

RACHUNEK ZABURZEŃ

Monika Musiał

Rachunek zaburzeń jest podstawową — obok metody wariacyjnej — techniką obliczeniową stosowaną do rozwiązywania równania Schrödingera. Idea metody zaburzeniowej sprowadza się do podzielenia pełnego hamiltonianu H na dwie części łatwiejszą H_0 i trudniejszą V (czyli na część niezaburzoną oraz operator zaburzenia) zgodnie z poniższym równaniem:

$$H = H_0 + V \quad (1)$$

W związku z tym rozważamy dwa równania Schrödingera: jedno, łatwiejsze, dla operatora H_0 :

$$H_0\Phi_r = E_r^0\Phi_r \quad (2)$$

nazywane zwykle równaniem niezaburzonym lub równaniem zerowego rzędu, którego rozwiązania, tzn. wartości własne i funkcje własne, są nam znane. Drugie, trudniejsze, jest równaniem Schrödingera dla operatora H (pełnego hamiltonianu):

$$H\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (3)$$

Jako że stosowane przez nas operatory są hermitowskie więc odpowiadające im funkcje własne winny być ortonormalne (stosujemy notację bra i ket Diraca),

tzn.

$$\langle \Phi_r | \Phi_s \rangle = \delta_{rs} \quad (4)$$

W odniesieniu do funkcji dokładnych wprowadzimy niewielkie odstępstwo od tej zasady, stosowane powszechnie przy wyprowadzaniu formuł rachunku zaburzeń, mianowicie wprowadzimy założenie o normalizacji pośredniej. Oznacza to, że zachowując ortogonalność funkcji własnych Ψ_k :

$$\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = 0 \text{ dla } k \neq l \quad (5)$$

unormowanie funkcji Ψ_k zapiszemy jako:

$$\langle \Psi_k | \Phi_k \rangle = 1 \quad (6)$$

czyli dokładna funkcja falowa, Ψ_k , jest kombinacją liniową niezaburzonej funkcji Φ_k oraz pozostałych funkcji operatora H_0 . Funkcja Φ_k jest przybliżeniem zerowego rzędu do funkcji Ψ_k ($\Psi_k^{(0)} = \Phi_k$), więc w funkcji dokładnej wektor Φ_k wystąpi ze współczynnikiem 1, a dodawane poprawki spowodują, że norma funkcji Ψ_k będzie większa od jedności. Założenie to uprości wyprowadzenie wzorów na poprawki perturbacyjne, ale nie wprowadzi żadnych realnych komplikacji do obliczeń, jako że funkcję Ψ_k można w dowolnym momencie zrenormalizować.

Wprowadzając do równania (3) podział hamiltonianu (1), mnożąc lewostronnie przez Φ_k^* i całkując, otrzymujemy:

$$E_k \langle \Phi_k | \Psi_k \rangle = \langle \Phi_k | H_0 | \Psi_k \rangle + \langle \Phi_k | V | \Psi_k \rangle \quad (7)$$

Korzystając z warunku normalizacji pośredniej oraz z hermitowskości operatora H_0 otrzymujemy wyrażenie na energię dokładną w rachunku zaburzeń

$$E_k = E_k^0 + \langle \Phi_k | V | \Psi_k \rangle \quad (8)$$

Specyfika rachunku zaburzeń polega na wyznaczaniu poprawek pierwszego, drugiego, n -tego rzędu do wartości i funkcji własnych z równania (3). Ogólne równanie na poprawkę n -tego rzędu do energii wynika natychmiast z powyższej zależności

$$E_k^{(n)} = \langle \Phi_k | V | \Psi_k^{(n-1)} \rangle \quad (9)$$

uzależniając wkład do energii w n -tym rzędzie od poprawki do funkcji falowej w rzędzie $n-1$. Powyższe równanie ma charakter uniwersalny i stosuje się do obu podstawowych realizacji rachunku zaburzeń: metody Brillouina-Wignera (BWPT — Brillouin-Wigner Perturbation Theory) oraz metody Rayleigha-Schrödingera (RSPT — Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory).

Niezależne od wariantu rachunku zaburzeń jest też wyrażenie na poprawkę do energii w rzędzie pierwszym:

$$E_k^{(1)} = \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle \quad (10)$$

Konieczność stosowania rachunku zaburzeń wynika z faktu, że pełne równanie (tj. 3 czyli $H\Psi_k = E_k\Psi_k$) nie może być rozwiązane metodami standardowymi (np. takimi jakie stosujemy do równania (2), czyli $H_o\Phi_r = E_r^o\Phi_r$) lub metody te są dla równania (3) czyli dla hamiltonianu H zbyt kosztowne. Zakładamy, że rachunek perturbacyjny jest zbieżny i uwzględnienie w rozwinięciu poprawek wyższego rzędu poprawia jakość rozwiązań. Zdarzają się odchylenia od tej zasady, dotyczące rzędów nieparzystych, tzn. może wystąpić taka sytuacja, że np. poprawka trzeciego rzędu do energii daje gorszy wynik niż poprawka drugiego rzędu. Dlatego też, zwłaszcza w odniesieniu do poprawek korelacyjnych, preferuje się przybliżenia uwzględniające rzędy parzyste (2-gi, 4-ty, ewentualnie 6-ty). Jest rzeczą oczywistą, że poprawka wyższego rzędu wymaga znacznie większego wysiłku obliczeniowego co sprawia, że dla większych układów i większych baz funkcyjnych preferowane są niższe rzędy rachunku zaburzeń.

Ogólnie biorąc wyróżniamy dwie podstawowe realizacje rachunku zaburzeń: metodę Brillouina-Wignera (BWPT — Brillouin-Wigner Perturbation Theory) oraz metodę Rayleigha-Schrödingera (RSPT — Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory).

We współczesnych zastosowaniach zdecydowanie dominuje metoda RSPT, zwłaszcza w ujęciu wielociałowym, określanym akronimem MBPT (Many Body Perturbation Theory).

Rachunek zaburzeń Brillouina-Wignera

Punktem wyjścia dla przedstawienia sformułowania BWPT jest równanie Schrödingera w ujęciu dokładnym i przybliżonym, równania (2) czyli $H_o\Phi_r = E_r^o\Phi_r$ i (3) czyli $H\Psi_k = E_k\Psi_k$.

W tym ujęciu wygodnie jest wprowadzić także dwa operatory rzutowe P_k i Q_k zdefiniowane jako:

$$P_k = |\Phi_k\rangle\langle\Phi_k| \quad (11)$$

oraz

$$Q_k = \sum_{i \neq k} |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i| \quad (12)$$

Operator P_k związany jest z funkcją referencyjną Φ_k natomiast operator Q_k z pozostałą częścią przestrzeni konfiguracyjnej. Oczywiście suma operatorów P_k i Q_k jest operatorem tożsamościowym:

$$P_k + Q_k = 1 \quad (13)$$

Wprowadzając do równania $H\Psi_k = E_k\Psi_k$ podział hamiltonianu $H = H_o + V$ po elementarnym przekształceniu otrzymujemy

$$(E_k - H_o)\Psi_k = V\Psi_k \quad (14)$$

Wprowadzimy teraz formalny operator rezolwenty R (operator rozwiązujący) zdefiniowany jako

$$R_k = \frac{Q_k}{E_k - H_0} \quad (15)$$

którym podzieliśmy na obie strony równania (14) otrzymując

$$Q_k \Psi_k = R_k V \Psi_k \quad (16)$$

a pamiętając, że $Q_k = 1 - P_k$ i $P_k \Psi_k = \Phi_k$ otrzymamy

$$\Psi_k = \Phi_k + R_k V \Psi_k \quad (17)$$

Jest to wygodna i prosta formuła rachunku Brillouina-Wignera pozwalająca uzyskać natychmiast funkcje falową w dowolnym rzędzie. Mianowicie, zaniebując drugi składnik po prawej stronie ostatniego równania otrzymujemy wyrażenie na Ψ_k w zerowym rzędzie, a podstawiając w miejsce Ψ_k po prawej stronie ostatniego równania funkcję zerowego rzędu otrzymamy Ψ_k w pierwszym rzędzie:

$$\Psi_k^{(1)} = R_k V \Phi_k = \frac{Q_k}{E_k - H_0} V \Phi_k = \sum_{i=0, i \neq k} \frac{|\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|}{E_k - H_0} V \Phi_k = \sum_{i=0, i \neq k} \frac{\langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle}{E_k - H_0} \Phi_i \quad (18)$$

Ta ostatnia funkcja wprowadzona do równania (17) umożliwia otrzymanie $\Psi_k^{(2)}$:

$$\Psi_k^{(2)} = R_k V R_k V \Phi_k \quad (19)$$

i w ten sposób rekurencyjnie możemy otrzymać poprawkę dowolnego rzędu do funkcji falowej

$$\Psi_k^{(n)} = (R_k V)^n \Phi_k \quad (20)$$

a podstawiając funkcję falową $(n-1)$ rzędu do równania (8), tj. $E_k = E_o + \langle \Phi_k | V | \Psi_k \rangle$, także do energii w n -tym rzędzie:

$$E_k^{(n)} = \langle \Phi_k | V (R_k V)^{(n-1)} | \Phi_k \rangle \quad (21)$$

lub, uwzględniając definicję rezolwenty (15):

$$E_k^{(n)} = \langle \Phi_k | V \left(\frac{Q_k}{E_k - H_0} V \right)^{(n-1)} | \Phi_k \rangle \quad (22)$$

$$(23)$$

Dla spointowania powyższego wyprowadzenia zapiszmy w postaci jawnej wyrażenia na poprawki do energii w rzędzie 1 i 2:

$$E_k^{(1)} = \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle \quad (24)$$

$$E_k^{(2)} = \langle \Phi_k | V \frac{Q_k}{E_k - H_0} V | \Phi_k \rangle = \sum_{i \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|}{E_k - H_0} V | \Phi_k \rangle = \sum_{i \neq k} \frac{\langle \Phi_k | V | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle}{E_k - H_0} \quad (25)$$

Zauważmy, że w powyższych poprawkach występuje po prawej stronie symbol E_k , określający dokładną energię, a więc wielkość nieznaną, której komponenty są właśnie poszukiwane. Wielkość tę zapiszemy jako:

$$E_k \sim E_k^{[n]} = \sum_{i=0}^n E_k^{(i)} \quad (26)$$

gdzie indeks górny w nawiasie kwadratowym wskazuje sumę poprawek do rzędu n włącznie. Wynika stąd konieczność wyznaczania poprawek BW metodą iteracyjną, polegającą na tym, że w iteracji pierwszej wstawiamy w miejsce E_k wyrażenie zerowego rzędu E_k^0 , a w kolejnych iteracjach wartość E_k wyznaczoną zgodnie z równaniem (26) w iteracji poprzedniej. Proces iteracyjny kontynuujemy aż do samouzgodnienia wartości E_k .

Rachunek zaburzeń Rayleigha-Schrödingera

Pierwszy rząd

Dla przypomnienia wyrażenia w ujęciu BWPT:

$$E_k^{(1)} = \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle$$

$$\Psi_k^{(1)} = \sum_{i=0, i \neq k} \frac{\langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle}{E_k - H_0} \Phi_i$$

Przejsie od formuł BW do poprawek RS sprowadza się do zastąpienia dokładnej wartości energii w mianowniku E_k przez jej odpowiednik w zerowym rzędzie, E_k^0 .

Wyrażenia w RSPT:

$$E_k^{(1)} = \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle \quad (27)$$

$$\Psi_k^{(1)} = \sum_{i=0, i \neq k} \frac{\langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \Phi_i \quad (28)$$

Drugi rząd

Dla przypomnienia wyrażenie w ujęciu BWPT:

$$E_k^{(2)} = \langle \Phi_k | V | \Psi_k^{(1)} \rangle$$

$$E_k^{(2)} = \langle \Phi_k | V \frac{Q_k}{E_k - H_0} V | \Phi_k \rangle = \sum_{i \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|}{E_k - H_0} V | \Phi_k \rangle = \sum_{i \neq k} \frac{\langle \Phi_k | V | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle}{E_k - H_0}$$

a w RSPT mamy następującą postać:

$$E_k^{(2)} = \langle \Phi_k | V | \Psi_k^{(1)} \rangle \quad (29)$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{i \neq k} \frac{\langle \Phi_k | V | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (30)$$

Zauważmy, że poprawki perturbacyjne w metodzie Rayleigha-Schrödingera zawierają wyłącznie wartości własne dla równania zerowego rzędu, a więc wielkości znane. Zatem wyrażenie tak na poprawki do funkcji falowej jak i na poprawki do energii stanowią gotowy wzór na ich obliczenie, niewymagający procedury iteracyjnej, co ma miejsce w przypadku metody Brillouina-Wignera.

Rachunek zaburzeń Möllera-Plesseta

Rachunek zaburzeń Möllera–Plesseta (MP) jest jednym z wariantów rachunku zaburzeń Rayleigha-Schrödingera. Istotą tego podejścia jest przyjęcie za operator zerowego rzędu, H_0 , sumy operatorów Focka.

Dla przypomnienia operator Focka $F(i)$ jest zapisywany zwykle w postaci sumy dwóch składników:

$$F(i) = h_o(i) + f(i) \quad (31)$$

z których pierwszy reprezentuje energię kinetyczną i energię oddziaływania z jądrami atomowymi:

$$h_o(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (32)$$

natomiast składnik $f(i)$ (operator oddziaływania międzyelektronowego w ramach modelu cząstek niezależnych) jest dany wyrażeniem:

$$f(i) = \sum_{q=1}^N (J_q(i) - K_q(i)) \quad (33)$$

Równania Hartree-Focka możemy zapisać jako

$$F(i)\Phi_r(i) = \epsilon_r\Phi_r(i) \quad (34)$$

Operator H_0 przyjmuje więc postać:

$$\mathbf{H}_0 = \sum_{\mathbf{i}}^{\mathbf{N}} \mathbf{F}(\mathbf{i}) \quad (35)$$

w związku z tym energia zerowego rzędu wynosi:

$$\mathbf{E}_0^{(0)} = \sum_{\mathbf{i}=1}^{\mathbf{N}} \epsilon_{\mathbf{i}} \quad (36)$$

Operator zaburzenia w rachunku MP stanowi różnicę między hamiltonianem pełnym H , który, przypomnijmy, przyjmuje postać

$$\mathbf{H} = \sum_{\mathbf{i}}^{\mathbf{N}} \mathbf{h}_0(\mathbf{i}) + \sum_{\mathbf{i}>\mathbf{j}=1}^{\mathbf{N}} \frac{1}{\mathbf{r}_{\mathbf{ij}}} \quad (37)$$

a operatorem H_0 . Wobec powyższego operator V jest równy

$$\mathbf{V} = \mathbf{H} - \mathbf{H}_0 \quad (38)$$

$$\mathbf{V} = \sum_{\mathbf{i}}^{\mathbf{N}} \mathbf{h}_0(\mathbf{i}) + \sum_{\mathbf{i}>\mathbf{j}} \frac{1}{\mathbf{r}_{\mathbf{ij}}} - \sum_{\mathbf{i}}^{\mathbf{N}} \mathbf{h}_0(\mathbf{i}) - \sum_{\mathbf{i}}^{\mathbf{N}} \mathbf{f}(\mathbf{i}) \quad (39)$$

$$\mathbf{V} = \sum_{\mathbf{i}>\mathbf{j}} \frac{1}{\mathbf{r}_{\mathbf{ij}}} - \sum_{\mathbf{i}}^{\mathbf{N}} \mathbf{f}(\mathbf{i}) = \mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1 \quad (40)$$

Jest to operator zaburzenia w metodzie MP i możemy go określić jako **operator korelacji**.

Operatorem zaburzenia w rachunku MP jest różnica pomiędzy dokładnym operatorem oddziaływania międzyelektronowego a tym przyjętym w ramach metody Hartree-Focka.

Poprawka pierwszego rzędu w rachunku MP

$$\mathbf{E}_k^{(1)} = \langle \Phi_k | \mathbf{V} | \Phi_k \rangle \quad (41)$$

$$= \langle \Phi_k | \mathbf{V}_2 | \Phi_k \rangle - \langle \Phi_k | \mathbf{V}_1 | \Phi_k \rangle \quad (42)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) - \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (43)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (44)$$

Zatem poprawka pierwszego rzędu do energii Hartree-Focka w metodzie MP równa jest zeru.

$$\mathbf{E}_0^{[1]} = \mathbf{E}_0^{(0)} + \mathbf{E}_0^{(1)} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) = \mathbf{E}_{\text{HF}} \quad (45)$$

Poprawka drugiego rzędu w rachunku MP

$$\mathbf{E}_k^{(2)} = \sum_{i \neq k} \langle \Phi_k | (\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1) \frac{|\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|}{\mathbf{E}_k^0 - \mathbf{E}_i^0} (\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1) | \Phi_k \rangle \quad (46)$$

$$(47)$$

Po prostych przekształceniach i skorzystaniu z reguł Slatera-Condon'a finalne wyrażenie na poprawkę drugiego rzędu MP wyraża się następująco:

$$\mathbf{E}_k^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{\langle ij || ab \rangle \langle ab || ij \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (48)$$

gdzie ogólnie wyrażenie $\langle rs || tu \rangle$ jest całką antysymetryczną zdefiniowaną jako:

$$\langle rs || tu \rangle = \langle rs | tu \rangle - \langle rs | ut \rangle \quad (49)$$

W związku z tym **energia do drugiego rzędu włącznie w ramach MP** wynosi:

$$\mathbf{E}_0^{[2]} = \mathbf{E}_0^{(0)} + \mathbf{E}_0^{(1)} + \mathbf{E}_0^{(2)} = \mathbf{E}_{\text{HF}} + \mathbf{E}_0^{(2)} \quad (50)$$

$\mathbf{E}_0^{(2)}$ – najważniejszy i najprostszy wzór na energię korelacji elektronowej.

Zatem efekty korelacyjne to efekty rzędu drugiego.

Poprawki korelacyjne (mH) dla różnych wariantów metody CI, MBPT i CC w stosunku do wartości FCI dla molekuł HF i H₂O (baza DZP; zamrożone orbitale rdzenia).

Metoda	HF			H ₂ O		
	R _e	1.5R _e	2.0R _e	R _e	1.5R _e	2.0R _e
CISD	9.38	14.9	27.6	12.9	30.4	75.6
CISDT	7.01	11.1	19.2	10.6	23.5	60.3
CISDTQ	0.28	0.49	0.92	0.40	1.55	6.29
CISDTQP	0.08	0.16	0.28	0.16		
CISDTQPH	0.00	0.01	0.01	0.00		
CISDTQPH7	0.00	0.00	0.00	0.00		
MBPT(2)	7.80	10.6	24.0	13.0	23.3	53.7
MBPT(3)	5.44	11.9	27.0	7.22	26.4	74.6
MBPT(4)	-0.26	0.77	4.84	0.92	5.76	14.9
MBPT(5)	0.81	2.29	8.10	0.70	4.98	17.0
MBPT(6)	-0.23	-0.41	-1.13	0.08	1.82	4.06
CCSD	3.01	5.10	10.2	4.12	10.2	21.4
CCSDT	0.27	0.65	1.13	0.53	1.78	-2.47
CCSDTQ	0.02	0.04	0.06	0.02	0.14	-0.02
CCSDTQP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03