Many-Body Perturbation Theory

Sebastian G. Winther-Larsen

11. desember 2017

Disposisjon

Motivasjon

Perturbasjonteori (PT)

Rayleigh-Schrödinger PT

Møller-Plesset PT

Konvergensproblemer

Hybridmodeller

Motivasjon

Mangepartikkelproblemet

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) $\leftarrow$

Perturbasjonteori (PT)

Formell pertubasjonsteori

Del opp

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{1}$$

slik at Schrödinger-likningen (SL) kan skrives

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\,|\Psi\rangle = E\,|\Psi\rangle\,, \quad |\Psi\rangle = |\psi_0\rangle + |\chi\rangle\,, \tag{2}$$

hvor

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

har en kjent løsning.

Anvender $\langle\Phi_0|$ på Schrödingerlikningen,

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

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

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

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

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 $|\Phi_0\rangle$,

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

$$\rightarrow |\Psi\rangle = \hat{P} |\Psi\rangle + \hat{Q} |\Psi\rangle \,. \tag{8}$$

Skriver om Schrödingerlikningen

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\,|\Psi\rangle = E\,|\Psi\rangle \tag{9}$$
$$-\hat{H}_0\,|\Psi\rangle = (\hat{V} - E)\,|\Psi\rangle \tag{10}$$
$$(\zeta - \hat{H}_0)\,|\Psi\rangle = (\hat{V} - E + \zeta)\,|\Psi\rangle \tag{11}$$
$$\hat{Q}(\zeta - \hat{H}_0)\hat{Q}\,|\Psi\rangle = \hat{Q}(\hat{V} - E + \zeta)\,|\Psi\rangle\,. \tag{12}$$

Trenger den inverse (størrelsen) til $\hat{Q}(\zeta - \hat{H}_0)\hat{Q}$ i Q-rommet, også kjent som den resolvente (størrelsen) til H_0

$$\frac{\hat{Q}}{\zeta - \hat{H}_0}\hat{Q}(\zeta - \hat{H}_0)\hat{Q} = \hat{Q} \to \hat{R} \equiv \frac{\hat{Q}}{\zeta - \hat{H}_0} \tag{13}$$

Anvender $\hat{R}$ på den omskrevne Schrödingerlikningen

$$\hat{R}\hat{Q}(\zeta - \hat{H}_0)\hat{Q}\,|\Psi\rangle = \hat{R}\hat{Q}(\hat{V} - e + \zeta)\,|\Psi\rangle \tag{14}$$

$$\hat{Q}\,|\Psi\rangle = \hat{R}(\hat{V} - e + \zeta)\,|\Psi\rangle \tag{15}$$

$$\rightarrow |\Psi\rangle = |\phi_0\rangle + \hat{R}(\hat{V} - e + \zeta)\,|\Psi\rangle\,, \tag{16}$$

Om en betrakter dette som en rekursjonsrelasjon så får en

$$|\Psi\rangle = \sum_{m=0}^{\infty}[\hat{R}(\hat{V} - E + \zeta)]^m\,|\Phi_0\rangle\,. \tag{17}$$

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

Rayleigh-Schrödinger PT

Korreksjon ved RSPT

n-te ordens korreksjon i bølgefunksjon og energi er

$$E^{(n)} = \left\langle \Phi \right| \hat{V} \left| \Psi^{(n-1)} \right\rangle \tag{18}$$

$$\left| \Psi^{(n)} \right\rangle = \hat{R} \left[\hat{V} \left| \Psi^{(n-1)} \right\rangle - \sum_{j=1}^{n-1} E^{(n-j)} \left| \Psi^{(j)} \right\rangle \right] \tag{19}$$

Lavere ordens RSPT

Lavere ordens korreksjonsledd for energi,

$$E^{(1)} = \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle \quad (20)$$

$$E^{(2)} = \langle \Phi | \hat{V}\hat{R}\hat{V} | \Phi \rangle \quad (21)$$

$$E^{(3)} = \langle \phi | \hat{V}\hat{R}\hat{V}\hat{R}\hat{V} | \Phi \rangle - E^{(2)} | \Phi \rangle \hat{V}\hat{R}^2\hat{V} | \Phi \rangle \quad (22)$$

og bølgefunksjon

$$\left| \Psi^{(1)} \right\rangle = \hat{R}\hat{V} | \Phi \rangle \quad (23)$$

$$\left| \Psi^{(2)} \right\rangle = \hat{R}(\hat{V} - E^{(1)})\hat{R}\hat{V} | \Phi \rangle \quad (24)$$

$$\left| \Psi^{(3)} \right\rangle = \hat{R}(\hat{V} - E^{(1)})\hat{R}(\hat{V} - E^{(1)})\hat{R}\hat{V} | \Phi \rangle - E^{(2)}\hat{R}^2\hat{V} | \Phi \rangle \quad (25)$$

Mangepartikkel-RSPT

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

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{L}, \tag{26}$$

$$\hat{K} = \sum_{p} \kappa_p c_p^\dagger c_p, \tag{27}$$

$$\hat{L} = \sum_{pq} \langle \phi_p | \hat{\ell}^{(1)} | \phi_q \rangle c_p^\dagger c_q + \frac{1}{4} \langle \phi_p \phi_q | \hat{\ell}^{(2)} | \phi_r \phi_s \rangle c_p^\dagger c_q^\dagger c_r c_s. \tag{28}$$

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

$$|\Phi\rangle = c_1^\dagger \dots c_N^\dagger \left|-\right\rangle . \tag{29}$$

En eksitert tilstand kan beskrives med kvasipartikkeloperatorer

$$|\Phi_X\rangle = b_{a_1}^\dagger b_{i_1}^\dagger \dots b_{a_{\#X}}^\dagger b_{i_{\#X}}^\dagger |\Phi\rangle . \tag{30}$$

Da må projeksjonsoperatorene bli

$$\hat{P} = |\Phi\rangle \langle\Phi| , \quad \hat{Q} = \mathbb{1} - \hat{P} = \sum_X |\Phi_X\rangle \langle\Phi_X| \tag{31}$$

Dette gir oss upertuberte energier

$$\epsilon = \langle\Phi| \hat{K} |\Phi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \kappa_i, \quad \epsilon_X = \langle\Phi_X| \hat{K} |\Phi_X\rangle = \sum_{i=1}^{N} \kappa_i + \sum_{j=1}^{\#X} (\kappa_{a_j} - \kappa_{i_j}). \tag{32}$$

Den resolvente størrelsen blir

$$\hat{R} = \frac{|\Phi_X\rangle \, |\Phi_X\rangle}{\Delta\epsilon_X}, \quad \Delta\epsilon_X \equiv \epsilon - \epsilon_x = \sum_{j=1}^{\#X} (\kappa_{a_j} - \kappa_{i_j}). \tag{33}$$

Første- og andreordens energikorreksjon blir dermed (etter litt arbeid)

$$E^{(1)} = \langle\Phi| \, \hat{L} \, |\Phi\rangle = \sum_i \langle\phi_i| \, \hat{\ell}^{(1)} \, |\phi_i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle\phi_i\phi - j| \, \hat{\ell}^{(2)} \, |\phi_i\phi_j\rangle_{\mathrm{AS}} \tag{34}$$

$$E^{(2)} = \sum_{ia} \frac{\left|\langle\phi_a| \, \hat{\ell}^{(1)} \, |\phi_i\rangle + \sum_j \langle\phi_j\phi_a| \, \hat{\ell}^{(2)} \, |\phi_j\phi_i\rangle\right|^2}{\kappa_i - \kappa_a} + \frac{\left|\langle\phi_a\phi_b| \, \hat{\ell}^{(2)} \, |\phi_i\phi_j\rangle\right|^2}{\kappa_i + \kappa_j - \kappa_a - \kappa_b} \tag{35}$$

Møller-Plesset PT

Møller-Plesset PT

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

$$\hat{H}_N = \hat{H} - \hat{E}_{\mathrm{HF}} = \{\hat{F}\} + \{\hat{W}\} = \sum_{pq} f_q^p \{c_p^\dagger, c_q\} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} w_{rs}^{pq} \{c_p^\dagger c_q^\dagger c_s c_r\} \tag{36}$$

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

$$\hat{F} \left|\Phi\right\rangle = e_0 \left|\Phi\right\rangle, \quad \hat{F} \left|\Phi_X\right\rangle = e_X \left|\Phi_X\right\rangle \tag{37}$$

Videre er

$$\{\hat{F}\} \left|\Phi\right\rangle = 0, \quad \{\hat{F}\} \left|\Phi_X\right\rangle = (e_X - E_0) \left|\Phi_X\right\rangle = \sum_j (\epsilon_{a_j} - \epsilon_{i_j}) \left|\Phi_X\right\rangle \tag{38}$$

Kun den resolvente størrelsen gejnstår for å kunne regne ut energikorreksjonsleddene

$$\hat{R} = \sum_X \frac{|\Phi_X\rangle \langle\Phi_X|}{\delta e_X}, \quad \Delta e_X = \sum_{j=1}^{\#X} (\epsilon_{i-j} - \epsilon_{a_j}). \tag{39}$$

Det første energikorreksjonsleddet er

$$E^{(1)} = \langle\Phi| \{\hat{W}\} |\Phi\rangle = 0. \tag{40}$$

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

$$E^{(2)} = \langle\Phi|\,\{\hat{W}\}\hat{R}\{\hat{W}\}\,|\Phi\rangle = \sum_X \frac{1}{\Delta e_X}\left|\langle\Phi|\,\{\hat{W}\}\,|\Phi_X\rangle\right|^2 \tag{41}$$

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

$$\langle\Phi|\,\{\hat{W}\}\left|\Phi_{ij}^{aj}\right\rangle = \frac{1}{4}\sum_{pqrs} w_{rs}^{pq}\,\langle\Phi|\,\{c_p^\dagger c_q^\dagger c_r c_s\}\{b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger\}\,|\Phi\rangle \tag{42}$$

Det finnes kun én type fullstendig sammentrekning av de to operatorstrengene

$$\{c_p^\dagger c_q^\dagger c_r c_s\}\{b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger\} \tag{43}$$

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

$$\langle \Phi | \{ \hat{W} \} \left| \Phi_{ij}^{aj} \right\rangle = w_{ab}^{ij} \tag{44}$$

Annenordensenergikorrigeringen blir dermed

$$E^{(2)} = \sum_{i<j} \sum_{a<b} \frac{\left| w_{ab}^{ij} \right|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \tag{45}$$

Konvergensproblemer

Hybridmodeller