Přibližné metody II
Poruchová metoda

Kvantová chemie

Lekce 6

Osnova

1. Obecný princip poruchových metod
2. Ilustrační příklad
3. Stacionární poruchová metoda v kvantové teorii

Obecný princip poruchových metod

Problém

- problém P_0 má známé řešení y_0
- hledámé řešení $y(\varepsilon)$ problému $P(\varepsilon) = P_0 + \Delta P(\varepsilon)$, kde $\Delta P(\varepsilon) \to 0$ pro $\varepsilon \to 0$ $[\Delta P(\varepsilon) = \varepsilon P']$

Řešení

- předpokládáme, že řešení $y(\varepsilon)$ je analytické v ε, tedy že je můžeme psát ve formě (konvergentní) řady $y(\varepsilon) = \sum_{k=0}^{+\infty} Y_k\, \varepsilon^k$ (**Taylorova řada**)
- koeficienty Y_k (alespoň prvních n) získáme dosazením do problému $P(\varepsilon)$
- řády poruchového výpočtu
  - $y(\varepsilon) \approx Y_0 = y_0$ (přiblížení řádu 0)
  - $y(\varepsilon) \approx y_1 = \sum_{k=0}^{1} Y_k\, \varepsilon^k = Y_0 + Y_1\varepsilon = y_0 + Y_1\varepsilon$ (přiblížení řádu 1)
  - $y(\varepsilon) \approx y_2 = \sum_{k=0}^{2} Y_k\, \varepsilon^k = Y_0 + Y_1\varepsilon + Y_2\varepsilon^2 = y_0 + Y_1\varepsilon + Y_2\varepsilon^2$ (přiblížení řádu 2)
  - atd.

Obecný princip poruchových metod

Použití

- kvantová mechanika
  - stacionární poruchová metoda (stacionární SR)
    - kvantová chemie: Rayleighova-Schrödingerova metoda (např. slabé mezimolekulové interakce), Møllerovy-Plessetovy metody (poruchové zahrnutí dynamické korelace elektronů) atd.
    - teorie rozptylu
  - nestacionární poruchová metoda (nestacionární SR)
    - interakce látky s elektromagnetickým zářením
- kvantová teorie pole
  - srážky elementárních částic (Feynmanovy diagramy)
- další obory ...

Ilustrační příklad

Problém

- problém $P(\varepsilon)$: $y^3 - y + \varepsilon = 0$
- problém P_0: $y^3 - y = 0$
  - tři (známá) řešení: $y_0 = 0$, $y_0 = \pm 1$

Řešení P odpovídající $y_0 = 0$

- $y(\varepsilon) = \sum_{k=0}^{+\infty} Y_k\, \varepsilon^k = y_0 + \sum_{k=1}^{+\infty} Y_k \varepsilon^k = \sum_{k=1}^{+\infty} Y_k \varepsilon^k$
  - $y(\varepsilon) = Y_1\varepsilon + Y_2\varepsilon^2 + Y_3\varepsilon^3 + \cdots$
  - $y^2(\varepsilon) = (Y_1\varepsilon + Y_2\varepsilon^2 + Y_3\varepsilon^3 + \cdots)(Y_1\varepsilon + Y_2\varepsilon^2 + Y_3\varepsilon^3 + \cdots) = Y_1^2\varepsilon^2 + 2Y_1Y_2\varepsilon^3 + \cdots$
  - $y^3(\varepsilon) = (Y_1^2\varepsilon^2 + 2Y_1Y_2\varepsilon^3 + \cdots)(Y_1\varepsilon + Y_2\varepsilon^2 + Y_3\varepsilon^3 + \cdots) = Y_1^3\varepsilon^3 + \cdots$
- $(Y_1^3\varepsilon^3 + \cdots) - (Y_1\varepsilon + Y_2\varepsilon^2 + Y_3\varepsilon^3 + \cdots) + \varepsilon = 0$
- $(Y_1^3 - Y_3)\varepsilon^3 - Y_2\varepsilon^2 + (1 - Y_1)\varepsilon + \cdots = 0$

Ilustrační příklad

Řešení – pokračování

- $(Y_1^3 - Y_3)\varepsilon^3 - Y_2\varepsilon^2 + (1 - Y_1)\varepsilon + \cdots = 0$
  - $Y_1^3 - Y_3 = 0$
  - $-Y_2 = 0$
  - $1 - Y_1 = 0$
  - $Y_1 = 1, Y_2 = 0, Y_3 = 1$
- $y(\varepsilon) = \varepsilon + \varepsilon^3 + \cdots$
  - $y_0 = 0$
  - $y_1 = \varepsilon$
  - $y_2 = \varepsilon$
  - $y_3 = \varepsilon + \varepsilon^3$
  - …

Stacionární poruchová metoda v kvantové teorii

Problém

- problém $P(\varepsilon)$: $\hat{H}|\psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\psi_\alpha\rangle$, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_\mathrm{P} = \hat{H}_0 + \varepsilon\hat{H}_1$
- problém P_0: $\hat{H}_0|\psi_{0\alpha}\rangle = E_{0\alpha}|\psi_{0\alpha}\rangle$, (nedegenerované spektrum)

Řešení

- $|\psi_\alpha\rangle = |\psi_\alpha(\varepsilon)\rangle = \sum_{k=0}^{+\infty} \varepsilon^k |\Psi_{k\alpha}\rangle$
- $E_\alpha = E_\alpha(\varepsilon) = \sum_{k=0}^{+\infty} \varepsilon^k \mathcal{E}_{k\alpha}$
- $\left(\hat{H}_0 + \varepsilon\hat{H}_1\right)\left(\sum_{k=0}^{+\infty} \varepsilon^k |\Psi_{k\alpha}\rangle\right) = \left(\sum_{k=0}^{+\infty} \varepsilon^k \mathcal{E}_{k\alpha}\right)\left(\sum_{k=0}^{+\infty} \varepsilon^k |\Psi_{k\alpha}\rangle\right)$

  $\left(\hat{H}_0 + \varepsilon\hat{H}_1\right)(|\Psi_{0\alpha}\rangle + \varepsilon|\Psi_{1\alpha}\rangle + \cdots) = (\mathcal{E}_{0\alpha} + \varepsilon\mathcal{E}_{1\alpha} + \cdots)(|\Psi_{0\alpha}\rangle + \varepsilon|\Psi_{1\alpha}\rangle + \cdots)$

[wiki]

Stacionární poruchová metoda v kvantové teorii

Řešení - pokračování

- $\left(\hat{H}_0 + \varepsilon \hat{H}_1\right)(|\Psi_{0\alpha}\rangle + \varepsilon|\Psi_{1\alpha}\rangle + \cdots) = (\mathcal{E}_{0\alpha} + \varepsilon\mathcal{E}_{1\alpha} + \cdots)(|\Psi_{0\alpha}\rangle + \varepsilon|\Psi_{1\alpha}\rangle + \cdots)$
  - $\hat{H}_0|\Psi_{0\alpha}\rangle + \left(\hat{H}_0|\Psi_{1\alpha}\rangle + \hat{H}_1|\Psi_{0\alpha}\rangle\right)\varepsilon + \cdots = \mathcal{E}_{0\alpha}|\Psi_{0\alpha}\rangle + (\mathcal{E}_{0\alpha}|\Psi_{1\alpha}\rangle + \mathcal{E}_{1\alpha}|\Psi_{0\alpha}\rangle)\varepsilon + \cdots$
    - řád 0: (dle očekávání) $\hat{H}_0|\Psi_{0\alpha}\rangle = \mathcal{E}_{0\alpha}|\Psi_{0\alpha}\rangle$ $\{|\Psi_{0\alpha}\rangle = |\psi_{0\alpha}\rangle,\ \mathcal{E}_{0\alpha} = E_{0\alpha}\}$
    - řád 1: $\hat{H}_0|\Psi_{1\alpha}\rangle + \hat{H}_1|\Psi_{0\alpha}\rangle = E_{0\alpha}|\Psi_{1\alpha}\rangle + \mathcal{E}_{1\alpha}|\Psi_{0\alpha}\rangle$
    - …

Stacionární poruchová metoda v kvantové teorii

Energie (korekce 1. řádu)

- $\hat{H}_0|\Psi_{1\alpha}\rangle + \hat{H}_1|\psi_{0\alpha}\rangle = E_{0\alpha}|\Psi_{1\alpha}\rangle + \mathcal{E}_{1\alpha}|\psi_{0\alpha}\rangle \quad , \langle\psi_{0\alpha}| \rightarrow$
- $\underbrace{\langle\psi_{0\alpha}|\hat{H}_0|\Psi_{1\alpha}\rangle}_{E_{0\alpha}\langle\psi_{0\alpha}|\Psi_{1\alpha}\rangle} + \langle\psi_{0\alpha}|\hat{H}_1|\psi_{0\alpha}\rangle = E_{0\alpha}\langle\psi_{0\alpha}|\Psi_{1\alpha}\rangle + \mathcal{E}_{1\alpha}\underbrace{\langle\psi_{0\alpha}|\psi_{0\alpha}\rangle}_{1}$
- $\mathcal{E}_{1\alpha} = \langle\psi_{0\alpha}|\hat{H}_1|\psi_{0\alpha}\rangle$, případně $\mathcal{E}_{1\alpha} = \frac{\langle\psi_{0\alpha}|\hat{H}_1|\psi_{0\alpha}\rangle}{\langle\psi_{0\alpha}|\psi_{0\alpha}\rangle}$
- $E_\alpha \approx E_{1\alpha} = E_{0\alpha} + \varepsilon\mathcal{E}_{1\alpha} = E_{0\alpha} + \varepsilon\langle\psi_{0\alpha}|\hat{H}_1|\psi_{0\alpha}\rangle = E_{0\alpha} + \langle\psi_{0\alpha}|\hat{H}_\mathrm{P}|\psi_{0\alpha}\rangle$

Stacionární poruchová metoda v kvantové teorii

Vlnová funkce (korekce 1. řádu)

- $\hat{H}_0|\Psi_{1\alpha}\rangle + \hat{H}_1|\psi_{0\alpha}\rangle = E_{0\alpha}|\Psi_{1\alpha}\rangle + \mathcal{E}_{1\alpha}|\psi_{0\alpha}\rangle$
- $|\Psi_{1\alpha}\rangle = \sum_{\beta=0}^{+\infty} c_{\alpha\beta}^{(1)}|\psi_{0\beta}\rangle$
  - bez újmy na obecnosti: $c_{\alpha\alpha}^{(1)} = 0 \Leftrightarrow \langle\Psi_{1\alpha}|\psi_{0\alpha}\rangle = 0$ (proč?)

- $\hat{H}_0 \sum_{\beta=0}^{+\infty} c_{\alpha\beta}^{(1)}|\psi_{0\beta}\rangle + \hat{H}_1|\psi_{0\alpha}\rangle = E_{0\alpha} \sum_{\beta=0}^{+\infty} c_{\alpha\beta}^{(1)}|\psi_{0\beta}\rangle + \mathcal{E}_{1\alpha}|\psi_{0\alpha}\rangle$, $\langle\psi_{0\gamma}| \rightarrow, \gamma \neq \alpha$
- $\underbrace{\langle\psi_{0\gamma}|\hat{H}_0 \sum_{\beta=0}^{+\infty} c_{\alpha\beta}^{(1)}|\psi_{0\beta}\rangle}_{E_{0\gamma} \sum_{\beta=0}^{+\infty} c_{\alpha\beta}^{(1)} \underbrace{\langle\psi_{0\gamma}|\psi_{0\beta}\rangle}_{\delta_{\beta\gamma}}} + \langle\psi_{0\gamma}|\hat{H}_1|\psi_{0\alpha}\rangle = E_{0\alpha} \sum_{\beta=0}^{+\infty} c_{\alpha\beta}^{(1)} \underbrace{\langle\psi_{0\gamma}|\psi_{0\beta}\rangle}_{\delta_{\beta\gamma}} + \mathcal{E}_{1\alpha} \underbrace{\langle\psi_{0\gamma}|\psi_{0\alpha}\rangle}_{\delta_{\alpha\gamma}=0}$

Stacionární poruchová metoda v kvantové teorii

Vlnová funkce - pokračování

- $\underbrace{\langle\psi_{0\gamma}|\hat{H}_0 \sum_{\beta=0}^{+\infty} c_{\alpha\beta}^{(1)} |\psi_{0\beta}\rangle}_{E_{0\gamma} \sum_{\beta=0}^{+\infty} c_{\alpha\beta}^{(1)} \underbrace{\langle\psi_{0\gamma}|\psi_{0\beta}\rangle}_{\delta_{\beta\gamma}}} + \langle\psi_{0\gamma}|\hat{H}_1|\psi_{0\alpha}\rangle = E_{0\alpha} \sum_{\beta=0}^{+\infty} c_{\alpha\beta}^{(1)} \underbrace{\langle\psi_{0\gamma}|\psi_{0\beta}\rangle}_{\delta_{\beta\gamma}} + \mathcal{E}_{1\alpha} \underbrace{\langle\psi_{0\gamma}|\psi_{0\alpha}\rangle}_{\delta_{\alpha\gamma}=0}$
    - $c_{\alpha\gamma}^{(1)} E_{0\gamma} + \langle\psi_{0\gamma}|\hat{H}_1|\psi_{0\alpha}\rangle = c_{\alpha\gamma}^{(1)} E_{0\alpha}$
    - $c_{\alpha\gamma}^{(1)} = \frac{\langle\psi_{0\gamma}|\hat{H}_1|\psi_{0\alpha}\rangle}{E_{0\alpha}-E_{0\gamma}}$
    - $|\Psi_{1\alpha}\rangle = \sum_{\substack{\gamma=0,\\ \gamma\neq\alpha}}^{+\infty} \frac{\langle\psi_{0\gamma}|\hat{H}_1|\psi_{0\alpha}\rangle}{E_{0\alpha}-E_{0\gamma}} |\psi_{0\gamma}\rangle$
- $|\psi_\alpha\rangle \approx |\psi_{1\alpha}\rangle \equiv |\psi_{0\alpha}\rangle + \varepsilon|\Psi_{1\alpha}\rangle = |\psi_{0\alpha}\rangle + \varepsilon|\Psi_{1\alpha}\rangle = \cdots = |\psi_{0\alpha}\rangle + \sum_{\substack{\gamma=0,\\ \gamma\neq\alpha}}^{+\infty} \frac{\langle\psi_{0\gamma}|\hat{H}_\mathrm{P}|\psi_{0\alpha}\rangle}{E_{0\alpha}-E_{0\gamma}} |\psi_{0\gamma}\rangle$

Konec lekce 6.