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

$$\begin{aligned}(\hat{H}_0 + \hat{V})\left|\Psi\right\rangle =& E\left|\Psi\right\rangle \quad (9)\\ -\hat{H}_0\left|\Psi\right\rangle =& (\hat{V} - E)\left|\Psi\right\rangle \quad (10)\\ (\zeta - \hat{H}_0)\left|\Psi\right\rangle =& (\hat{V} - E + \zeta)\left|\Psi\right\rangle \quad (11)\\ \hat{Q}(\zeta - \hat{H}_0)\hat{Q}\left|\Psi\right\rangle =& \hat{Q}(\hat{V} - E + \zeta)\left|\Psi\right\rangle . \quad (12)\end{aligned}$$

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

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

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

Møller-Plesset PT

Konvergensproblemer

Hybridmodeller