

Many-Body Perturbation Theory

Sebastian G. Winther-Larsen

13. desember 2017

Motivasjon

Generelt om Perturbasjonsteori (PT)

Rayleigh-Schrödinger PT

Møller-Plesset PT

Bemerkninger

Motivasjon

For nesten alle systemer av interesse i kjemi kan ikke Schrödinger-likningen løses nøyaktig. En trenger tilnærmede metoder, hvor en standard verktøykasse inneholder

- Hartree-Fock (HF),
- Konfigurasjonsinteraksjonsteori (CI),
- Koblet klynge-teori (CC),
- Perturbasjonsteori (PT) ←

Generelt om Perturbasjonteori (PT)

Formell pertubasjonsteori

Del opp

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1)$$

slik at Schrödinger-likningen (SL) kan skrives

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad |\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + |\chi\rangle, \quad (2)$$

hvor

$$\hat{H}_0 |\Phi_0\rangle = E_0^{(0)} |\Phi_0\rangle \quad (3)$$

har en kjent løsning.

Anvender $\langle \Phi_0 |$ på Schrödingerlikningen,

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Psi \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Psi \rangle = E \langle \Phi_0 | \Psi \rangle \quad (4)$$

$$\rightarrow E - E_0^{(0)} = \Delta E = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (5)$$

Hvor jeg har brukt at $\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$, $\langle \Phi_0 | \chi \rangle = 0 \rightarrow \langle \Phi_0 | \Psi \rangle = 1$.

Introduserer *projeksjonsoperatorer*

$$\hat{P} = |\Phi_0\rangle \langle \Phi_0|, \quad \hat{Q} = \mathbb{1} - \hat{P} = \sum_{i=1}^{\infty} |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|. \quad (6)$$

Viktige egenskaper: $\hat{Q}^2 = \hat{Q}$, $\hat{P}^2 = \hat{P}$, $[\hat{P}, \hat{H}_0] = [\hat{Q}, \hat{H}_0] = 0$,
 $\hat{P}\hat{Q} = \hat{Q}\hat{P} = 0$.

Om bølgefunksjonen skrives om en lineær kombinasjon

$|\Psi\rangle = \sum_i a_i |\Phi_i\rangle$ så henter \hat{P} ut $|\Phi_0\rangle$,

$$\hat{P}|\Psi\rangle = a_0 |\Phi_0\rangle, \quad \hat{Q}|\Psi\rangle = \sum_{i \neq 0} a_i |\Phi_i\rangle \quad (7)$$

$$\rightarrow |\Psi\rangle = \hat{P}|\Psi\rangle + \hat{Q}|\Psi\rangle. \quad (8)$$

Innfører i tillegg den *resolvente* (størrelsen) til \hat{H}_0

$$\hat{R} \equiv \frac{\hat{Q}}{\zeta - \hat{H}_0} \quad (9)$$

Da kan Schrödinger-likningen skrives om til

$$\rightarrow |\Psi\rangle = |\phi_0\rangle + \hat{R}(\hat{V} - e + \zeta) |\Psi\rangle. \quad (10)$$

Om en betrakter dette som en rekursjonsrelasjon så får en

$$|\Psi\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} [\hat{R}(\hat{V} - E + \zeta)]^m |\Phi_0\rangle. \quad (11)$$

- Brillouin-Wigner PT: $\zeta = E$,
- Rayleigh-Schrödinger PT: $\zeta = E_0^{(0)} \rightarrow -E + \zeta = -\Delta E$.

Rayleigh-Schrödinger PT

n -te ordens korreksjon i bølgefunksjon og energi er

$$E^{(n)} = \langle \Phi | \hat{V} | \Psi^{(n-1)} \rangle \quad (12)$$

$$| \Psi^{(n)} \rangle = \hat{R} \left[\hat{V} | \Psi^{(n-1)} \rangle - \sum_{j=1}^{n-1} E^{(n-j)} | \Psi^{(j)} \rangle \right] \quad (13)$$

Lavere ordens korreksjonsledd for energi,

$$E^{(1)} = \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle \quad (14)$$

$$E^{(2)} = \langle \Phi | \hat{V} \hat{R} \hat{V} | \Phi \rangle \quad (15)$$

$$E^{(3)} = \langle \Phi | \hat{V} \hat{R} \hat{V} \hat{R} \hat{V} | \Phi \rangle - E^{(1)} \langle \Phi | \hat{V} \hat{R}^2 \hat{V} | \Phi \rangle \quad (16)$$

$$E^{(4)} = \langle \Phi | \hat{V} \hat{R} (\hat{V} - E^{(1)}) \hat{R} (\hat{V} - E^{(1)}) \hat{R} \hat{V} | \Phi \rangle \quad (17)$$

$$- E^{(2)} \langle \Phi | \hat{V} \hat{R}^2 \hat{V} | \Phi \rangle \quad (18)$$

og bølgefunksjon

$$| \psi^{(1)} \rangle = \hat{R} \hat{V} | \Phi \rangle \quad (19)$$

$$| \psi^{(2)} \rangle = \hat{R} (\hat{V} - E^{(1)}) \hat{R} \hat{V} | \Phi \rangle \quad (20)$$

$$| \psi^{(3)} \rangle = \hat{R} (\hat{V} - E^{(1)}) \hat{R} (\hat{V} - E^{(1)}) \hat{R} \hat{V} | \Phi \rangle - E^{(2)} \hat{R}^2 \hat{V} | \Phi \rangle \quad (21)$$

Det er vanlig å partisjonere Hamiltonoperatoren i en enkeltlegemeoperator og en den perturberte delen som er en enkeltlegemeoperator pluss en tolegemeoperator

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{L}, \quad (22)$$

$$\hat{K} = \sum_p \kappa_p c_p^\dagger c_p, \quad (23)$$

$$\hat{L} = \sum_{pq} \langle \phi_p | \hat{\ell}^{(1)} | \phi_q \rangle c_p^\dagger c_q + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle \phi_p \phi_q | \hat{\ell}^{(2)} | \phi_r \phi_s \rangle c_p^\dagger c_q^\dagger c_r c_s. \quad (24)$$

Gunntilstandsbølgefunksjonen vi studerer er gitt ved $|\Psi\rangle$ og den uperturberte gunntilstandsfunksjonen er en Slaterdeterminant,

$$|\Phi\rangle = c_1^\dagger \dots c_N^\dagger |-\rangle. \quad (25)$$

En eksitert tilstand kan beskrives med kvasipartikkeloperatorer

$$|\Phi_X\rangle = b_{a_1}^\dagger b_{i_1}^\dagger \dots b_{a_{\#X}}^\dagger b_{i_{\#X}}^\dagger |\Phi\rangle. \quad (26)$$

Da må projeksjonsoperatorene bli

$$\hat{P} = |\Phi\rangle \langle\Phi|, \quad \hat{Q} = \mathbb{1} - \hat{P} = \sum_X |\Phi_X\rangle \langle\Phi_X| \quad (27)$$

Dette gir oss uperturberte energier

$$\epsilon = \langle\Phi| \hat{K} |\Phi\rangle = \sum_{i=1}^N \kappa_i, \quad \epsilon_X = \langle\Phi_X| \hat{K} |\Phi_X\rangle = \sum_{i=1}^N \kappa_i + \sum_{j=1}^{\#X} (\kappa_{a_j} - \kappa_{i_j}). \quad (28)$$

Den resolvente størrelsen blir

$$\hat{R} = \frac{|\Phi_X\rangle\langle\Phi_X|}{\Delta\epsilon_X}, \quad \Delta\epsilon_X \equiv \epsilon - \epsilon_X = \sum_{j=1}^{\#X} (\kappa_{a_j} - \kappa_{i_j}). \quad (29)$$

Førsteordens energikorreksjon blir

$$E^{(1)} = \langle\Phi|\hat{L}|\Phi\rangle = \sum_i \langle\phi_i|\hat{\ell}^{(1)}|\phi_i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle\phi_i\phi_j|\hat{\ell}^{(2)}|\phi_i\phi_j\rangle_{\text{AS}} \quad (30)$$

Annenordens energikorreksjon blir

$$E^{(2)} = \langle \Phi | \hat{L} \hat{R} \hat{L} | \Phi \rangle = \sum_X \frac{1}{\Delta \epsilon_X} \left| \langle \Phi_X | \hat{L} | \Phi \rangle \right| \quad (31)$$

$$= \sum_{ia} \frac{\left| \langle \phi_a | \hat{\ell}^{(1)} | \phi_i \rangle + \sum_j \langle \phi_j \phi_a | \hat{\ell}^{(2)} | \phi_j \phi_i \rangle \right|^2}{\kappa_i - \kappa_a} \quad (32)$$

$$+ \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{\left| \langle \phi_a \phi_b | \hat{\ell}^{(2)} | \phi_i \phi_j \rangle \right|^2}{\kappa_i + \kappa_j - \kappa_a - \kappa_b} \quad (33)$$

Begynnelsen på tredje ordens ledd

$$E^{(3)} = \langle \Phi | \hat{L} \hat{R} \hat{L} \hat{R} \hat{L} | \Phi \rangle - E^{(1)} \langle \phi | \hat{L} \hat{R}^2 \hat{L} | \Phi \rangle \quad (34)$$

Møller-Plesset PT

Vi partisjonerer den normalordnede Hamiltonoperatoren i henhold til Hartree-Fock-teori

$$\hat{H}_N = \hat{H} - \hat{E}_{\text{HF}} = \{\hat{F}\} + \{\hat{W}\} = \sum_{pq} f_q^p \{c_p^\dagger, c_q\} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} w_{rs}^{pq} \{c_p^\dagger c_q^\dagger c_s c_r\} \quad (35)$$

Med antagelse om at \hat{F} er diagonal så er

$$\hat{F} |\Phi\rangle = e_0 |\Phi\rangle, \quad \hat{F} |\Phi_X\rangle = e_X |\Phi_X\rangle \quad (36)$$

Videre er

$$\{\hat{F}\} |\Phi\rangle = 0, \quad \{\hat{F}\} |\Phi_X\rangle = (e_X - e_0) |\Phi_X\rangle = \sum_j (\epsilon_{a_j} - \epsilon_{i_j}) |\Phi_X\rangle \quad (37)$$

Kun den resolvente (størrelsen) gjenstår for å kunne regne ut energikorreksjonsleddene

$$\hat{R} = \sum_X \frac{|\Phi_X\rangle \langle \Phi_X|}{\Delta e_X}, \quad \Delta e_X = \sum_{j=1}^{\#X} (\epsilon_{i-j} - \epsilon_{a_j}). \quad (38)$$

Det første energikorreksjonsleddet er

$$E^{(1)} = \langle \Phi | \{ \hat{W} \} | \Phi \rangle = 0. \quad (39)$$

Det andre energikorreksjonsleddet er litt vanskeligere å hankses med, men starter med samme mønster som før

$$E^{(2)} = \langle \Phi | \{ \hat{W} \} \hat{R} \{ \hat{W} \} | \Phi \rangle = \sum_X \frac{1}{\Delta_{eX}} \left| \langle \Phi | \{ \hat{W} \} | \Phi_X \rangle \right|^2 \quad (40)$$

Fordi at \hat{W} er en tolegemeoperator kan $|\Phi\rangle$ maksimalt være dobbelteksitert. En enkelt eksitert tilstand vil gi null bidrag, og vi står igjen med

$$\langle \Phi | \{ \hat{W} \} | \Phi_{ij}^{aj} \rangle = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} w_{rs}^{pq} \langle \Phi | \{ c_p^\dagger c_q^\dagger c_r c_s \} \{ b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger \} | \Phi \rangle \quad (41)$$

Det finnes kun én type fullstendig sammentrekning av de to operatorstrengene

$$\{ c_p^\dagger c_q^\dagger c_r c_s \} \{ b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger \} \quad (42)$$


Det finnes $2 \cdot 2 = 4$ av disse. De resulterende Kronecker-deltaene vil drepe summe og bytte ut enten r eller s med enten a eller b , og p eller q med i eller j . Dette gir

$$\langle \Phi | \{ \hat{W} \} | \Phi_{ij}^{aj} \rangle = w_{ab}^{ij} \quad (43)$$

Annenordensenergikorrigeringen blir dermed

$$E^{(2)} = \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{|w_{ab}^{ij}|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (44)$$

Ganske likt som tidligere starter tredjeordenskorrigeringen med

$$E^{(3)} = \langle \Phi | \{ \hat{W} \} \hat{R} \{ \hat{W} \} \hat{R} \{ \hat{W} \} | \Phi \rangle - E^{(1)} \langle \Phi | \{ \hat{W} \} \hat{R}^2 \{ \hat{W} \} | \Phi \rangle \quad (45)$$

$$= \sum_{XY} \frac{1}{\Delta e_X \Delta e_Y} \langle \Phi | \{ \hat{W} \} | \Phi_X \rangle \langle \Phi_X | \{ \hat{W} \} | \Phi_Y \rangle \langle \Phi_X | \{ \hat{W} \} | \Phi \rangle \quad (46)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \{ \hat{W} \} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle =$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} \sum_{pqrs} w_{rs}^{pq} \langle \Phi | \{ b_i b_j b_b b_a \} \{ c_p^\dagger c_q^\dagger c_s c_r \} \{ b_c^\dagger b_d^\dagger b_l^\dagger b_k^\dagger \} | \Phi \rangle + \dots \\ & + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} w_{rs}^{pq} \langle \Phi | \{ b_i b_j b_b b_a \} \{ c_p^\dagger c_q^\dagger c_s c_r \} \{ b_c^\dagger b_d^\dagger b_l^\dagger b_k^\dagger \} | \Phi \rangle + \dots \\ & + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} w_{rs}^{pq} \langle \Phi | \{ b_i b_j b_b b_a \} \{ c_p^\dagger c_q^\dagger c_s c_r \} \{ b_c^\dagger b_d^\dagger b_l^\dagger b_k^\dagger \} | \Phi \rangle \end{aligned}$$

Bemerkninger

	$R = R_{\text{ref}}$	$R = 2R_{\text{ref}}$
RHF	0.217822	0.363954
MP2	0.013131	0.054730
MP3	0.006439	0.069096
MP4	0.001069	0.016046
MP5	0.000511	0.016686
MP6	0.000130	0.004300
MP7	0.000067	0.000626
MP8	0.000014	-0.000475
MP9	0.000011	-0.002065
MP10	-0.000001	-0.001652

Tabell 1: Energiforskjeller fra FCI for vannmolekyl. cc-pVDZ. OH separasjon, $R_{\text{ref}} = 1.84345a_0$, vinkel 110.565° .

Hybridmetoder - CCSD(T)

Beregningskostnaden ved MPPT blir fort høy, bare for MP2 er antall operasjoner $\mathcal{O}(N^2 N_{\text{vir}}^2)$ og for MP3 $\mathcal{O}(N^2 N_{\text{vir}}^4) + \mathcal{O}(N^4 N_{\text{vir}}^2) + \mathcal{O}(N^3 N_{\text{vir}}^3)$.

En veldig god metode er å benytte en hybrid av Coupled Cluster og perutrbasjonsteori. Coupled Cluster ansatz

$$|\Phi_{\text{CC}}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_{\text{HF}}\rangle, \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \quad (47)$$

Kostnad:

CCSD: $\mathcal{O}(N^6)$,

CCSDT: $\mathcal{O}(N^8)$,

CCSD(T): $\mathcal{O}((N + N_{\text{vir}})^6)$.