

TD : traitement perturbatif de la corrélation électronique

L'objectif du TD est de démontrer l'expression de l'énergie Møller–Plesset au second ordre de perturbation (MP2) pour un système atomique ou moléculaire à deux électrons. La généralisation à un système à couches fermées quelconque ainsi que son application à la molécule d'hydrogène et au dimère d'argon seront également abordées.

- a) Soit un système à **deux électrons** quelconque (atomique ou moléculaire) dont le potentiel nucléaire à la position \mathbf{r} est noté $v_{\text{ne}}(\mathbf{r})$. Donner l'expression de l'hamiltonien électronique \hat{H} en unités atomiques. Que vaut $v_{\text{ne}}(\mathbf{r})$ dans le cas particulier d'un atome de numéro atomique Z ? Et dans le cas d'une molécule comportant un ensemble de noyaux A de numéros atomiques Z_A aux positions \mathbf{R}_A ?
- b) On se place dans le cadre de l'approximation Hartree–Fock (HF). Comment peut-on déterminer l'orbitale doublement occupée $\varphi_0(\mathbf{r})$ optimale? On peut montrer que cette orbitale, que l'on appellera orbitale HF, vérifie l'équation suivante,

$$\hat{f}\varphi_0(\mathbf{r}) = \varepsilon_0\varphi_0(\mathbf{r}), \quad (1)$$

où $\hat{f} \equiv \left[\left(-1/2\nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) \right) \times + \hat{u} \right]$ est l'opérateur dit de Fock. Le potentiel HF contenu dans l'opérateur de Fock agit sur n'importe quelle orbitale $\varphi(\mathbf{r})$ comme suit :

$$\hat{u}\varphi(\mathbf{r}) = 2 \left(\int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \frac{\varphi_0(\mathbf{r}_2)^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} \right) \times \varphi(\mathbf{r}) - \left(\int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \frac{\varphi_0(\mathbf{r}_2)\varphi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} \right) \times \varphi_0(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Simplifier l'équation (1) et expliquer pourquoi ce n'est pas une équation de Schrödinger linéaire standard. Pourquoi dit-on que cette équation est auto-cohérente?

- c) Soit l'hamiltonien à deux électrons $\hat{H}_0 = \hat{f}(1) + \hat{f}(2)$. On note $\Phi_0(\xi_1, \xi_2)$ le déterminant HF fondamental. Exprimer $\Phi_0(\xi_1, \xi_2)$ en fonction du produit $\varphi_0(\mathbf{r}_1)\varphi_0(\mathbf{r}_2)$ puis montrer que Φ_0 est fonction propre de \hat{H}_0 associée à l'énergie $2\varepsilon_0$.
- d) On considère les orbitales HF virtuelles $\{\varphi_a(\mathbf{r})\}_{a=1,2,\dots}$ d'énergies ε_a supérieures à ε_0 . Ces dernières sont, tout comme φ_0 , fonctions propres de l'opérateur de Fock :

$$\hat{f}\varphi_a(\mathbf{r}) = \varepsilon_a\varphi_a(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Soient les fonctions d'onde orthonormées à deux électrons,

$$\Phi_0^a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_0(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_0(\mathbf{r}_2)) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)), \quad (4)$$

$$\Phi_{00}^{aa}(\xi_1, \xi_2) = \varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)), \quad (5)$$

$$\Phi_{00}^{ab}(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2)) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)), \quad (6)$$

où $a < b$. Expliquer pourquoi Φ_0^a est appelée fonction d'onde mono-excitée tandis que Φ_{00}^{aa} et Φ_{00}^{ab} sont dites di-excitées. Montrer qu'elles sont anti-symétriques.

- e) Montrer, en utilisant les équations (1) et (3), que Φ_0^a , Φ_{00}^{aa} et Φ_{00}^{ab} sont fonctions propres de \hat{H}_0 associées aux énergies respectives $\varepsilon_0 + \varepsilon_a$, $2\varepsilon_a$ et $\varepsilon_a + \varepsilon_b$.
- f) On souhaite approcher l'état fondamental exact Ψ_0 de \hat{H} à l'aide de la théorie des perturbations en utilisant \hat{H}_0 comme hamiltonien non perturbé. Que vaut l'opérateur de perturbation $\hat{\mathcal{V}}$? Expliquer pourquoi l'énergie à l'ordre un de perturbation est égale à l'énergie totale HF (que l'on notera E_{HF}). Montrer enfin que la perturbation s'écrit explicitement comme suit,

$$\hat{\mathcal{V}} \equiv -\hat{u}(1) - \hat{u}(2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \times . \quad (7)$$

- g) Montrer que

$$\langle \Phi_0 | \hat{\mathcal{V}} | \Phi_0^a \rangle = \sqrt{2} \left(\langle 00 | 0a \rangle - \langle \varphi_0 | \hat{u} | \varphi_a \rangle \right), \quad (8)$$

où $\langle pq | rs \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \varphi_p(\mathbf{r}_1)\varphi_q(\mathbf{r}_2)\varphi_r(\mathbf{r}_1)\varphi_s(\mathbf{r}_2)/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Dédurre de l'équation (2) le théorème de Brillouin : $\langle \Phi_0 | \hat{\mathcal{V}} | \Phi_0^a \rangle = 0$. Conclure que seules les di-excitations modifient la fonction d'onde au premier ordre de perturbation et donc l'énergie au second ordre de perturbation.

- h) Montrer les égalités suivantes :

$$\langle \Phi_0 | \hat{\mathcal{V}} | \Phi_{00}^{aa} \rangle = \langle 00 | aa \rangle, \quad (9)$$

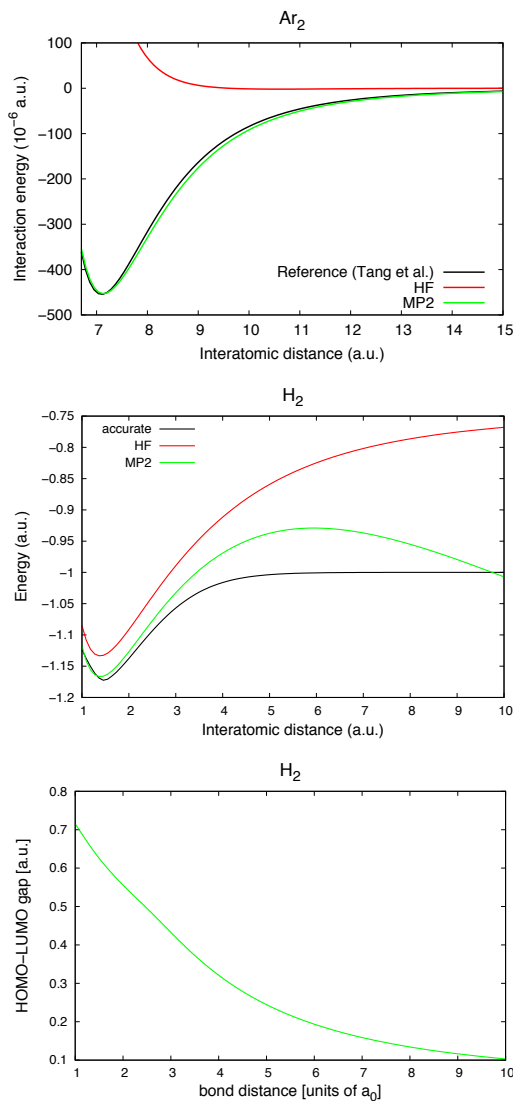
$$\langle \Phi_0 | \hat{\mathcal{V}} | \Phi_{00}^{ab} \rangle = \sqrt{2} \langle 00 | ab \rangle. \quad (10)$$

En déduire la correction d'ordre deux à l'énergie. Cette dernière est appelée énergie de corrélation MP2. Quel est son signe ?

- i) Pour un système à couches fermées à N électrons, l'énergie totale MP2 s'écrit

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}} + \sum_{a,b,i,j} \frac{\langle ab | ij \rangle (2\langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (11)$$

FIGURE 1 – Courbes d'énergie d'interaction pour Ar_2 et d'énergie totale pour H_2 obtenues aux niveaux HF et MP2. Pour H_2 , le gap HOMO-LUMO obtenu au niveau HF est également tracé en fonction de la distance de liaison.



où i et j sont les indices des orbitales HF doublement occupées. Montrer que cette formule redonne bien l'expression obtenue à la question h) dans le cas particulier de deux électrons.

j) Commenter les résultats de la Figure 1.

TD: MP2 method.

$$a) \hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_2}^2 + (v_{ne}(\vec{r}_1) + v_{ne}(\vec{r}_2)) \times \\ + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \times$$

• for an atom, $v_{ne}(\vec{r}) = -\frac{Z}{|\vec{r}|} = -\frac{Z}{r}$ if the nucleus is at position $\vec{R} = \vec{0}$.

• for a molecule, $v_{ne}(\vec{r}) = -\sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|}$

$$b) E_{HF} = \min_{\Phi} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad \text{Eq. 1}$$

Hartree-Fock energy

Slater determinant constructed from the spin-orbitals φ_0^α and φ_0^β

$$\begin{cases} \varphi_0^\alpha(\vec{r}, s) = \varphi_0(\vec{r}) \alpha(s) \\ \varphi_0^\beta(\vec{r}, s) = \varphi_0(\vec{r}) \beta(s) \end{cases}$$

The minimizing orbital $\varphi_0(\vec{r})$ in Eq. (1) gives the "best" description of the electronic structure within the one-electron approximation (single determinantal wave function)

$$\hat{f} \varphi_0(\vec{r}) = \epsilon_0 \varphi_0(\vec{r}) \quad (2)$$

$$\text{where } \hat{f} \varphi_0(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 \varphi_0(\vec{r}) + v_{ne}(\vec{r}) \varphi_0(\vec{r}) + \hat{u} \varphi_0(\vec{r})$$

with

$$\hat{u} \varphi_0(\vec{r}) = 2 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\varphi_0^2(\vec{r}_2) \varphi_0(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} \\ - \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\varphi_0^2(\vec{r}_2) \varphi_0(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} \\ = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\varphi_0^2(\vec{r}_2) \varphi_0(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_2|}$$

1/ML2

$$(2) \Rightarrow -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 \varphi_0(\vec{r})$$

$$+ \left[v_{ne}(\vec{r}) + \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\varphi_0^2(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} \right] \times \varphi_0(\vec{r}) = \epsilon_0 \varphi_0(\vec{r})$$

This is a one-electron Schrödinger equation where the Hamiltonian depends on the eigenfunction. It is a non-linear problem that needs to be solved self-consistently. This can be achieved numerically as follows: take a trial orbital $\varphi_t(\vec{r})$ (for example from a Hückel calculation),

$$\text{Construct } -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + v_{ne}(\vec{r}) + \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\varphi_t^2(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|},$$

diagonalize in order to obtain a new orbital $\varphi_{t_1}(\vec{r})$,

$$\text{Construct } -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + v_{ne}(\vec{r}) + \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\varphi_{t_1}^2(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|},$$

diagonalize in order to obtain a new orbital $\psi_{t_2}(\vec{r}_1)$,
and so on until convergence ($\psi_{t_{N+1}} = \psi_{t_N}$).

$$c) \cdot \Phi_0(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_0^\alpha(\xi_1) & \psi_0^\alpha(\xi_2) \\ \psi_0^\beta(\xi_1) & \psi_0^\beta(\xi_2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0^\alpha(\xi_1) \psi_0^\beta(\xi_2) - \psi_0^\beta(\xi_1) \psi_0^\alpha(\xi_2))$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \alpha(s_1) \beta(s_2) - \psi_0(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \beta(s_1) \alpha(s_2))$$

$$\Phi_0(\xi_1, \xi_2) = \psi_0(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(s_1) \beta(s_2) - \alpha(s_2) \beta(s_1))$$

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

does not act on spin states

Therefore $\hat{H}_0 \Phi_0 = [\hat{H}_0 (\psi_0(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2))] \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(s_1) \beta(s_2) - \alpha(s_2) \beta(s_1))$

Since $\hat{f}(1)$ acts on electron 1
 $\hat{f}(2)$ acts on electron 2.

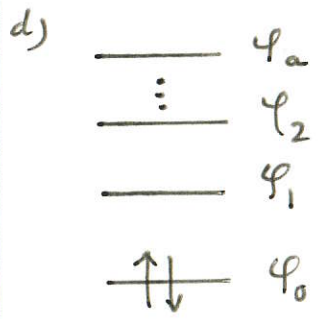
$$\psi_0(\vec{r}_2) \hat{f}(1) [\psi_0(\vec{r}_1)] + \psi_0(\vec{r}_1) \hat{f}(2) [\psi_0(\vec{r}_2)]$$

$$\underbrace{\quad}_{\epsilon_0 \psi_0(\vec{r}_1)} \quad \underbrace{\quad}_{\epsilon_0 \psi_0(\vec{r}_2)}$$

$$= 2\epsilon_0 \psi_0(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2)$$

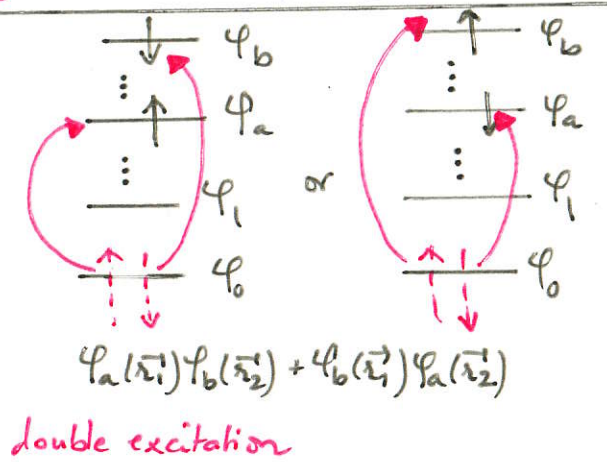
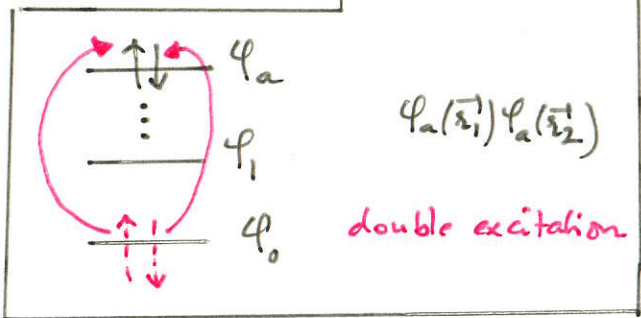
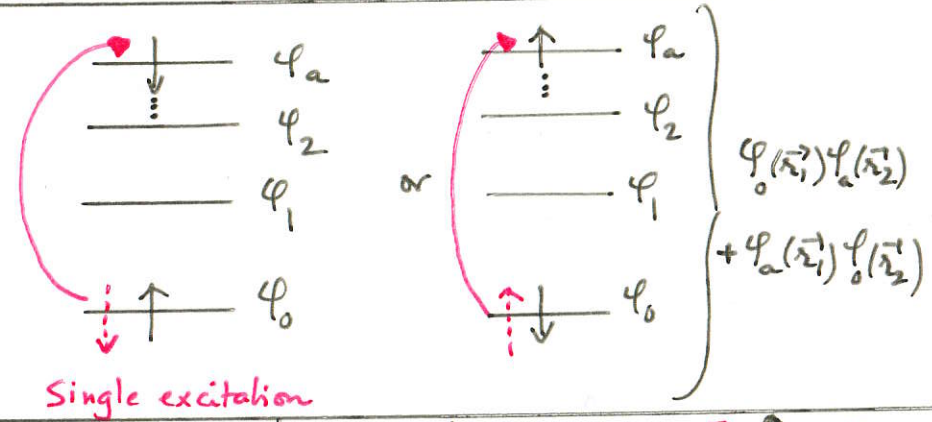
Conclusion:

$$\hat{H}_0 \Phi_0 = 2\epsilon_0 \Phi_0$$



Space part of the wave function:

$$\psi_0(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2)$$



$$\begin{aligned} \Phi_0^a(\xi_2, \xi_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_0(\vec{r}_2) \psi_a(\vec{r}_1) + \psi_a(\vec{r}_2) \psi_0(\vec{r}_1) \right) \times \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(s_2) \beta(s_1) - \alpha(s_1) \beta(s_2) \right) \\ &= -\Phi_0^a(\xi_1, \xi_2) \qquad -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(s_1) \beta(s_2) - \alpha(s_2) \beta(s_1) \right) \end{aligned}$$

Similarly we have

$$\begin{cases} \Phi_{00}^{aa}(\xi_2, \xi_1) = -\Phi_{00}^{aa}(\xi_1, \xi_2) \\ \Phi_{00}^{ab}(\xi_2, \xi_1) = -\Phi_{00}^{ab}(\xi_1, \xi_2) \end{cases}$$

e) $\hat{H}_0 (\psi_0(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2)) = \psi_a(\vec{r}_2) \hat{f}^{(1)}[\psi_0(\vec{r}_1)] \rightarrow \epsilon_0 \psi_0(\vec{r}_1)$
 $+ \psi_0(\vec{r}_2) \hat{f}^{(1)}[\psi_a(\vec{r}_1)] \rightarrow \epsilon_a \psi_a(\vec{r}_1)$
 $+ \psi_0(\vec{r}_1) \hat{f}^{(2)}[\psi_a(\vec{r}_2)] \rightarrow \epsilon_a \psi_a(\vec{r}_2)$
 $+ \psi_a(\vec{r}_1) \hat{f}^{(2)}[\psi_0(\vec{r}_2)] \rightarrow \epsilon_0 \psi_0(\vec{r}_2)$
 $= (\epsilon_0 + \epsilon_a) (\psi_0(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2))$

$$\Rightarrow \hat{H}_0 \Phi_0^a = (\epsilon_0 + \epsilon_a) \Phi_0^a$$

Similarly we have $\hat{H}_0 \Phi_{00}^{aa} = 2\epsilon_a \Phi_{00}^{aa}$

and $\hat{H}_0 \Phi_{00}^{ab} = (\epsilon_a + \epsilon_b) \Phi_{00}^{ab}$

since $\hat{f}^{(1)}(\psi_b(\vec{r}_1)) = \epsilon_b \psi_b(\vec{r}_1)$
 $\hat{f}^{(2)}(\psi_b(\vec{r}_2)) = \epsilon_b \psi_b(\vec{r}_2)$

f) $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ perturbation $\Rightarrow \hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$

↓
 true Hamiltonian
 "unperturbed" Hamiltonian

The zeroth-order wave function is the ground-state wave function of \hat{H}_0 , namely $\Phi_0 \leftarrow$ HF determinant!

Therefore the zeroth-order energy is $E^{(0)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle = 2\varepsilon_0$.

The first-order correction to the energy is $E^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle$.

The energy is equal through first order to $E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Phi_0 | \underbrace{\hat{H}_0 + \hat{V}}_{\hat{H}} | \Phi_0 \rangle$

thus leading to $E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)}$.

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \hat{H} - \hat{f}(1) - \hat{f}(2) \equiv \hat{H} + \frac{1}{2} \nabla_1^2 + \frac{1}{2} \nabla_2^2 - (V_{nc}(\vec{r}_1) + V_{nc}(\vec{r}_2)) \times \\ - \hat{u}(1) - \hat{u}(2)$$

which leads, according to question a), to

$$\hat{V} \equiv -\hat{u}(1) - \hat{u}(2) + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \times$$

does not act on spin

$$1) \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0^a \rangle = \int d\xi_1 \int d\xi_2 \Phi_0(\xi_1, \xi_2) \hat{V} \Phi_0^a(\xi_1, \xi_2)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \Phi_0(\vec{r}_1) \Phi_0(\vec{r}_2) \hat{V} (\Phi_0(\vec{r}_1) \Phi_a(\vec{r}_2) + \Phi_a(\vec{r}_1) \Phi_0(\vec{r}_2)) \times \sum_{\alpha_1=\alpha, \beta} \sum_{\alpha_2=\alpha, \beta} \frac{(\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1))^2}{2}$$

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} [\Phi_0(\vec{r}_1) \Phi_a(\vec{r}_2) + \Phi_a(\vec{r}_1) \Phi_0(\vec{r}_2)]$$

$$- \Phi_a(\vec{r}_2) \hat{u}(1) (\Phi_0(\vec{r}_1)) - \Phi_0(\vec{r}_2) \hat{u}(1) (\Phi_a(\vec{r}_1))$$

$$- \Phi_0(\vec{r}_1) \hat{u}(2) (\Phi_a(\vec{r}_2)) - \Phi_a(\vec{r}_1) \hat{u}(2) (\Phi_0(\vec{r}_2))$$

$$\frac{1}{2} (1+1)$$

$$\sqrt{2} \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0^a \rangle = \left[\langle 00 | 0a \rangle + \underbrace{\langle 00 | a0 \rangle}_{\downarrow \langle 00 | 0a \rangle} \right] - \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \varphi_0(\vec{r}_2) \varphi_a(\vec{r}_2)}_{\langle \varphi_0 | \varphi_a \rangle = 0} \times \int_{\mathbb{R}^3} \varphi_0(\vec{r}_1) \hat{u}^{(1)}[\varphi_0(\vec{r}_1)] d\vec{r}_1$$

$$- \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \varphi_0^2(\vec{r}_2)}_{\langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = 1} \times \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \varphi_0(\vec{r}_1) \hat{u}^{(1)}[\varphi_a(\vec{r}_1)]}_{\langle \varphi_0 | \hat{u} | \varphi_a \rangle} - \underbrace{\langle \varphi_0 | \hat{u} | \varphi_a \rangle}_0 - \underbrace{\langle \varphi_0 | \varphi_a \rangle}_{0} \langle \varphi_0 | \hat{u} | \varphi_0 \rangle$$

Therefore $\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0^a \rangle = \sqrt{2} (\langle 00 | 0a \rangle - \langle \varphi_0 | \hat{u} | \varphi_a \rangle)$

Since $\langle \varphi_0 | \hat{u} | \varphi_a \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \varphi_0(\vec{r}_1) \hat{u}(\varphi_a(\vec{r}_1)) = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \varphi_0(\vec{r}_1) \left[2 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\varphi_0^2(\vec{r}_2) \varphi_a(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\varphi_0(\vec{r}_2) \varphi_a(\vec{r}_2) \varphi_0(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right]$

$$= 2 \langle 00 | a0 \rangle - \langle 00 | 0a \rangle = \langle 00 | 0a \rangle$$

$\Rightarrow \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0^a \rangle = 0$ ← Brillouin theorem!

$$|\psi_0\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_a \frac{|\Phi_0^a\rangle \langle \Phi_0^a | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{2\varepsilon_0 - (\varepsilon_a + \varepsilon_0)} + \sum_a \frac{|\Phi_{00}^{aa}\rangle \langle \Phi_{00}^{aa} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{2\varepsilon_0 - 2\varepsilon_a} + \sum_{a < b} \frac{|\Phi_{00}^{ab}\rangle \langle \Phi_{00}^{ab} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{2\varepsilon_0 - (\varepsilon_a + \varepsilon_b)}$$

+ Second- and higher-order corrections
 $\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0^a \rangle$ (real algebra) = 0
 ← double excitations

$E^{(2)} = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \psi^{(1)} \rangle$ ← non-zero contributions come from the double excitations.

$$\begin{aligned}
 h) \cdot \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{00}^{aa} \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \varphi_0(\vec{r}_1) \varphi_0(\vec{r}_2) \hat{V} [\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2)] \\
 &= \langle 00 | aa \rangle - \underbrace{\langle \varphi_0 | \varphi_a \rangle}_0 \langle \varphi_0 | \hat{u} | \varphi_a \rangle - \underbrace{\langle \varphi_0 | \varphi_a \rangle}_0 \langle \varphi_0 | \hat{u} | \varphi_a \rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{00}^{ab} \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\varphi_0(\vec{r}_1) \varphi_0(\vec{r}_2)}{\sqrt{2}} \hat{V} [\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) + \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2)] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\langle 00 | ab \rangle + \underbrace{\langle 00 | ba \rangle}_{\sqrt{2} \langle 00 | ab \rangle} - \underbrace{\langle \varphi_0 | \varphi_b \rangle}_0 \langle \varphi_0 | \hat{u} | \varphi_a \rangle - \underbrace{\langle \varphi_0 | \varphi_a \rangle}_0 \langle \varphi_0 | \hat{u} | \varphi_b \rangle \right. \\
 &\quad \left. - \underbrace{\langle \varphi_0 | \varphi_a \rangle}_0 \langle \varphi_0 | \hat{u} | \varphi_b \rangle - \underbrace{\langle \varphi_0 | \varphi_b \rangle}_0 \langle \varphi_0 | \hat{u} | \varphi_a \rangle \right)
 \end{aligned}$$

Thus leading to $\boxed{\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{00}^{aa} \rangle = \langle 00 | aa \rangle \text{ and } \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{00}^{ab} \rangle = \sqrt{2} \langle 00 | ab \rangle}$

$$E^{(2)} = \sum_a \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{00}^{aa} \rangle|^2}{2(\epsilon_0 - \epsilon_a)} + \sum_{a < b} \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{00}^{ab} \rangle|^2}{2\epsilon_0 - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

$$E^{(2)} = \sum_a \frac{\langle 00 | aa \rangle^2}{2(\epsilon_0 - \epsilon_a)} + \sum_{a < b} \frac{2 \langle 00 | ab \rangle^2}{2\epsilon_0 - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

$$\sum_{a < b} \frac{\langle 00 | ab \rangle^2}{2\epsilon_0 - \epsilon_a - \epsilon_b} + \sum_{b < a} \frac{\langle 00 | ba \rangle^2}{2\epsilon_0 - \epsilon_b - \epsilon_a}$$

$$\sum_{a \neq b} \frac{\langle 00 | ab \rangle^2}{2\epsilon_0 - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

$$\Rightarrow \boxed{E^{(2)} = \sum_{a, b} \frac{\langle 00 | ab \rangle^2}{2\epsilon_0 - \epsilon_a - \epsilon_b}}$$

or since $\langle 00 | ab \rangle = \langle ab | 00 \rangle$

$$\boxed{E^{(2)} = \sum_{a, b} \frac{\langle ab | 00 \rangle^2}{2\epsilon_0 - \epsilon_a - \epsilon_b}}$$

< 0 since $\epsilon_0 < \epsilon_a$ and $\epsilon_0 < \epsilon_b$