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

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

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

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

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

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

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

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

Om en betrakter dette som en rekursjonsrelasjon så får en

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

- 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

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

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

Lavere ordens RSPT

Lavere ordens korreksjonsledd for energi,

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

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

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

og bølgefunksjon

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

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

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

Mangepartikkel RSPT

Det er vanlig å partisjonere Hamiltonoperatoren i en enkeltlegemeoperator og en perturbert enkeltlegemeoperator pluss en tolegemeoperator

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

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

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

Møller-Plesset PT

Konvergensproblemer

Hybridmodeller