P(r, r_i)}{|r - r_i|} \quad (122)$$

dove $P(r, r') f(r') = f(r)$. Considerando che la parte mono elettronica è identica nell'operatore di Fock e nell'hamiltoniano, la perturbazione è (in prima (PQ) e seconda (SQ) quantizzazione)

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_m^N (J_m(r_i) - K_m(r_i)) \quad (123)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|rs \rangle a_q^+ a_p^+ a_r a_s - \sum_{pr} \sum_m^N \langle pm||rm \rangle a_p^+ a_r \quad (124)$$

Appare evidente che il potenziale di fluttuazione contiene termini a due elettroni, mentre l'hamiltoniano imperturbato è un operatore mono elettronico. Proprio questa caratteristica giustifica questa scelta, infatti tutti i determinanti di Slater costruiti sugli orbitali di Fock (orbitali canonici) sono autostati di F , dato che ogni spin orbitale è autostato dell'operatore di Fock a un elettrone. La dimostrazione è elementare (in PQ), se

$$F |\varphi_r\rangle = \varepsilon_r |\varphi_r\rangle \quad (125)$$

allora

$$F_N \left| \prod_{k_i=1}^N \varphi_{k_i} \right\rangle = \left(\sum_{k_i} \varepsilon_{k_i} \right) \left| \prod_{k_i=1}^N \varphi_{k_i} \right\rangle \quad (126)$$

Per esempio un operatore mono elettronico di 3 elettroni che agisce su un prodotto di sue autofunzioni dà luogo a

$$(F(1) + F(2) + F(3)) \varphi_k(1) \varphi_l(2) \varphi_m(3) = (\varepsilon_k + \varepsilon_l + \varepsilon_m) \varphi_k(1) \varphi_l(2) \varphi_m(3) \quad (127)$$

e, poiché l'antisimmetrizzazione è un'operazione lineare, questo vale anche per un prodotto antisimmetrizzato. Questo risultato si può ottenere anche nel formalismo della SQ, dove l'operatore Fock nella base degli spin orbitali canonici è diagonale, per cui

$$F_N = \sum_r \varepsilon_r a_r^+ a_r = \sum_r \varepsilon_r \hat{n}_r \quad (128)$$

Un generico determinante di Slater costruito con orbitali canonici si scrive come

$$\left| \Phi_{kl\dots}^{ab\dots} \right\rangle = a_a^+ a_k a_b^+ a_l \dots |\Phi\rangle \quad (129)$$

dove $|\Phi\rangle$ è il determinante di Fock costruito sui primi N orbitali canonici $|\Phi\rangle = a_1^+ a_2^+ \dots a_N^+ |-\rangle$. Abbiamo già dimostrato che

$$\hat{n}_r \left| \Phi_{kl\dots}^{ab\dots} \right\rangle = n_r \left| \Phi_{kl\dots}^{ab\dots} \right\rangle \quad (130)$$

dove n_r è il numero di occupazione dello spin orbitale r nello stato su cui opera l'operatore numero. Quindi si può verificare che

$$F_N \left| \Phi_{kl\dots}^{ab\dots} \right\rangle = \sum_r n_r \varepsilon_r \left| \Phi_{kl\dots}^{ab\dots} \right\rangle \quad (131)$$

dove, come sopra, gli n_r si riferiscono allo stato $\left| \Phi_{kl\dots}^{ab\dots} \right\rangle$. Naturalmente anche lo stato di Fock è autostato dell'operatore di Fock con energia

$$E_0^{(0)} = \sum_{m=1}^N \varepsilon_m \quad (132)$$

che costituisce l'energia di ordine zero dello stato imperturbato. Si può anche verificare che l'autovalore imperturbato di un generico determinante di Slater può essere scritto in forma conveniente rispetto all'energia imperturbata dello stato di Fock

$$F_N \left| \Phi_{kl\dots}^{ab\dots} \right\rangle = \left(\varepsilon_a - \varepsilon_k + \varepsilon_b - \varepsilon_l + \dots - E_0^{(0)} \right) \left| \Phi_{kl\dots}^{ab\dots} \right\rangle \quad (133)$$

per cui

$$\left\langle \Phi_{kl\dots}^{ab\dots} | F_N | \Phi_{kl\dots}^{ab\dots} \right\rangle - \langle \Phi | F_N | \Phi \rangle = \varepsilon_a - \varepsilon_k + \varepsilon_b - \varepsilon_l + \dots \quad (134)$$

Riassumendo, elenchiamo alcune caratteristiche del metodo perturbativo Møller-Plesset

hamiltoniano imperturbato	operatore di Fock a N elettroni
hamiltoniano di perturbazione	hamiltoniano elettrostatico sottratto dell'operatore di Fock a N elettroni
stato di interesse	stato fondamentale
perturbatori	tutti i possibili determinanti di Slater a N elettroni costruiti con gli orbitali canonici

All'ordine zero, come già visto in parte, l'energia è

$$E_0^{(0)} = \langle \Phi | F_N | \Phi \rangle = \sum_{m=1}^N \varepsilon_m = \sum_{m=1}^N h_{mm} + \sum_{l,m=1}^N (J_{lm} - K_{lm}) \quad (135)$$

che non coincide con l'energia di Hartree-Fock che invece è

$$E_{HF} = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{m=1}^N h_{mm} + \frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^N (J_{lm} - K_{lm}) \quad (136)$$

e differisce dalla precedente per il fattore $1/2$ davanti alle sommatorie di integrali bielettronici. Poiché la doppia somma contempla la repulsione inter elettronica (quindi un contributo energetico positivo) è chiaro che $E_0^{(0)} > E_{HF}$ ed in particolare

$$E_0^{(0)} = E_{HF} + \frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^N (J_{lm} - K_{lm}) \quad (137)$$

Quindi l'energia di ordine zero non è una buona energia di partenza, ma vedremo immediatamente che ciò non costituisce un problema. Infatti l'energia al primo ordine è

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi | V | \Phi \rangle = \langle \Phi | H - F_N | \Phi \rangle = E_{HF} - E_0^{(0)} \quad (138)$$

per cui

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Phi | F_N + (H - F_N) | \Phi \rangle = E_{HF} \quad (139)$$

Si conclude che l'energia perturbativa fino al primo ordine coincide con l'energia di Hartree-Fock. Quindi la parte interessante del metodo comincia perciò dal secondo ordine in poi. Come abbiamo ricavato precedentemente, l'espressione dell'energia al secondo ordine è

$$E_0^{(2)} = \sum_K \frac{|\langle \Phi | H - F_N | \Phi_K \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_K^{(0)}} = \sum_K \frac{|\langle \Phi | H | \Phi_K \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_K^{(0)}} \quad (140)$$

dove l'indice K corre su tutti i possibile determinanti di Slater (escluso il determinante di Fock) costruibili con N elettroni nello spazio di orbitali usato per il calcolo Hartree-Fock. Notare che poiché tutti i determinanti sono autostati di F_N , l'elemento di matrice sopra è sempre nullo. Essi possono essere convenientemente classificati in base al numero di sostituzioni rispetto al determinante di Fock. Quelli che differiscono per una singola sostituzione

$$E_0^{(2)}(\text{singole}) = - \sum_{ja} \frac{|\langle \Phi | H | \Phi_j^a \rangle|^2}{\varepsilon_a - \varepsilon_j} = 0 \quad (141)$$

danno un contributo nullo poiché l'elemento di matrice è nullo in base al teorema di Brillouin. Notare che questo vale anche nel caso in cui non si usino gli orbitali canonici, purché lo stato di riferimento sia ancora lo stato di Hartree-Fock. Per i determinanti che differiscono dal determinante di riferimento per tre sostituzioni o più, lo stesso elemento di matrice è sempre nullo in base alle regole di Slater. Concludiamo perciò che gli unici determinanti che contribuiscono sono quelli ottenuti per doppia sostituzione (o come si dice le doppie eccitazioni), per cui

$$E_0^{(2)} = - \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{|\langle \Phi | H | \Phi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} = - \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{|\langle ij || ab \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (142)$$

che costituisce la formula del metodo MP2. Notare che le sommatorie vanno condotte come scritto onde evitare la ripetizione di determinanti, dato che si verifica facilmente che usando il formalismo della seconda quantizzazione

$$\Phi_{ij}^{ab} = -\Phi_{ji}^{ab} = -\Phi_{ij}^{ba} = \Phi_{ji}^{ba} \quad (143)$$

Dato che il denominatore e il numeratore sono positivi, l'energia di correlazione secondo il metodo MP2 è senz'altro negativa, come deve essere. Con ragionamenti simili ai precedenti si può scrivere la correzione del primo ordine alla funzione d'onda

$$\left| \Phi^{(1)} \right\rangle = - \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{\langle ij || ab \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \left| \Phi_{ij}^{ab} \right\rangle \quad (144)$$

e la funzione d'onda totale

$$\left| \Phi^{(0)} + \Phi^{(1)} \right\rangle = \left| \Phi \right\rangle + \sum_{i < j} \sum_{a < b} C_{ij}^{ab} \left| \Phi_{ij}^{ab} \right\rangle \quad (145)$$

è formata dal riferimento e da contributi delle doppie eccitazioni. Poiché questa funzione d'onda non contiene le singole eccitazioni (a causa del teorema di Brillouin), la corrispondente matrice densità a un corpo (nella base degli orbitali canonici)

$$D_{rs} = \langle \Phi | a_s^+ a_r | \Phi \rangle + \sum_{i < j} \sum_{a < b} C_{ij}^{ab} \langle \Phi_{ij}^{ab} | a_s^+ a_r | \Phi \rangle + \sum_{i < j} \sum_{a < b} C_{ij}^{ab} \langle \Phi | a_s^+ a_r | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \quad (146)$$

$$+ + \sum_{i < j} \sum_{a < b} \sum_{k < l} \sum_{c < d} C_{ij}^{ab} C_{kl}^{cd} \langle \Phi_{ij}^{ab} | a_s^+ a_r | \Phi_{kl}^{cd} \rangle \quad (147)$$

non contiene elementi che accoppiano la funzione imperturbata con la correzione perturbativa (il secondo e terzo termine sono nulli). L'unico contributo perturbativo è dato dal quarto termine che contiene prodotti delle ampiezze C e quindi in generale sarà piccolo. Il calcolo delle proprietà molecolari da questa funzione d'onda in generale fornirà perciò risultati molto simili al metodo di Hartree-Fock.

Il metodo MP2 fu definito nel 1934, è stato ignorato per molto tempo, ma negli 20 ultimi anni è stato riconsiderato ed ha subito diverse implementazioni tese migliorarne gli aspetti computazionali. Esso scala come $O(M^5)$ (M = numero di funzioni di base) e per questo è stato applicato anche a molecole di grandi dimensioni. L'energia (dinamica) di correlazione ottenuta col metodo MP2 va dal 70% al 90% del valore esatto (Full CI) a seconda del tipo di molecola considerata, risultato molto buono in relazione al relativamente modesto costo computazionale. Il metodo MP2, come tutti gli altri metodi post-HF a singolo riferimento, non dà buoni risultati quando il singolo determinante di Hartree-Fock non è una buona rappresentazione dello stato esatto, cioè in presenza di una forte correlazione statica. Analogamente, il metodo MP2 può anche essere usato a partire da uno stato di Fock unrestricted (UHF) ed in questo caso non riesce a dare luogo a funzioni d'onda che siano autostati dell'operatore di spin.

Il metodo MP sviluppato al terzo ordine (MP3) produce la seguente formula

$$E_0^{(3)} = \sum_{KL} \frac{\langle \Phi | V | \Phi_K^{(0)} \rangle \langle \Phi_K^{(0)} | V | \Phi_L^{(0)} \rangle \langle \Phi_L^{(0)} | V | \Phi \rangle}{(E_0^{(0)} - E_K^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_L^{(0)})} + \text{termini di rinormalizz} \quad (148)$$

in cui si nota che le sommatorie su K, L riguardano le doppie sostituzioni, cioè gli stessi stati già considerati a livello MP2. Quindi in pratica MP3 introduce degli accoppiamenti tra le doppie eccitazioni (l'elemento di matrice centrale nella formula sopra), scala come $O(M^6)$ e fornisce risultati non

molto più accurati del metodo MP2. Invece arrivando fino al quarto ordine perturbativo (MP4) le cose cambiano drasticamente

$$E_0^{(4)} = \sum_{KLM} \frac{\langle \Phi | V | \Phi_K^{(0)} \rangle \langle \Phi_K^{(0)} | V | \Phi_L^{(0)} \rangle \langle \Phi_L^{(0)} | V | \Phi_M^{(0)} \rangle \langle \Phi_M^{(0)} | V | \Phi \rangle}{(E_0^{(0)} - E_K^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_L^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_M^{(0)})} + \text{termini di rinormalizz (149)}$$

perché, mentre gli indici K, M continuano a correre sulle doppie eccitazione, l'indice L corre sulle singole, doppie, triple e quadruple eccitazioni. Quindi il metodo MP4 introduce importanti effetti non contenuti agli ordini più bassi, con un costo computazionale assai elevato che ne impedisce l'uso per molecole di grandi dimensioni.

7 Il metodo CASPT2

Abbiamo finora visto metodi perturbativi adatti a sistemi in cui un singolo determinante di Slater costituisce una buona approssimazione della funzione d'onda esatta. Per sistemi multi configurazionali la serie MP standard non fornisce buoni risultati ad ordini bassi mentre ad ordini elevati si può avere una serie perturbativa divergente. Per trattare questo tipo di sistemi occorre sviluppare una teoria più generale in cui lo stato imperturbato è una combinazione lineare di determinanti. Esistono in letteratura diverse possibili scelte, ma il metodo più affermato è il CASPT2. Premettiamo che la complessità di questo metodo è piuttosto elevata, per cui cercheremo di delinearne gli aspetti e problematiche più rilevanti, senza approfondire eccessivamente.

La funzione d'onda di ordine zero proviene da un calcolo CAS-SCF, tecnica che permette di trattare anche i casi in cui la correlazione statica è piuttosto elevata (presenza di determinanti di minima energia degeneri o quasi degeneri)

$$|\Phi_0^{(0)}\rangle = |\Phi_{CAS}\rangle \quad (150)$$

Per la scelta dell'hamiltoniano imperturbato si potrebbe considerare l'operatore di Fock (quindi un operatore mono-elettronico) che deriva dalla matrice densità dello stato CAS-SCF, che in seconda quantizzazione è

$$F = \sum_{pq} F_{pq} a_p^+ a_q \quad (151)$$

$$F_{pq} = h_{pq} + \int dr \int dr' \frac{\varphi_p^*(r') \rho(r, r') \varphi_q(r')}{|r - r'|} - \int dr \int dr' \frac{\varphi_p^*(r') \rho(r, r') \varphi_q(r)}{|r - r'|} \quad (152)$$

$$= h_{pq} + \sum_{rs} D_{rs} (\langle pr | qs \rangle - \langle pr | sq \rangle) \quad (153)$$

$$D_{rs} = \langle \Phi_{CAS} | a_s^+ a_r | \Phi_{CAS} \rangle \quad (154)$$

Si verifica però che lo stato di ordine zero non è autostato dell'operatore di Fock appena definito, per cui

$$F |\Phi_{CAS}\rangle = \sum_{pq} F_{pq} a_p^+ a_q |\Phi_{CAS}\rangle \quad (155)$$

che è una combinazione lineare di determinanti, di cui una parte sta nello spazio CAS e un'altra fuori da questo spazio. L'equazione che soddisfa la funzione d'onda imperturbata è invece

$$P_{CAS} H P_{CAS} |\Phi_{CAS}\rangle = E_{CAS} |\Phi_{CAS}\rangle \quad (156)$$

dove P è l'operatore di proiezione nello spazio determinantale CAS. In questi casi è conveniente introdurre hamiltoniani proiettati per cui, invece dell'operatore di Fock se ne usa uno simile

$$F_P = E_0^{(0)} |\Phi_{CAS}\rangle \langle \Phi_{CAS}| + P F P \quad (157)$$

$$E_0^{(0)} = \langle \Phi_{CAS} | F | \Phi_{CAS} \rangle \quad (158)$$

$$P = 1 - |\Phi_{CAS}\rangle \langle \Phi_{CAS}| \quad (159)$$

Notare che l'operatore P proietta la funzione su cui opera nello spazio complementare a $|\Phi_{CAS}\rangle$ cioè sia nello spazio determinantale CAS rimanente sia fuori da questo spazio. Si verifica facilmente che $|\Phi_{CAS}\rangle$ è autostato di questo hamiltoniano in quanto $P |\Phi_{CAS}\rangle = 0$.

$$F_P = E_0^{(0)} |\Phi_{CAS}\rangle \langle \Phi_{CAS}| \Phi_{CAS}\rangle + P F P |\Phi_{CAS}\rangle = E_0^{(0)} |\Phi_{CAS}\rangle \quad (160)$$

La scelta dei perturbatori viene dettata dalla struttura della funzione d'onda di riferimento: tutti i determinanti dello spazio CAS non interagiscono con $|\Phi_{CAS}\rangle$ dato che questo stato è autostato dell'hamiltoniano proiettato nello spazio CAS. Lo spazio dei perturbatori viene definito attraverso gli operatori di singola e doppia eccitazione applicati, non su un singolo determinante, ma sulla funzione multi determinantale $|\Phi_{CAS}\rangle$. Questa scelta, che viene chiamata contrazione interna, ha lo svantaggio che i perturbatori non sono ortogonali tra di loro, con diverse complicazioni. Inoltre, non essendo autostati dell'hamiltoniano imperturbato, la matrice dell'operatore $(E_0^{(0)} - H_0)$ non è diagonale per cui non lo è neppure il suo inverso che risulta molto laborioso dal punto di vista computazionale. Per queste ragioni le equazioni perturbative per il calcolo della correzione al primo ordine della funzione d'onda sono risolte nel seguente modo. Detto V_{SD} lo spazio determinantale ottenuto dagli operatori di eccitazione applicati sullo stato CAS

$$V_{SD} = \{a_p^+ a_q |\Phi_{CAS}\rangle\} + \{a_p^+ a_q a_r^+ a_s |\Phi_{CAS}\rangle\} \quad \forall p, q, r, s \quad (161)$$

che non è uno spazio ortonormale

$$\langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = S_{IJ} \quad (162)$$

la funzione d'onda perturbata al primo ordine sarà

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_I C_I |\Phi_I\rangle \quad (163)$$

Se sostituiamo questa espressione nell'equazione perturbativa del primo ordine

$$(E_0^{(0)} - H_0) |\Psi^{(1)}\rangle = (V - E_0^{(1)}) |\Psi^{(0)}\rangle \quad (164)$$

$$\sum_J (E_0^{(0)} - H_0) |\Phi_J\rangle C_J = (V - E_0^{(1)}) |\Psi^{(0)}\rangle \quad (165)$$

e premoltiplicando per una funzione nello spazio V_{SD}

$$\sum_J \langle \Phi_I | E_0^{(0)} - H_0 | \Phi_J \rangle C_J = \langle \Phi_I | V | \Psi^{(0)} \rangle \quad (166)$$

$$\sum_J (S_{IJ} E_0^{(0)} - F_{IJ}) C_J = V_I \quad (167)$$

$$(\mathbf{S} E_0^{(0)} - \mathbf{F}) \mathbf{C} = \mathbf{V} \quad (168)$$

dove $\mathbf{S}$ e $\mathbf{F}$ sono le matrici di overlap e dell'operatore di Fock (151) mentre che $\mathbf{C}$ è il vettore dei coefficienti incogniti della (163) e $\mathbf{V}$ è il vettore $V_I = \langle \Phi_I | V | \Psi^{(0)} \rangle$. Nonostante le notevoli dimensioni delle matrici, questo sistema di equazioni lineari si può risolvere, seppur con un non indifferente sforzo computazionale. I coefficienti C verranno poi usati per calcolare la correzione energetica al secondo ordine.

Un altro problema è che nel CASPT2 le formule degli elementi di matrice sono assai complicate e che in taluni casi possono apparire dei così detti "stati intrusi", degli stati cioè la cui energia di ordine zero è minore della stessa energia dello stato $\Psi^{(0)}$. Ciò può generare correzioni al primo ordine molto grandi, che rendono i risultati inattendibili. Un altro problema di questo metodo riguarda la size consistency. Infatti, a causa degli operatori di proiezione, l'hamiltoniano di un sistema composto da due sottosistemi non interagenti non è scrivibile come somma dei due hamiltoniani separati. La conseguenza è che il metodo non è size consistent.