**Метод Меллера -Плессе**

Теория возмущений Меллера-Плессе (*Møller-Plesset perturbation theory*) одна из наиболее популярных *a posteriory* коррекций метода Хартри-Фока, позволяющая учесть эффекты корреляции электронов. Основная идея метода была опубликована еще в 1934 году.

Рассмотрим невозмущенный Гамильтониан $ \widehat H_0 $ к которому добавлено небольшое возмущение $ \widehat V $:

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> \widehat H = \widehat H_0 + \lambda\widehat V ,<br />  \] | (1) |

где $ \lambda $ есть некий параметр (безразмерная величина). В теории Меллера-Плессе нулевого порядка волновые функции являются собственными функциями оператора Фока, который выступает в роли невозмущенного оператора. Возмущение в данном случае есть корреляционный потенциал.

Представим возмущенную волновую функцию и соответствующую ей энергию в виде степенного ряда по $ \lambda $:

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> \Psi = \lim_{n \to \infty}\sum_{i=0}^n\lambda^i\Psi^{(i)},<br />  \] | (2) |

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> E =\lim_{n \to \infty}\sum_{i=0}^n\lambda^i E^{(i)}.<br />  \] | (3) |

Подставим теперь [(2)](http://nmrportal.ru/#mp2) и [(3)](http://nmrportal.ru/#mp3) в стационарное уравнение Шредингера ($ n \to \infty $):

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> \left(\widehat H_0 + \lambda\widehat V\right)<br /> \left(\sum_{i=0}^n\lambda^i\Psi^{(i)}\right) =<br /> \left(\sum_{i=0}^n\lambda^i<br /> E^{(i)}\right)\left(\sum_{i=0}^n\lambda^i\Psi^{(i)}\right),<br />  \] | (4) |

Приравнивание множителей при $ \lambda^k $ дает $ k $-тый порядок теории возмущений ($ k = 1, 2, ..., n $):

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> (\widehat H_0 - E^{(0)}) \Psi^{(0)}= 0<br />  \] | (5) |

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> (\widehat H_0 -E^{(0)})\Psi^{(1)}= (E^{(1)}-V) \Psi^{(0)}<br />  \] | (6) |

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> (\widehat H_0 - E^{(0)})\Psi^{(2)}= (E^{(1)}-V)\Psi^{(1)}<br /> +E^{(2)}\Psi^{(0)}<br />  \] | (7) |

и т.д.

Возмущающий, в данном случае корреляционный, потенциал $ V $ есть:

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> \widehat V \equiv \widehat H - \widehat F = \widehat H -<br /> \sum_k\widehat f_k,<br />  \] | (8) |

где $ \Psi_0 $ - нормализованный определитель Слейтера, который есть собственная функция $ \widehat H_0 $.

Теперь будем поочередно рассматривать уравнения [(5)](http://nmrportal.ru/#mp4a), [(6)](http://nmrportal.ru/#mp4b), [(7)](http://nmrportal.ru/#mp4c), что даст нам выражения для поправок к энергии $ E^{(i)} $.

В нулевом порядке теории возмущений имеем:

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> E^{(0)} = \sum_k \varepsilon_k,<br />  \] | (9) |

что есть сумма энергий орбиталей.

Поправка первого порядка определяется выражением

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)}|V|\Psi^{(0)}\rangle.<br />  \] | (10) |

Если мы остановимся на учете только первой поправки, то получим

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> E= E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)}|H_0+V|\Psi^{(0)}\rangle,<br />  \] | (11) |

что есть энергия метода Хартри-Фока.

Чтобы вычислить поправку $ E^{(2)} $, необходимо найти сначала волновую функцию $ \Psi^{(1)} $:

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> \Psi^{(1)}=\sum_t\frac{|\langle<br /> \Psi^{(0)}|V|\Psi_t\rangle|}{E_t-E^{(0)}}, \ \ \ \ (t>0),<br />  \] | (12) |

после чего можно записать вторую поправку к энергии как:

|  |  |
| --- | --- |
| \[ <br /> E^{(2)}=-\sum_t\frac{|\langle<br /> \Psi^{(0)}|V|\Psi_t\rangle|^2}{E_t-E^{(0)}} \cdot \Psi_t, \ \ \ \<br /> (t>0).<br />  \] | (13) |

Отметим, что $ E^{(2)}<0 $, поэтому MP2 метод всегда приводит к понижению энергии. Однако, поскольку метод не является вариационным, то MP2 может занижать истинное значение энергии и последующие поправки (MP3, MP4, ...) будут давать более высокие значения энергии, по сравнению с MP2.

Journals.jps..jp