

Alsó korlát formulák alkalmazása a sajátérték
probléma közelítő megoldására

Tóth Zsuzsanna

Kémia Bsc III.

Témavezető: Szabados Ágnes

Eötvös Loránd Tudományegyetem

2011. november 15.

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	4
2	Elméleti áttekintés	6
2.1.	Mátrix egyenlőtlenségek	7
2.2.	Külső projekció	9
2.3.	Belső projekció	11
2.3.1.	A Bazley-féle alak	13
2.3.2.	Az Aronszajn-féle alak	15
2.4.	A Gersgorin-körök	16
2.5.	A Löwdin-féle bracketing-függvény	18
2.5.1.	Čížek-féle alsó korlát	22
2.6.	Perturbációs számítás	24
3	A Čížek-féle alsó korlát alkalmazása	27
3.1.	Mátrixpélda vizsgálata	29
3.2.	A H_2 molekula minimális bázison	36
3.3.	Az Epstein-Nesbet másodrend alsó korlát tulajdonsága	45
4	Összefoglalás	48

.

1. fejezet

Bevezetés

Ismert, hogy molekuláris rendszerek időfüggetlen, úgynevezett stacionárius állapotainak leírásához a rendszer Hamilton-operátorának sajátfüggvényeit kell megkeresni. A tömören

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

alakban írható sajátérték egyenlet a Ψ függvényre vonatkozó másodrendű differenciál egyenlet. Ennek megoldása – a legegyszerűbb esetektől eltekintve – analitikusan nem adható meg, de számos közelítő módszer létezik a meghatározására.

Ha a rendszert leíró Hamilton-operátor alulról korlátos, a legkisebb sajátértéket kereshetjük azon az elven, hogy a sajátértékeket becselő felső korlátot közelítjük az egzakt megoldáshoz. Ezt az elvet alkalmazzák az elméleti kémiában elterjedt, úgynevezett variációs módszerek. Az elnevezés eredete a Ritz-féle variációs tétel, amely kimondja, hogy egy hermitikus operátor várható értéke tetszőleges normált függvénnyel nem lehet kisebb a legkisebb sajátértéknél. A molekulákat leíró nemrelativisztikus Hamilton-operátor alulról korlátos, melynek az alapállapotot megadó legalsó illetve az azt követő néhány

gerjesztett állapota a legérdekesebb a vegyész számára. Meggondolásainkban ezért alulról korlátos operátorok alsó sajátértékeivel foglalkozunk.

Alsó korlátot adó formulák kevésbé ismertek és szinte alig kerülnek alkalmazásra az elméleti kémia mai eszköztárában. Ennek oka, hogy ezek a formulák a várható értéknél jóval bonyolultabbak és általában nem vonatkozik rájuk variációs elv.¹ A feladat bonyolultsága ellenére érdemes megvizsgálni, hogy az alsó korlát maximálása kiaknázható-e, mint irányelv a hullámfüggvényben szereplő optimálható paraméterek rögzítésére.

Dolgozatomban az alsó korlátokra vonatkozó irodalmat foglalom röviden össze, bemutatom az alsó korlátok néhány általunk megfogalmazott tulajdonságát és ezek bizonyítását, majd az eredményeket egyszerű példákra alkalmazom.

¹A variációs elv kimondja, hogy a $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ stacionáriussá tétele a $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ mellékfeltétellel ekvivalens a Schrödinger-egyenlet megoldásával.

2. fejezet

Elméleti áttekintés

A molekulákat leíró Hamilton-operátor sajátérték problémájának megoldásakor széleskörűen alkalmazott az a megközelítés, amely szerint a Ψ hullámfüggvényt ismert függvények lineárkombinációjaként keressük. A variációs elv[1, 2] szerint ekkor az operátor mátrix reprezentációjának, a Hamilton-mátrixnak a sajátértékei és sajátvektorai a meghatározandó ismeretlenek. A továbbiakban ezért mátrix sajátérték probléma megoldásával foglalkozunk.

Egy mátrix sajátértékeinek közelítő meghatározásakor nyilvánvalóan elvárás, hogy a sajátértékprobléma megoldásánál olcsóbb legyen az eljárás. Az összes sajátérték megkeresésének számításigénye arányos a mátrix dimenziójának köbével. Magától értetődő a gondolat, hogy egy közelítő formulához a tárgyalt mátrix dimenziójánál kevesebb bázisvektort használjunk. Érdeemes megvizsgálni a lehető legegyszerűbb esetet: vegyünk egyetlen bázisvektort, φ -t. Az ezzel vett várható értékre és az egzakt alapállapotra, E_0 -ra vonatkozik az

$$E_0 \leq \langle \varphi | H | \varphi \rangle \quad (2.1)$$

Ritz-féle variációs tétel, amit könnyen beláthatunk[1, 2]. Legyen $H = H^\dagger$, melyre $H\Psi_i = E_i\Psi_i$, ahol az E_i -k és Ψ_i -k a H sajátértékei és sajátvektorai

A sajátértékeket tekintsük rendezettnek, azaz:

$$\forall j, k \quad j < k \quad : \quad E_j < E_k \quad (2.2)$$

A Ψ_i -k ortonormált bázist alkotnak, segítségükkel tetszőleges $\varphi \in \text{Dom}(H)$ felírható $\varphi = \sum_i c_i \Psi_i$ alakban. Ha φ normált, akkor a H várható értéke φ -vel:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = \sum_{i,j} \delta_{ij} E_i c_i^* c_j \geq E_0 \sum_i c_i^* c_i = E_0. \quad (2.3)$$

Az utolsó lépésben kihasználtuk, hogy φ normáltsága miatt $\sum_i c_i^* c_i = 1$. A bizonyításból látható, hogy ha φ merőleges a $\Psi_0, \dots, \Psi_k$ vektorokra akkor a várható érték E_{k+1} -et becsli felülről. A φ -t $\varphi = \sum_{i>k} c_i \Psi_i$ alakban felírva kapjuk:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = \sum_{i,j>k} c_i^* c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = \sum_{i,j>k} \delta_{ij} E_i c_i^* c_j \geq E_{k+1} \sum_{i>k} c_i^* c_i = E_{k+1}. \quad (2.4)$$

A következőkben látni fogjuk, hogy a fenti meggondolás általánosítható több bázisvektor esetére: ha a H mátrixot projektáljuk több bázisvektor által kifeszített altérre, a kapott mátrix sajátértékei felső korlátot adnak az eredeti mátrix megfelelő sajátértékeihez.

2.1. Mátrix egyenlőtlenségek

Legyen A és B két ugyanakkora négyzetes mátrix. A mátrixok dimenzióját ebben a dolgozatban N -nel fogjuk jelölni. Azt mondjuk, hogy A kisebb B -nél akkor és csak akkor, ha tetszőleges φ -re $\langle \varphi | A | \varphi \rangle < \langle \varphi | B | \varphi \rangle$. Megmutatható[3, 4], hogy ha $A < B$, akkor A sajátértékei rendre kisebbek B sajátértékeinél. Hogy belássuk ezt a tételt, jelöljük A sajátértékeit a_k -val, normált sajátvektorait ξ_k -val, B sajátértékeit b_k -val, normált sajátvektorait χ_k -val. A sajátértékeket tekintsük rendezettnek, vagyis:

$$\forall j, k \quad j < k \quad : \quad a_j < a_k \quad \text{és} \quad b_j < b_k. \quad (2.5)$$

A legkisebb sajátértékre a variációs elvből azonnal adódik, hogy:

$$a_0 \leq \langle \chi_0 | A | \chi_0 \rangle < \langle \chi_0 | B | \chi_0 \rangle = b_0 \quad (2.6)$$

Most válasszunk egy vektort $\varphi = \beta_0 \chi_0 + \beta_1 \chi_1$ alakban úgy, hogy φ normált legyen, azaz $\beta_0^2 + \beta_1^2 = 1$ és $\langle \xi_0 | \varphi \rangle = 0$ teljesüljön. Mivel φ merőleges ξ_0 -ra, ismét a variációs tételből következően $\langle \varphi | A | \varphi \rangle$ felülről becsli a A második legkisebb sajátértékét:

$$a_1 \leq \langle \varphi | A | \varphi \rangle < \langle \varphi | B | \varphi \rangle = \langle \beta_0 \chi_0 + \beta_1 \chi_1 | B | \beta_0 \chi_0 + \beta_1 \chi_1 \rangle = b_0 |\beta_0|^2 + b_1 |\beta_1|^2 \leq b_1 \quad (2.7)$$

Az utolsó lépésben kihasználtuk, hogy $\beta_0^2 < 1$ és $\beta_1^2 < 1$. Hasonló gondolatmenettel – $\varphi = \sum_{i=0}^k \chi_i \beta_i$ normált próbafüggvényt választva, melyre $0 \leq i < k$: $\langle \xi_i | \varphi \rangle = 0$ – belátható, hogy:

$$a_k \leq b_k. \quad (2.8)$$

Érdemes megjegyezni, hogy a mátrix egyenlőtlenség és a sajátértékek kapcsolatára vonatkozó állítás visszafele nem igaz. Kivétel ez alól az

$$0 \leq A, \quad (2.9)$$

azaz a pozitív szemidefinit mátrix esete. Ugyanis a

$$\forall k \quad : \quad 0 \leq a_k \quad (2.10)$$

állításból következik, hogy tetszőleges normált $\varphi = \sum_i \beta_i \xi_i$ vektorral vett várható érték pozitív:

$$\langle \varphi | A | \varphi \rangle = \sum_i \beta_i^2 \langle \xi_i | A | \xi_i \rangle = \sum_i \beta_i^2 a_i > 0 \quad (2.11)$$

2.2. Külső projekció

Jelölje az n darab bázisvektorunkat $f_1, f_2, \dots, f_n$, ezeket egy vektorokat tartalmazó vektorba foglalhatjuk:

$$\mathbf{f} = (f_1, f_2, \dots, f_n). \quad (2.12)$$

A bázisvektorok átfedési mátrixa:

$$\Delta = \mathbf{f}^\dagger \mathbf{f}. \quad (2.13)$$

A bázisvektorok által kifeszített n dimenziós altérre vetítő projektor:

$$O_n = \mathbf{f} \Delta^{-1} \mathbf{f}^\dagger = \sum_{k,l=1}^n |f_k\rangle (\Delta^{-1})_{kl} \langle f_l|. \quad (2.14)$$

Könnyen belátható, hogy O_n valóban projektor, tehát:

$$(O_n)^2 = O_n, \quad O_n^\dagger = O_n, \quad (2.15)$$

emellett $\text{Tr}(O_n) = n$, az f_i -k által kifeszített altér dimenziója.

A H mátrix külső projektáltját a következőképpen definiáljuk[3]:

$$\bar{H} = O_n H O_n \quad (2.16)$$

A $\bar{H}$ sajátértékeit és sajátvektorait vonással jelöljük:

$$\bar{H} \bar{\Psi}_k = \bar{E}_k \bar{\Psi}_k \quad (2.17)$$

Az általánosság korlátozása nélkül gondolhatjuk az $\bar{E}_k$ -kat rendezettnek: $\bar{E}_k < \bar{E}_{k+1}$ és a $\bar{\Psi}_k$ -kat normálnak: $\langle \bar{\Psi}_k | \bar{\Psi}_k \rangle = 1$. Ezenkívül nyilvánvaló, hogy $\bar{\Psi}_k$ -k az M_n altérben fekszenek: $O_n \bar{\Psi}_k = \bar{\Psi}_k$. Láttuk, hogy ha $O = |\varphi\rangle\langle\varphi|$, akkor $E_0 \leq \langle \varphi | \bar{H} | \varphi \rangle$. Vizsgáljuk most meg a $\bar{H}$ sajátértékei és az egzakt E_k -k közötti relációt. Az alapállapotra:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \leq \langle \bar{\Psi}_0 | H | \bar{\Psi}_0 \rangle = \langle \bar{\Psi}_0 | O_n H O_n | \bar{\Psi}_0 \rangle = \langle \bar{\Psi}_0 | \bar{H} | \bar{\Psi}_0 \rangle = \bar{E}_0. \quad (2.18)$$

A fentiekben a második relációnál ($\leq$) a variációs tételt alkalmaztuk. Tekintsük most a második sajátértéket. Az előző fejezetbeli bizonyítással analóg módon válasszunk egy vektort $\varphi = \beta_0 \bar{\Psi}_0 + \beta_1 \bar{\Psi}_1$ alakban, melyre fennáll, hogy $\langle \Psi_0 | \varphi \rangle = 0$ és $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$, ekkor:

$$\begin{aligned} E_1 &\leq \langle \varphi | H | \varphi \rangle = \langle O_n \varphi | H | O_n \varphi \rangle = \langle \varphi | O_n H O_n | \varphi \rangle = \langle \varphi | \bar{H} | \varphi \rangle \\ &= \langle \beta_0 \bar{\Psi}_0 + \beta_1 \bar{\Psi}_1 | \bar{H} | \beta_0 \bar{\Psi}_0 + \beta_1 \bar{\Psi}_1 \rangle = \bar{E}_0 |\beta_0|^2 + \bar{E}_1 |\beta_1|^2 \leq \bar{E}_1 \end{aligned} \quad (2.19)$$

Ugyanezzel a gondolatmenettel belátható, hogy a próbafüggvényt $\varphi = \sum_{i=0}^k \bar{\Psi}_i \beta_i$ alakban választva, megkövetelve a normáltságot és, hogy merőleges legyen H első k sajátvektorára, eredményül kapjuk:

$$E_k \leq \bar{E}_k. \quad (2.20)$$

Tehát külső projekció használatával a projektált mátrix sajátértékei rendre nagyobbak lesznek az eredeti mátrix sajátértékeinél[3, 4].

Érdemes megfigyelni, hogy ha H korlátos¹, akkor az előzőhöz hasonló gondolatmenet alapján[4]

$$\bar{E}_{n-l} \leq E_{N-l} \quad , \quad \text{ahol} \quad 0 \leq l < n \quad (2.21)$$

A fenti kifejezésben a H dimenzióját N jelöli, n pedig a projekcióhoz választott bázisvektorok száma. Abban a speciális esetben, amikor $n = N - 1$, $O_n H O_n$ sajátértékei rendre H sajátértékei között helyezkednek el.

Látható továbbá, hogy az O_n projektor bővítésével kapott

$$O_{n+1} = \sum_{k,l=1}^{n+1} |f_k\rangle (\Delta^{-1})_{kl} \langle f_l| \quad (2.22)$$

projektort használva a külső projektált $O_{n+1} H O_{n+1}$ sajátértékei jobb közelítést jelentenek H sajátértékeihez, mint $O_n H O_n$ sajátértékei, ugyanis az előbbi

¹Egy mátrix/operátor korlátos ha alulról és felülről is korlátos.

mátrix az utóbbi külső projektáltja:

$$O_n H O_n = O_n O_{n+1} H O_{n+1} O_n \quad (2.23)$$

2.3. Belső projekció

Jól ismert, hogy H spektrálfelbontása a következőképpen írható:

$$H = \sum_k E_k |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k| \quad (2.24)$$

Tegyük fel, hogy H pozitív definit, ekkor H -nak létezik valós pozitív gyöke:

$$H^{1/2} = \sum_k E_k^{1/2} |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k| \quad (2.25)$$

H belső projektáltját a következő egyenlettel definiáljuk[3]:

$$H' = H^{1/2} O_n H^{1/2} \quad (2.26)$$

Érdemes megjegyezni, hogy a belső projekció nem csökkenti a mátrix méretét, hiszen a kapott mátrix dimenziója többnyire ugyanakkora, mint az eredeti mátrixé. Mégis az O_n projektor speciális választásával H sajátérték problémája egyszerűbb lehet H sajátérték problémájánál. A következőkben a H és a H' sajátértékei közötti relációt vizsgáljuk.

A belső projekció esetén fennáll az az állítás, hogy H' kisebb H -nál:

$$0 \leq H' \leq H. \quad (2.27)$$

Ennek bizonyításához először belátjuk, hogy a (2.14)-ben definiált projektor operátor pozitív definit.

$$\langle \varphi | O_n | \varphi \rangle = \langle \varphi | (O_n)^2 | \varphi \rangle = \langle \varphi | O_n^\dagger O_n | \varphi \rangle = \langle O_n \varphi | O_n \varphi \rangle \geq 0 \quad (2.28)$$

Nyilván a kiegészítő altérbe vetítő $P_{N-n} = 1 - O_n$ projektor is pozitív definit. Mivel $P_{N-n} + O_n = 1$ következik, hogy O_n -re fennáll, hogy

$$0 \leq O_n \leq 1. \quad (2.29)$$

Az operátor egyenlőtlenség értelmezése alapján tetszőleges φ -re fennáll, hogy

$$0 \leq \langle \varphi | O_n | \varphi \rangle \leq \langle \varphi | \varphi \rangle. \quad (2.30)$$

Mivel φ vektor tetszőleges, helyettesítsünk be (2.29)-be φ helyett $H^{1/2}\varphi$ -t! Így azt kapjuk, hogy:

$$0 \leq \langle \varphi | H^{1/2} O_n H^{1/2} | \varphi \rangle \leq \langle \varphi | H | \varphi \rangle, \quad (2.31)$$

ami bizonyítandó volt.

Ha kihasználjuk az O_n projektor (2.14) alakját, a H belső projektáltjára az alábbi képletet kapjuk:

$$H' = H^{1/2} \mathbf{f} \Delta^{-1} \mathbf{f}^\dagger H^{1/2}, \quad \Delta = \mathbf{f}^\dagger \mathbf{f}. \quad (2.32)$$

Mivel H pozitív definit, elvégezhető az $\mathbf{f} = H^{1/2} \mathbf{g}$ helyettesítés. Ezzel

$$H' = H \mathbf{g} \Delta^{-1} \mathbf{g}^\dagger H, \quad \Delta = \mathbf{g}^\dagger H \mathbf{g}. \quad (2.33)$$

Ha $\mathbf{f}$ helyébe $H^{-1/2} \mathbf{h}$ -t helyettesítünk, a belső projekció képlete:

$$H' = \mathbf{h} \Delta^{-1} \mathbf{h}^\dagger, \quad \Delta = \mathbf{h}^\dagger H^{-1} \mathbf{h}. \quad (2.34)$$

A (2.33)-at a belső projekció Aronszajn-, (2.34)-et Bazley-féle alakjának nevezzük[5]. Látható hogy Bazley választásával a kapott H' csak n dimenziós, sajátértékproblémája könnyebben kezelhető, mint H -é. Ugyanakkor a (2.34)-beli H' számítása nehéz, mivel a H mátrixot a teljes téren kellene meginvertálni a Δ felépítéséhez.

Ezen a ponton érdemes meggondolni, vajon a projekcióhoz használt bázisvektorok bővítésével javítható-e az alsó becslés. Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a (2.14)-beli átfedési mátrix egységmátrix. Ekkor az $|f_{n+1}\rangle\langle f_{n+1}|$ projektorral bővített O_n írható, mint:

$$O_{n+1} = O_n + |f_{n+1}\rangle\langle f_{n+1}| \quad (2.35)$$

Mivel $|f_{n+1}\rangle\langle f_{n+1}|$ projektor, (2.28) szerint pozitív definit. Tetszőleges φ -vel vett várható értékre igaz tehát, hogy

$$\langle\varphi|O_n|\varphi\rangle \leq \langle\varphi|O_n|\varphi\rangle + \langle\varphi|f_{n+1}\rangle\langle f_{n+1}|\varphi\rangle = \langle\varphi|O_{n+1}|\varphi\rangle. \quad (2.36)$$

Azaz O_n bővítésével az alsó becslés javul. Ebből következően

$$0 \leq \dots \leq H_n \leq H_{n+1} \leq \dots \leq H_{N-1} \leq H_N = H, \quad (2.37)$$

vagyis belső projekció használatával N darab, az eredeti H mátrixot egyre inkább megközelítő mátrixot szerkeszthetünk. Mivel az alsó korlátot sajátértékprobléma megoldásával kaptuk, nem csak a sajátértékekre vonatkozó becslést, hanem közelítő sajátvektort is kapunk H_n megoldásával. A projektor felépítéséhez használt vektorok számának növelésével várható, hogy a közelítő sajátvektor is egyre jobb lesz.

2.3.1. A Bazley-féle alak

Bazley és Fox tanulmányozták részletesen a belső projekció alkalmazhatóságát az úgynevezett közbülső Hamilton operátorra (intermediate Hamiltonian)[5, 6, 7]. A közbülső Hamilton operátort úgy kapjuk, hogy H -t fölbontjuk

$$H = H^{(0)} + V \quad (2.38)$$

alakban, ahol $H^{(0)}$ diagonális és V pozitív definit. A V mátrixot ezután belülről projektáljuk. Az így kapott

$$H_n = H^{(0)} + V' \quad (2.39)$$

mátrix (ahol n a projektort felépítő bázisvektorok számára utal) a közbülső Hamilton-mátrix, amelynek sajátértékei rendre kisebbek H sajátértékeinél.

Vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor a V' mátrixot a (2.34) Bazley-alakban írjuk:

$$H_n = H^{(0)} + |\mathbf{h}\rangle\langle\mathbf{h}|V^{-1}|\mathbf{h}\rangle^{-1}\langle\mathbf{h}|, \quad (2.40)$$

a $\mathbf{h}$ vektort pedig $H^{(0)}$ n legkisebb sajátértékéhez tartozó sajátvektorából építjük.

Ekkor az O_n projektor $O_n = \sum_{i=0}^{n-1} |h_i\rangle\langle h_i|$ alakú, ennek felhasználásával a közbülső Hamilton operátor:

$$H_n = H^{(0)} + O_n(P + O_n V^{-1} O_n)^{-1} O_n. \quad (2.41)$$

Látható, hogy $(H_n)_{ij} = H_{ij}^{(0)}$ ha i vagy j nagyobb $n-1$ -nél. Tehát ahhoz, hogy megkapjuk H_n sajátértékeit, elég megoldani H_n felső n -dimenziós blokkjának a sajátértékproblémáját. A H_n többi sajátértéke egybeesik $H^{(0)}$ megfelelő sajátértékével.

A Bazley- alaknak van egy rendkívül érdekes tulajdonsága: amennyiben csak egy vektorral képezzük a belülről projektált mátrixot, de ezt az egy vektort n független vektor lineárkombinációjaként keressük, a koefficienseket optimalizálva megkapjuk az n vektorral felépített belső projektáltat[8].

Hogy ezt megmutassuk, tekintsük a $|\chi\rangle = \sum_{i=0}^{n-1} c_i |h_i\rangle$ függvényt és legyenek a $\mathbf{c}$ oszlopvektor elemei a c_i koefficiensek. Ekkor $\chi = \mathbf{h}\mathbf{c}$ és a Bazley-féle belső projektált a (2.34)-ba helyettesítve:

$$V' = \frac{|\chi\rangle\langle\chi|}{\langle\chi|V^{-1}|\chi\rangle} = \frac{|\mathbf{h}\rangle\mathbf{c}\mathbf{c}^\dagger\langle\mathbf{h}|}{\mathbf{c}^\dagger\langle\mathbf{h}|V^{-1}|\mathbf{h}\rangle\mathbf{c}}. \quad (2.42)$$

Bevezetve a $\Delta = \langle\mathbf{h}|V^{-1}|\mathbf{h}\rangle$ jelölést, a $\mathbf{c} = \Delta^{-1/2}\mathbf{d}$, $\mathbf{c}^\dagger = \mathbf{d}^\dagger\Delta^{-1/2}$ helyettesítésekkel kapjuk:

$$V' = \frac{|\mathbf{h}\rangle\Delta^{-1/2}\mathbf{d}\mathbf{d}^\dagger\Delta^{-1/2}\langle\mathbf{h}|}{\mathbf{d}^\dagger\mathbf{d}} = |\mathbf{k}\rangle\mathbf{O}\langle\mathbf{k}|. \quad (2.43)$$

A fenti egyenletben $\mathbf{k} = \mathbf{h}\mathbf{\Delta}^{-1/2}$ és $\mathbf{O} = \frac{\mathbf{d}\mathbf{d}^\dagger}{\mathbf{d}^\dagger\mathbf{d}}$. Mivel $\mathbf{O}$ projektor, érvényes rá a (2.29) egyenlőtlenség. Azaz

$$0 \leq \mathbf{O} \leq \mathbf{I}, \quad (2.44)$$

ahol $\mathbf{I}$ az n -dimenziós egység mátrix. Ebből következően:

$$0 \leq V' \leq |\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}|. \quad (2.45)$$

Látjuk, hogy V' az $\mathbf{O} = \mathbf{I}$ esetben éri el maximumát. Ha tehát a c_i koefficiensek szerint maximáljuk V' -t, akkor a

$$V'_{\max} = |\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}| = |\mathbf{h}\rangle\mathbf{\Delta}^{-1}\langle\mathbf{h}| = |\mathbf{h}\rangle\langle\mathbf{h}|V^{-1}|\mathbf{h}\rangle\langle\mathbf{h}| \quad (2.46)$$

kifejezést kapjuk, ami ekvivalens a (2.34) alakkal. A most belátott állítás egyfajta variációs tétel. Indokolja, hogy a belülről projektált mátrix számításához csak egydimenziós projektort használjunk. Megfelelő választás esetén az eredmény semmivel sem rosszabb, mint több dimenziós projektort használva.

2.3.2. Az Aronszajn-féle alak

Ebben a fejezetben a közbülső Hamilton mátrix fölépítésekor az Aronszajn-féle alakot fogjuk használni, tehát

$$H_n = H^{(0)} + V|\mathbf{g}\rangle\langle\mathbf{g}|V|\mathbf{g}\rangle^{-1}\langle\mathbf{g}|V, \quad (2.47)$$

ahol a $\mathbf{g}$ vektor ismét $H^{(0)}$ n darab legkisebb sajátértékéhez tartozó sajátvektorból áll. Ha kihasználjuk, hogy $H^{(0)}$ diagonális, a fenti képlet egyszerűsödik. Vizsgáljuk meg ezért H_n egy tetszőleges elemét! Ismét az $O_n = \sum_{i=0}^{n-1} |h_i\rangle\langle h_i|$ operátort alkalmazva írhatjuk:

$$(H_n)_{ij} = H_{ij}^{(0)} + \sum_{k,l=0}^{n-1} V_{ik}(P + O_n V O_n)^{-1}_{kl} V_{lj}, \quad 0 \leq i, j \leq N-1 \quad (2.48)$$

Ha $i \leq n-1$, akkor

$$(H_n)_{ij} = H_{ij}^{(0)} + \sum_{i,j=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{n-1} \delta_{il} V_{lj} = H_{ij}^{(0)} + V_{ij} = H_{ij} \quad (2.49)$$

Mivel H_n szimmetrikus, $j \leq n-1$ esetén is fennáll a $(H_n)_{ij} = H_{ij}$ egyenlőség. Tehát a belső projekció során az eredeti mátrixnak csak egy $(N-n) \cdot (N-n)$ -es blokkja változik. Eredményünk a következőképpen tehető még szemléletesebbé. Osszuk föl a V mátrixot négy részre:

$$V = \left(\begin{array}{c|c} V_1 & V_2^\dagger \\ \hline V_2 & V_3 \end{array} \right) \quad (2.50)$$

Ezzel a jelöléssel a V Aronszajn-féle belső projektáltja:

$$V^n = \left(\begin{array}{c} V_1 \\ \hline V_2 \end{array} \right) V_1^{-1} \left(V_1 \mid V_2^\dagger \right) = \left(\begin{array}{c|c} V_1 & V_2^\dagger \\ \hline V_2 & V_2 V_1^{-1} V_2^\dagger \end{array} \right) \quad (2.51)$$

A fenti ábrán is látszik és érdemes külön megemlíteni, hogy a belülről projektált mátrix nem függ az eredeti mátrix V_3 blokkjától.

2.4. A Gersgorin-körök

Az előző fejezet elején föltettük, hogy H pozitív definit. Egy mátrix pozitív definit, ha tetszőleges vektorral vett várható értéke pozitív. Ahogy a 2.1 fejezetben láttuk, a pozitív definitiség szükséges és elégséges feltétele, hogy a mátrix sajátértékei pozitívak legyenek[4, 9]. Csakhogy az elektronszerkezet leírásakor indefinit, sőt sokszor negatív definit mátrixokkal van dolgunk,

ugyanis a kötött állapotok energiája negatív. A probléma megoldható például úgy, hogy a H mátrixhoz hozzáadunk egy κI mátrixot, ahol κ egy megfelelően nagy pozitív szám és I az egységmátrix. Eljárhatunk úgy is, hogy H -t felbontjuk $H = H^{(0)} + V$ alakban és $H^{(0)}$ elemeit választjuk úgy, hogy V pozitív definit legyen. Ahogy az előző fejezetben leírtuk, az utóbbi megközelítéssel élt Bazley. Bármelyik utat választjuk, alulról kell becsülnünk egy mátrix (H vagy V) legkisebb sajátértékét. Ebben segítségünkre vannak a Gersgorin-körök[9], melyekkel durva becslést tudunk adni a sajátértékek elhelyezkedésére. Legyen H egy λ sajátértékéhez tartozó sajátvektora Φ . A Φ kifejtése valamely ortonormált bázison $\Phi = \sum_i \Phi_i e_i$, a H -t ábrázoló mátrix elemei pedig $H_{ij} = \langle e_i | H | e_j \rangle$. A $H\Phi = \lambda\Phi$ sajátértékegyenletet komponensenként írva:

$$\sum_{j=1}^N H_{ij} \Phi_j = \lambda \Phi_i. \quad (2.52)$$

Ezzel ekvivalens a következő egyenlet:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N H_{ij} \Phi_j = (\lambda - H_{ii}) \Phi_i. \quad (2.53)$$

Válasszuk úgy az i indeket, hogy Φ_i a Φ vektor legnagyobb abszolút értékű eleme legyen. Ezután írjuk:

$$\lambda - H_{ii} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N H_{ij} \frac{\Phi_j}{\Phi_i} \quad (2.54)$$

Majd a háromszög egyenlőtlenség alapján a következő közlítést tehetjük:

$$|\lambda - H_{ii}| \leq \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |H_{ij}| \left| \frac{\Phi_j}{\Phi_i} \right| \leq \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |H_{ij}| =: R_i. \quad (2.55)$$

A fenti sor második egyenlőtlenségénél kihasználtuk, hogy $|\Phi_j| > |\Phi_i|$.

Szavakkal kifejezve bármely sajátértékhez található olyan H_{ii} középpontú és R_i sugarú intervallum, amely tartalmazza ezt a sajátértéket. Az állítás

komplex sajátértékű mátrixokra is érvényes, ekkor intervallum helyett egy H_{ii} középpontú és R_i sugarú kör tartalmazza az adott sajátértéket. A Gersgorin-körök egyesítése az összes sajátértéket tartalmazza. Ez alapján $\kappa \geq \max_i(R_i)$ választással $H + \kappa I \geq 0$ biztosítható. Amennyiben $V = H - H^{(0)} \geq 0$ a cél, ez $H_{ii}^{(0)} \leq H_{ii} - R_i$ választással elérhető.

Ha feltehető, hogy az i -edik sajátértékhez tartozó sajátvektor legnagyobb abszolút értékű eleme az i -edik elem, a legkisebb sajátértékre az

$$E_0 \geq H_{00} - R_0 \quad (2.56)$$

becslés adható, tehát nem szükséges kiszámolni az összes Gersgorin-kör sugarát. Ez az eljárás akkor alkalmazható, ha a mátrix nemdiagonális elemeinek nagyságrendje kellően kicsi, ugyanakkor a diagonális elemek közötti eltérés kellően nagy.

2.5. A Löwdin-féle bracketing-függvény

Eddig olyan alsó korlát formulákkal ismerkedtünk meg, amelyek a H mátrixról leválasztott pozitív szemidefinit V mátrix belső projekcióján alapultak. Most ismerkedjünk meg egy másik megközelítéssel. Ehhez először a Löwdin-féle bracketing-függvényt vezetjük be. Legyen φ egy tetszőleges normált vektor, és tekintsük az $O := |\varphi\rangle\langle\varphi|$ projektort és ennek $P := 1 - |\varphi\rangle\langle\varphi|$ komplementerét. Definiáljuk az ε számtól függő T operátort az alábbiak szerint:

$$T(\varepsilon) = P(O + P(\varepsilon - H)P)^{-1}P \quad (2.57)$$

A $T(\varepsilon)$ tekinthető az $(\varepsilon - H)$ operátor „ P -téren vett” inverzének, ezért használatos a

$$\frac{P}{\varepsilon - H} = T(\varepsilon) \quad (2.58)$$

rövid jelölés is. A $T(\varepsilon)$ operátorral való szorzással a nullára rendezett Schrödinger-egyenlet formálisan megoldható, ezért szokás a $T(\varepsilon)$ -t redukált rezolvensnek hívni. Tekintsük most a

$$\phi = T(\varepsilon)H\varphi \quad (2.59)$$

függvényt. A (2.59) egyenletet balról $P(\varepsilon - H)$ -val szorozva:

$$P(\varepsilon - H)\phi = PH\varphi \quad (2.60)$$

A $P = 1 - |\varphi\rangle\langle\varphi|$ helyettesítést elvégezve kapjuk:

$$(\varepsilon - H)|\phi\rangle + |\varphi\rangle\langle\varphi|H|\phi\rangle = H|\varphi\rangle - |\varphi\rangle\langle\varphi|H|\varphi\rangle \quad (2.61)$$

ahol felhasználtuk, hogy $OP = 0$. Vezessük most be a

$$\Psi_\varepsilon := \varphi + \phi \quad (2.62)$$

és

$$\varepsilon_1 := \langle\varphi|H|\varphi\rangle + \langle\varphi|H|\phi\rangle \quad (2.63)$$

mennyiségeket. A (2.61)-et átrendezve és a fenti jelöléseket használva kapjuk:

$$(\varepsilon_1 - \varepsilon)|\varphi\rangle = (H - \varepsilon)|\Psi_\varepsilon\rangle. \quad (2.64)$$

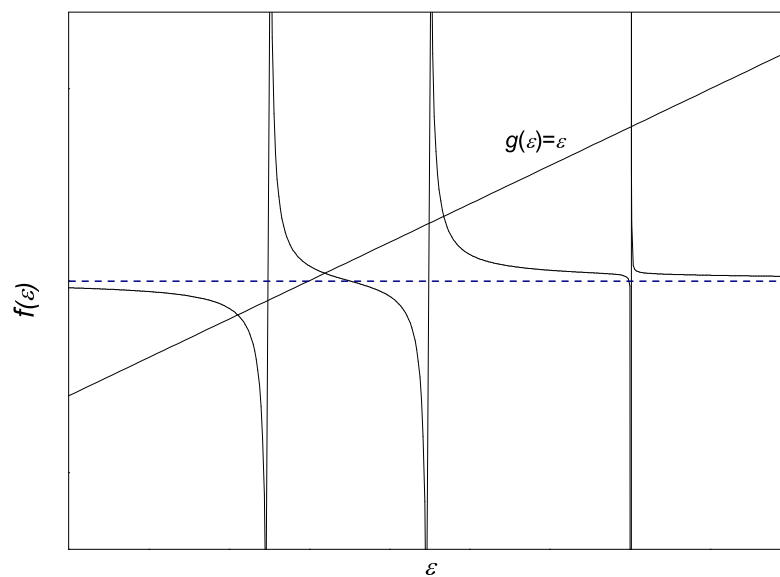
Látható, hogy ha $\varepsilon_1 = \varepsilon$, akkor Ψ_ε sajátvektora H -nak ε sajátértékkel. Ezért ha (2.63)-ból kifejezzük ε_1 -et, akkor egy olyan függvényhez jutunk, mely a H mátrix sajátértékeinél metszi a $g(\varepsilon) = \varepsilon$ egyenest:

$$\varepsilon_1 = \langle\varphi|H + H\frac{P}{\varepsilon - H}H|\varphi\rangle =: f(\varepsilon). \quad (2.65)$$

Az is látható, hogy a (2.65)-ben definiált függvény PHP sajátértékeinél nem értelmezhető. A függvény szigorúan monoton csökkenő, hiszen az első derivált

$$f' = -\langle\varphi|H\frac{P}{(\varepsilon - H)^2}H|\varphi\rangle \quad (2.66)$$

a szinguláris pontokat kivéve mindenütt negatív. Ezek alapján belátható, hogy bármely összetartozó $(\varepsilon, f(\varepsilon))$ pár közrefog legalább egy sajátértéket [10, 3]. A függvény grafikonját az 1. ábra mutatja. A függőleges vonalak PHP sajátértékeinél futnak. Látható, hogy ha például (2.65)-be olyan számot helyettesítünk, amely H legkisebb sajátértéke és PHP legkisebb sajátértéke között helyezkedik el, akkor a függvényérték alsó korlátját adja H legkisebb sajátértékének [3, 10].



2.1. ábra. Az $f(\varepsilon)$ bracketing-függvény

Levezettük a bracketing-függvénynek egy (2.65)-nél egyszerűbb alakját:

$$f(\varepsilon) = \varepsilon + \langle \varphi | (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle^{-1} \quad (2.67)$$

Hogy ezt megmutassuk, induljunk ki a (2.65) egyenletből és helyettesítsük a

$\frac{P}{\varepsilon - H}$ kifejezést a mátrix determinánsával és adjungáltjával.

$$f(\varepsilon) = \varepsilon + \langle \varphi | H \frac{P}{\varepsilon - H} H | \varphi \rangle = \varepsilon + \langle \varphi | H P \frac{\text{Adj}(O + P(\varepsilon - H)P)}{\det(O + P(\varepsilon - H)P)} P H | \varphi \rangle \quad (2.68)$$

A fentiekben a $\langle \varphi | H | \varphi \rangle = \varepsilon$ helyettesítéssel éltünk. Az $\text{Adj}(A)$ elemei az $A^\dagger$ megfelelő elemeihez tartozó előjelezett aldeterminánsok. A levezetés során szerepel még a $\det_{ij}(H)$ jelölés, ami a H mátrix i -edik és j -edik oszlopának elhagyásával kapott mátrix determinánsa. Hasznos még bevezetni a $D = \det(O + P(\varepsilon - H)P)$ rövidítést. A (2.68)-beli szorzásokat elvégezve és a fenti jelöléseket használva, kapjuk:

$$\begin{aligned} f(\varepsilon) &= \varepsilon + \frac{1}{D} \sum_{i,j \neq 0} (-1)^{i+j} H_{0i} \cdot \det_{ji}(O + P(\varepsilon - H)P) \cdot H_{j0} = \\ &= \varepsilon + \frac{1}{D} \sum_{i,j \neq 0} (-1)^{i+j} (\varepsilon - H)_{0i} \cdot \det_{ji}(O + P(H - \varepsilon)P) \cdot (\varepsilon - H)_{j0}. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Látható, hogy a $\sum_{j \neq 0} (-1)^j \det_{ji}(O + P(\varepsilon - H)P)(\varepsilon - H)_{j0}$ kifejezés a $\det_{0i}(\varepsilon - H)$ determináns kifejtése az első oszlopa szerint, illetve ennek mínusz egyszerese. Ezért írhatjuk:

$$f(\varepsilon) = \varepsilon - \frac{1}{D} \sum_{i \neq 0} (-1)^i (\varepsilon - H)_{0i} \cdot \det_{0i}(\varepsilon - H). \quad (2.70)$$

A fenti kifejezésben $(\varepsilon - H)$ determinánsa ismerhető fel, az első sor szerint kifejtve. Ezt felhasználva kapjuk, hogy:

$$f(\varepsilon) = \varepsilon - \frac{\det(\varepsilon - H)}{\det(O + P(\varepsilon - H)P)} = \varepsilon + \langle \varphi | (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle^{-1} \quad (2.71)$$

A bracketing-függvény (2.67) alakja egyszerűbben is megkapható, ha a (2.64)-ből indulunk ki[3]. Szorozzuk meg a (2.64)-et balról $(H - \varepsilon)^{-1}$ -zel! Ekkor kapjuk:

$$|\Psi_\varepsilon\rangle = (\varepsilon_1 - \varepsilon)(H - \varepsilon)^{-1}|\varphi\rangle. \quad (2.72)$$

Beszorozva a fenti egyenletet $\langle\varphi|$ -vel és kihasználva, hogy $\langle\varphi|\Psi_\varepsilon\rangle = 1$, kapjuk:

$$1 = (\varepsilon_1 - \varepsilon)\langle\varphi|(H - \varepsilon)^{-1}|\varphi\rangle \quad (2.73)$$

Az egyenletből ε_1 -et kifejezve elő is áll az egyszerűbb formula:

$$\varepsilon_1 = f(\varepsilon) = \varepsilon + \langle\varphi|(H - \varepsilon)^{-1}|\varphi\rangle^{-1} \quad (2.74)$$

Ahhoz, hogy a bracketing függvényt akár a (2.65), akár a (2.67) alakban alsó korlát formulaként használjuk, ε értékeként megfelelő megfelelő felső korlátot kell alkalmaznunk. Emellett ki kell számítanunk a $T(\varepsilon)$ redukált rezolvens hatását $H|\varphi\rangle$ -re vagy $(H - \varepsilon)^{-1}$ hatását $|\varphi\rangle$ -re. A tipikus kvantumkémiai alkalmazásokban ezen inverzek számításának erőforrás igénye nem elérhető, ezért közelítéseket kell alkalmaznunk. Nem megengedhető azonban olyan közelítés, amely az alsó korlát tulajdonságot elrontja. A (2.65) közelítésére ezért a továbbiakban olyan formulát keresünk, ahol

- könnyen előállítható inverz mátrix szerepel
- az alkalmazott közelítés a (2.65)-ből kapott alsó korlátot alulról becsli
- ha az alsó becsléshez belső projekciót alkalmazunk, a belülről projektált mátrix pozitív szemidefinit volta biztosítható.

2.5.1. Čížek-féle alsó korlát

A fenti célok elérése érdekében induljunk ki a (2.65) bracketing függvényből és vezessük be H felbontását

$$H = H^{(0)} + V \quad (2.75)$$

alakban és legyen $H^{(0)}$ diagonális. Válasszuk φ -t úgy, hogy $H^{(0)}$ legkisebb sajátértékéhez tartozó sajátvektora legyen:

$$H^{(0)}|\varphi\rangle = E_0^{(0)}|\varphi\rangle. \quad (2.76)$$

Ekkor $\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E_0^{(0)} + \langle \varphi | V | \varphi \rangle$ és $\langle \varphi | HTH | \varphi \rangle = \langle \varphi | VTV | \varphi \rangle$. Felhasználva ezeket a kifejezéseket a bracketing függvény:

$$\varepsilon_1 = E_0^{(0)} + \langle \varphi | V + VT(\varepsilon)V | \varphi \rangle = E_0^{(0)} + \langle \varphi | t(\varepsilon) | \varphi \rangle. \quad (2.77)$$

A (2.77)-ben bevezetett

$$t(\varepsilon) = V + VT(\varepsilon)V \quad (2.78)$$

operátort Löwdin nyomán[3] reakcióoperátornak nevezzük. Vezessük be a perturbálatlan operátorhoz tartozó redukált rezolvenst is:

$$T^{(0)} = P(O + P(\varepsilon - H^{(0)})P)^{-1}P =: \frac{P}{\varepsilon - H^{(0)}} \quad (2.79)$$

A $T^{(0)}$ bevezetését az indokolja, hogy könnyen számítható, hiszen $H^{(0)}$ diagonális. Ahhoz, hogy $T^{(0)}$ megjelenjen az alsó korlát formulában T és T^0 között kell kapcsolatot találnunk. Ehhez felhasználjuk azt a könnyen belátható összefüggést, hogy

$$(A - B)^{-1} = A^{-1} + A^{-1}B(A - B)^{-1} \quad (2.80)$$

tetszőleges A és B operátorokra. Helyettesítsünk A helyébe $O + P(\varepsilon - H^{(0)})P$ -t és B helyébe PVP -t. Így kapjuk:

$$T = T^{(0)} + T^{(0)}VT. \quad (2.81)$$

Ezt jobbról beszorozva V -vel:

$$TV = T^{(0)}t. \quad (2.82)$$

A fenti kifejezést (2.78)-ba helyettesítve kapjuk a szakirodalomban Lippmann-Schwinger egyenletként ismert összefüggést[3]:

$$t = V + VT^{(0)}t. \quad (2.83)$$

A Lippmann-Schwinger-egyenletből a reakcióoperátor kifejezhető:

$$t^{-1} = V^{-1} - T^{(0)} \quad (2.84)$$

A következő lépésben a (2.77) alsó korlát formulát becsüljük alulról. Ehhez a Bazley-féle belső projekciót használjuk és t^{-1} fenti kifejezését. Feltéve, hogy $t > 0$, írhatjuk:

$$\langle \varphi | t | \varphi \rangle \geq \langle \varphi | t' | \varphi \rangle = \langle \varphi | \mathbf{h} \mathbf{\Delta}^{-1} \mathbf{h}^\dagger | \varphi \rangle = \langle \varphi | \mathbf{h} \rangle \left(\langle \mathbf{h} | V^{-1} - T^{(0)} | \mathbf{h} \rangle \right)^{-1} \langle \mathbf{h} | \varphi \rangle \quad (2.85)$$

Ahol $\mathbf{h}$ n darab tetszőleges lineárisan független vektorból épített vektort jelöl. Ahhoz, hogy elkerüljük a V mátrix invertálását a teljes téren, érdemes $\mathbf{h}$ -t speciálisan választani. Legyen $\mathbf{h} := V \mathbf{i}$, ahol $\mathbf{i}$ elemei $H^{(0)}$ sajátvektorai. Ezt (2.85)-be és (2.77)-be helyettesítve:

$$E_{\text{alsó}} = E_0^{(0)} + \langle \varphi | V | \mathbf{i} \rangle \langle \mathbf{i} | V - VT^{(0)}(\varepsilon) V | \mathbf{i} \rangle^{-1} \langle \mathbf{i} | V | \varphi \rangle = E_0^{(0)} + \sum_{k,l=0}^{n-1} V_{0k} S_{kl} V_{l0}. \quad (2.86)$$

A fentiekben bevezettük az

$$\langle i_k | V - VT^{(0)} V | i_l \rangle = X_{kl} \quad (2.87)$$

elemekkel rendelkező mátrix inverzének elemeire az

$$S_{kl} = (X^{-1})_{kl} \quad (2.88)$$

jelölést.

A (2.86) alsó korlát formulát Čížek vezette le és vizsgálta 1985-ben [11], ezért a későbbiekben Čížek-féle alsó korlátként utalunk rá.

2.6. Perturbációszámítás

Ebben a fejezetben a Rayleigh-Schrödinger féle perturbációszámítást (PT, perturbation theory) ismertetem röviden [2]. A módszer szerint először képez-

zük a Hamilton-mátrix egy partícióját, vagyis felbontjuk két mátrix összegére úgy, hogy ebből az egyik – a nulladrendű, $H^{(0)}$ – mátrix sajátértékproblémája ismert:

$$\begin{aligned} H &= H^{(0)} + \lambda V \\ H^{(0)}\Psi_i^{(0)} &= E_i^{(0)}\Psi_i^{(0)} \end{aligned} \quad (2.89)$$

A fent bevezetett λ paraméter szerint sorbafejtjük az egzakt sajátértéket és a hozzá tartozó sajátvektort, majd a végtelen sor tagjaira rekurzív képleteket vezetünk le a Schrödinger-egyenletből. Mivel az n -ed rendű kifejezések függenek az összes korábbi rendtől, nem alkalmazhatók könnyedén a jól ismert (pl. Cauchy- vagy D'Alembert-féle) kritériumok a konvergencia vizsgálatára.

A meghatározandó sajátértékek és sajátvektorok:

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.90)$$

Az E_i és Ψ_i mennyiségek λ szerinti Taylor-sora:

$$\begin{aligned} E_i &= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_i^{(k)} \\ \Psi_i &= \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l \Psi_i^{(l)} \end{aligned} \quad (2.91)$$

A kifejezéseket a (2.90)-ba helyettesítve kapjuk, hogy:

$$(H^{(0)} + \lambda V) \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l \Psi_i^{(l)} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^{k+l} E_i^{(k)} \Psi_i^{(l)} \quad (2.92)$$

A (2.92)-nek minden λ -ra fenn kell állnia, ami csak úgy lehetséges, ha

$$\forall k \in \mathbb{N} \quad : \quad H^{(0)}\Psi_i^{(k)} + V\Psi_i^{(k-1)} = \sum_{\nu=0}^k E_i^{(\nu)} \Psi_i^{(k-\nu)} \quad (2.93)$$

Az egyenletrendszer megoldása egyszerűsödik a közbülső normálás bevezetésével:

$$\langle \Psi_i | \Psi_i^{(0)} \rangle = 1. \quad (2.94)$$

A (2.93)-at $\langle \Psi_i^{(0)} |$ -al balról megszorozva megkapjuk az i -edik sajátérték k -adrendű korrekcióját:

$$\langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_i^{(k-1)} \rangle = E_i^{(k)} \quad (2.95)$$

A (2.92) egyenletet átrendezve kapjuk, hogy:

$$\begin{aligned} (H^{(0)} - E_i^{(0)}) \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l |\Psi_i^{(l)}\rangle &= -\lambda V |\Psi_i^{(0)}\rangle - \sum_{l=1}^{\infty} \lambda^{l+1} V |\Psi_i^{(l)}\rangle \\ &+ \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k E_i^{(k)} |\Psi_i^{(0)}\rangle + \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^{k+l} E_i^{(k)} |\Psi_i^{(l)}\rangle \end{aligned} \quad (2.96)$$

A (2.79)-ben definiált redukált rezolvens spektrális alakja a nulladrendű függvényekkel kifejezhető:

$$T^{(0)}(E_i^{(0)}) := \sum_{k \neq i} \frac{1}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} |\Psi_k^{(0)}\rangle \langle \Psi_k^{(0)}| \quad (2.97)$$

Érdemes megfigyelni, hogy $T^{(0)}(E_i^{(0)}) |\Psi_i^{(0)}\rangle = 0$. Így a redukált rezolvenssel beszorozva (2.96)-ot, a $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ -vel párhuzamos tagok eltűnnek, kapjuk:

$$\sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l |\Psi_i^{(l)}\rangle = -\lambda T^{(0)} V |\Psi_i^{(0)}\rangle - \sum_{l=1}^{\infty} \lambda^{l+1} T^{(0)} V |\Psi_i^{(l)}\rangle + \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^{l+k} E_i^{(k)} T^{(0)} |\Psi_i^{(l)}\rangle \quad (2.98)$$

Mivel (2.98) tetszőleges λ -ra fennáll, következik, hogy:

$$\begin{aligned} l = 1 \quad &: \quad |\Psi_i^{(1)}\rangle = -T^{(0)} V |\Psi_i^{(0)}\rangle \\ \forall l > 1 \quad &: \quad |\Psi_i^{(l)}\rangle = -T^{(0)} V |\Psi_i^{(l-1)}\rangle + \sum_{k=1}^{l-1} E_i^{(k)} T^{(0)} |\Psi_i^{(l-k)}\rangle \end{aligned} \quad (2.99)$$

A (2.95) és (2.99) egyenletek felhasználásával kapjuk a másodrendű és a harmadrendű energiakorrekciót:

$$E_i^{(2)} = - \sum_{k \neq i} \frac{V_{ik}^2}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (2.100)$$

$$E_i^{(3)} = \sum_{l, k \neq i} \frac{V_{il} V_{lk} V_{ki}}{(E_l^{(0)} - E_i^{(0)})(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})} - V_{ii} \sum_{k \neq i} \frac{V_{ik}^2}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \quad (2.101)$$

ahol a $V_{ik} = \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_k^{(0)} \rangle$ jelölést használjuk.

3. fejezet

A Čížek-féle alsó korlát alkalmazása

A Hamilton-operátor partíciója a $H = H^{(0)} + V$ felbontás a perturbációszámítás kiindulópontja. Korábban láttuk, hogy a Bazley-, az Aronszajn- és a Čížek-féle alsó korlát is alkalmazza a perturbációs partíciót. A $H^{(0)}$ választása tehát befolyásolja mind a PT-korrekciók, mind az alsó korlát értékét.

A partíció választására a probléma természete néha egyértelmű iránymutatást ad. Ilyen például a kétatomos molekulák rezgését modellező egydimenziós oszcillátor. Az atomok közötti potenciál jó közelítéssel harmonikus, ezért kézenfekvő ezt nulladrendnek tekinteni. A potenciál anharmonikus voltát szokás a koordináta negyedik hatványával arányos kicsiny taggal, mint perturbációval figyelembe venni[12].

Vannak esetek azonban, amikor a vizsgált probléma fizikai tartalma nem ad egyértelmű iránymutatást a $H^{(0)}$ választására. Ilyenkor azt az elvet igyekszünk követni, hogy V minél kisebb legyen $H^{(0)}$ mellett, ugyanakkor $H^{(0)}$ problémája megoldható maradjon.

Egy mátrix-sajátérték probléma PT-n alapuló megoldásakor legegysze-

rúbb a diagonális-offdiagonális partíciót választani:

$$H = \begin{pmatrix} H_{00} & H_{01} & \cdots \\ H_{10} & H_{11} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{00} & 0 & \cdots \\ 0 & H_{11} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & H_{01} & \cdots \\ H_{10} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

ekkor ugyanis a mátrix ábrázolásához használt bázisvektorok a $H^{(0)}$ sajátvektorai, a sajátértékek pedig a diagonális elemek. Nem szükségszerű azonban, hogy $H^{(0)}$ diagonális elemei megegyezzenek H diagonális elemeivel, ezeket tetszés szerint feloszthatjuk $H^{(0)}$ és V diagonálisai között. Ennek hatására a nulladrendű sajátvektorok nem, csak a nulladrendű sajátértékek változnak.

Munkánk során azt a kérdést vizsgáltuk, hogy az nulladrendű mátrix diagonális elemei, azaz a

$$H_{ii} = E_i^{(0)} + V_{ii} \quad (3.2)$$

felosztásban $E_i^{(0)}$ választásához használható-e az alsó korlát maximálása, mint irányelv. Ez a megközelítés akkor célravezető, ha az alsó korlát javulásával párhuzamosan a perturbációs korrekciók első rendjeinek hibája csökken. Az itt bemutatott példákon ezért alsó korlátok és a perturbációs korrekciók hibáit vizsgáljuk különböző partíciók, azaz $E_i^{(0)}$ készletek esetén.

Eredményeinket két példán mutatom be. Először egy (3×3) -as mátrixot vizsgállok. Majd egy egyszerű elektronszerkezeti példával a H_2 molekula minimális bázison felépített elektronikus Hamilton-mátrixával foglalkozom. Az utóbbi példa választásának oka, hogy ez a legkisebbb, egzaktul is egyszerűen tárgyalható elektronszerkezeti alkalmazás.

3.1. Mátrixpélda vizsgálata

Ebben a fejezetben az alábbi (3×3) -as mátrixszal foglalkozunk:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 3 \\ 2 & 5,2 & 1,7 \\ 3 & 1,7 & 6,3 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Látható, hogy a nemdiagonális elemek összemérhetők a diagonális elemekkel. Azért választottunk ilyen elrendezést, mert az egyensúlytól távoli szerkezetű molekulák Hamilton-mátrixa hasonló típusú lehet. Disszociációhoz közeledve még a diagonális elemek is összezsúsznak.

Bontsuk föl a H mátrixot $H = H^{(0)} + V$ alakban:

$$H^{(0)} = \begin{pmatrix} E_0^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

$$V = \begin{pmatrix} -E_0^{(0)} & 2 & 3 \\ 2 & 5,2 - E_1^{(0)} & 1,7 \\ 3 & 1,7 & 6,3 - E_2^{(0)} \end{pmatrix}$$

Ezzel a partícióval a sajátérték PT rendjei:

$$E^{(0)} = E_0^{(0)}$$

$$E^{(1)} = -E_0^{(0)}$$

$$E^{(2)} = -\frac{2^2}{E_1^{(0)} - E_0^{(0)}} - \frac{3^2}{E_2^{(0)} - E_0^{(0)}}$$

$$E^{(3)} = \frac{2 \cdot (5,2 - E_1^{(0)}) \cdot 2}{(E_1^{(0)} - E_0^{(0)})^2} + \frac{3 \cdot (6,3 - E_2^{(0)}) \cdot 3}{(E_2^{(0)} - E_0^{(0)})^2} + \frac{2 \cdot 1,7 \cdot 3}{(E_1^{(0)} - E_0^{(0)})(E_2^{(0)} - E_0^{(0)})} \\ + E_0^{(0)} \frac{2^2}{(E_1^{(0)} - E_0^{(0)})^2} + E_0^{(0)} \frac{3^2}{(E_2^{(0)} - E_0^{(0)})^2}$$

(3.5)

Kiindulópontunk a diagonális-offdiagonális partíció, ekkor a nulladrendű sajátértékek: $E_0^{(0)} = 0$, $E_1^{(0)} = 5, 2$ és $E_2^{(0)} = 6, 3$. A továbbiakban erre a partícióra $E_{ST}^{(i)}$ (ST, standard) jelöléssel hivatkozunk.

Az $E_i^{(0)}$ -k meghatározására a Čížek-féle alsó korlátot fogjuk használni. Próbafüggvénynek az első bázisvektort választjuk:

$$\varphi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Ennek felhasználásával a nulladrendű redukált rezolvens:

$$T^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\varepsilon - E_1^{(0)}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\varepsilon - E_2^{(0)}} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Az ε a felső korlátot most nem egyszerűen a $\langle \varphi | H | \varphi \rangle = H_{11}$ várható értéként hanem a H -ból külső projekcióval kapott

$$\bar{H} = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 5, 2 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

mátrix kisebbik sajátértékének választjuk. Így a várható értéknél szűkebb felső korlátot kapunk. Ez azért fontos, mert – ahogy ez a 2.1 ábráról leolvasható – ε -nak H és PHP legkisebb sajátértéke közé kell esnie. Esetünkben PHP legkisebb sajátértéke 3,96, $\bar{H}$ kisebbik sajátértéke $-1, 2$.

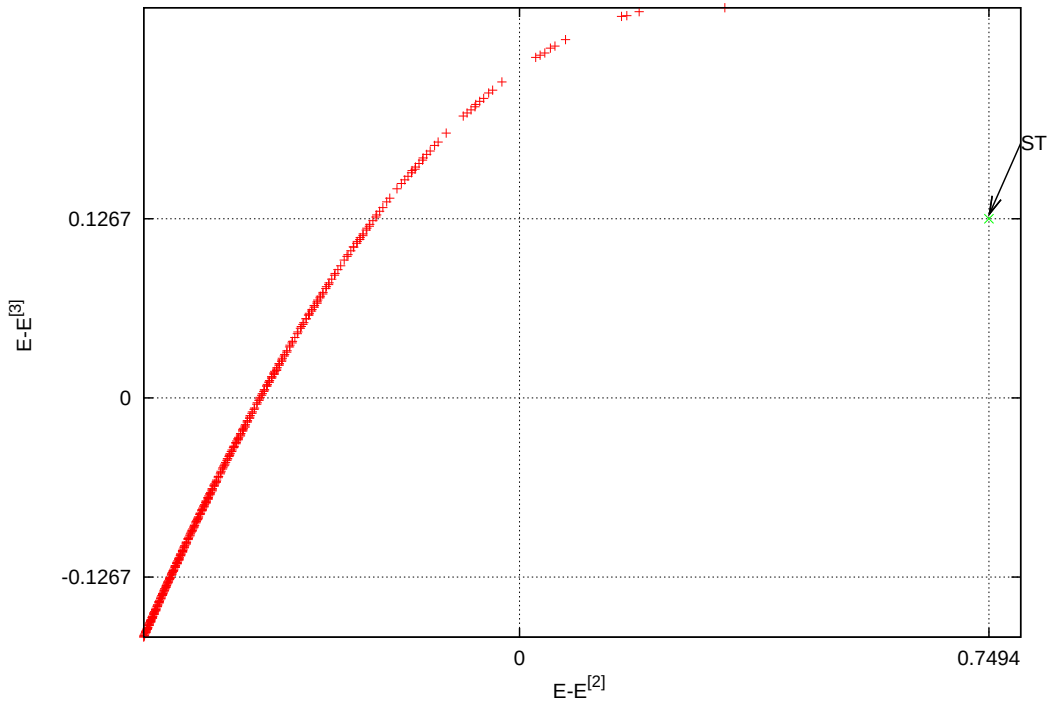
Számoljuk ki a Gersgorin-körök sugarát:

$$\begin{aligned} R_1 &= 2 + 3 = 5 \\ R_2 &= 2 + 1, 7 = 3, 7 \\ R_3 &= 3 + 1, 7 = 4, 7 \end{aligned} \quad (3.9)$$

A Čížek-féle alsó korlát számításakor biztosítani kell a t reakcióoperátor pozitív definittségét. A (2.84) egyenlet alapján t pozitív definit, ha $V \geq 0$ és $T^0 \leq 0$. A $T^0 \leq 0$ feltételből $i = 1, 2$ esetére: $\varepsilon \leq E_i^{(0)}$ következik. A $V \geq 0$ feltételből a Gersgorin körök felhasználásával kapjuk a felső korlátokat $E_i^{(0)}$ -re:

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} &\leq -5 \\ -1,2 &\leq E_1^{(0)} \leq 1,5 \\ -1,2 &\leq E_2^{(0)} \leq 1,6 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Felmerül a kérdés, hogy van-e egyáltalán értelme a fenti intervallumokon belül keresni $H^{(0)}$ diagonális elemeit? Kapunk-e az így meghatározott partíciókkal jó PT korrekciókat? A 3.1 ábrán látható a standard másodrend és



3.1. ábra. A másod- és a harmadrendű sajátérték hibájának ábrázolása

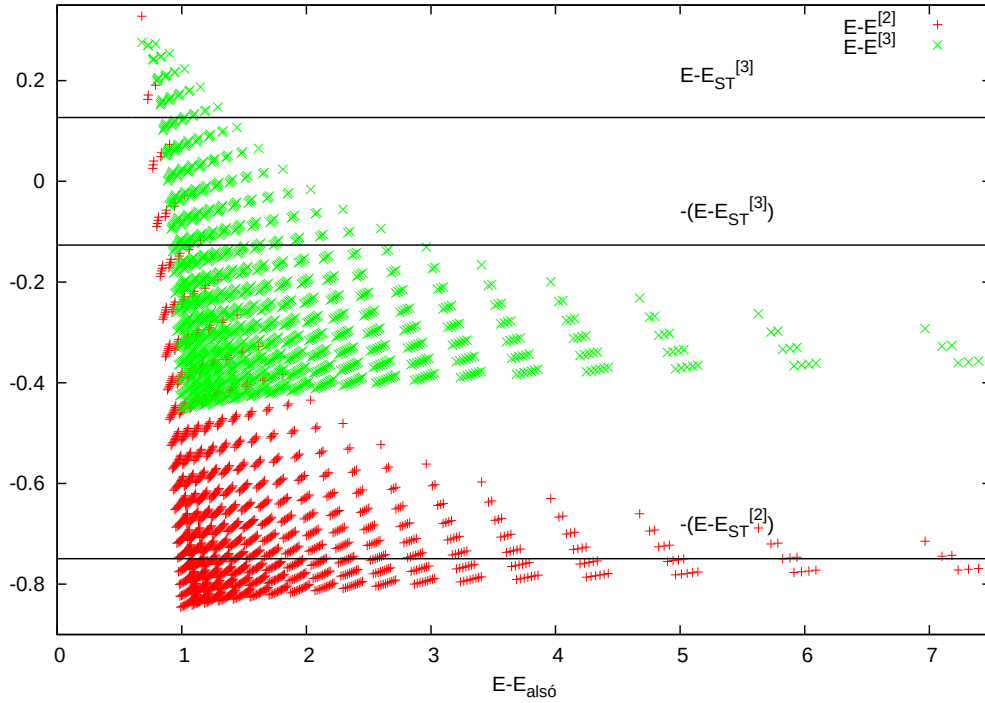
harmadrend eltérése az egzakt sajátértéktől. Az utóbbit E -vel jelöljük, értéke $E = -1,4484$. A keresztekkel jelölt pontok számos, az intervallumba eső nulladrendű sajátértékekkel számolt másod- és harmadrend hiba párokat jelölnek. Az ábra alapján kijelenthető, hogy érdemes tovább foglalkozni a problémával, hiszen a legtöbb, intervallumba eső level shift hármass a standard partíciónál jobbat határoz meg. A másodrend hibája bármely $E_i^{(0)}$ értékek mellett kisebb $E_{ST}^{[2]}$ -énél, a harmadrend hibája sok esetben csökken $E_{ST}^{[3]}$ -hez képest.

Ezután az $E_i^{(0)}$ -ket a fenti tartományokon belül változtattuk. Erre egy FORTRAN nyelvű programot írtam, amely k darab $E_i^{(0)}$ értéket – ahol k általunk választott paraméter – megadott határok között, ekvidisztáns módon változtat. Az így kapott különböző $E_i^{(0)}$ készletekkel kiszámítja a Čížek-féle alsó korlátot a (2.86) formula szerint, és az első néhány perturbációs korrekció értékét. Az alsó korlát számításakor a belső projekció altere két dimenziós volt, a $\varphi = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ vektor mellett a $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ bázisvektort használtuk.

A következő lépésben megvizsgáltuk, hogy az alsó korlát növelésével jobb lesz-e az adott partícióval számolt másod- és harmadrendű sajátérték. Erre vonatkozó eredményeinket a 3.2 ábra mutatja.

Látható, hogy az alsó korlát hibájának csökkenésével az $E^{[2]}$ hibája csökken. A maximális alsó korláthoz tartozó $E^{[2]}$ jelentősen kisebb $E_{ST}^{[2]}$ hibájánál, ~ 0.2 a ~ 0.75 -höz képest.

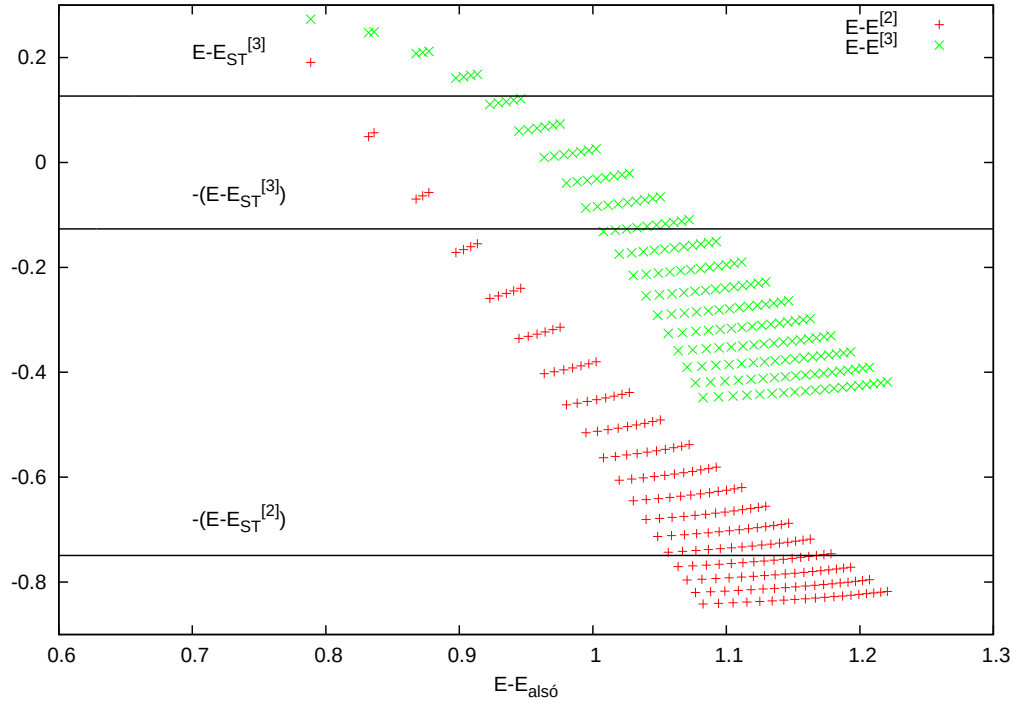
Rendkívül izgalmas az ábra szerkezete, legfeltűnőbbek a háromszög szerű objektumok, amelyek különösen a nagyobb $E_{\text{alsó}}$ értékeknél figyelhetők meg. Azt találtuk, hogy ezek azonos $E_2^{(0)}$ értékekhez tartozó pontokból állnak. $E_2^{(0)}$ növelésével ezek a háromszögszerű objektumok egyre közelebb kerülnek az y tengelyhez, vagyis $E_2^{(0)}$ növelésével az alsó korlát nő. Jóval áttekinthetőbb ábrát, a 3.2 ábra egy részletét kapjuk, ha rögzítjük $E_2^{(0)}$ értékét. Egy ilyen



3.2. ábra. A másod- és harmadrendű energia hibája az alsó korlát hibájának függvényében, különböző partíciókban.

részletet mutat a 3.3 ábra, ahol az $E_2^{(0)} = 1,46$ választással éltünk. Ezen az ábrán világosabban látható, amit már a 3.2 ábrán is sejteni lehetett, hogy az $E^{[3]} - E$ különbség nő az alsó korlát hibájának csökkenésével, viszont ezzel párhuzamosan $E^{[3]}$ hibája nem csökken monoton módon. Amint az alsó korlát hibája ~ 1 alá csökken, $E^{[3]}$ hibája előjelet vált, az alsó korlát további növelésével az $E^{[3]}$ közelítése romlik. Megfigyelhető, hogy az alsó korlát maximumához tartozó hiba nagyobbá válik $E_{ST}^{[3]}$ hibájánál.

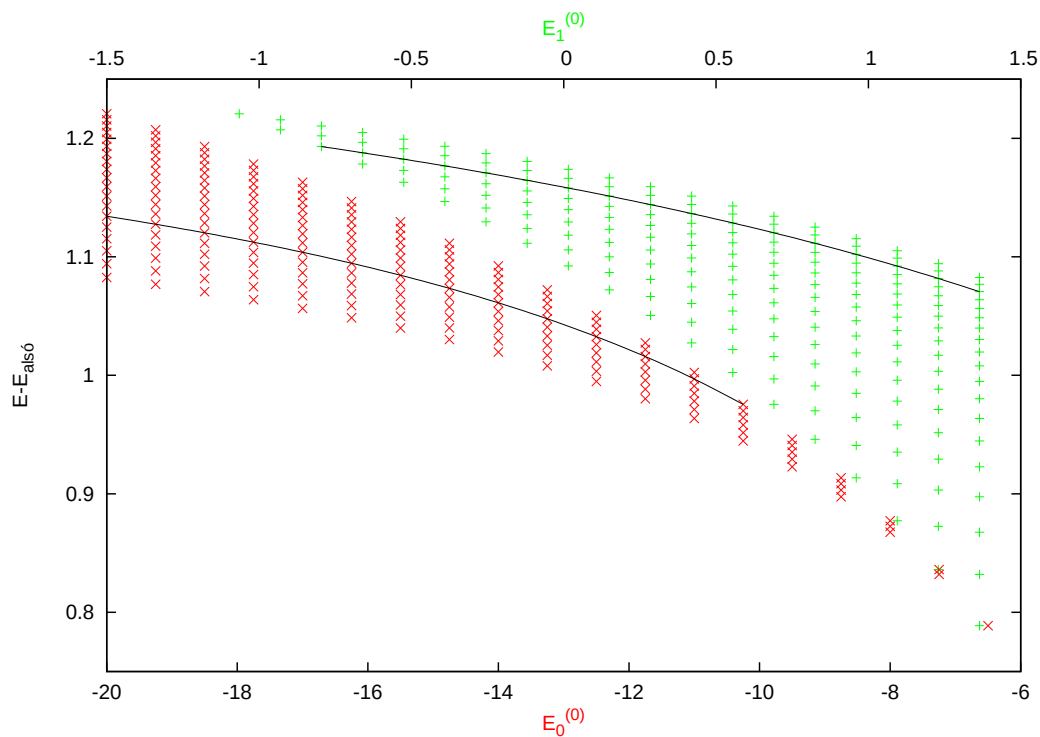
Érdekes azt is megvizsgálni, hogy az egyes $E_i^{(0)}$ értékek hogyan befolyásolják az alsó korlát értékét. Azt találtuk, hogy mindhárom $E_i^{(0)}$ növelésekor az alsó korlát hibája csökken. Ennek bemutatására a 3.4 ábrán az alsó kor-



3.3. ábra. A másodrendű és harmadrendű sajátérték hibája az alsó korlát hibájának függvényében, különböző partíciókban, rögzített $E_2^{(0)}$ mellett.

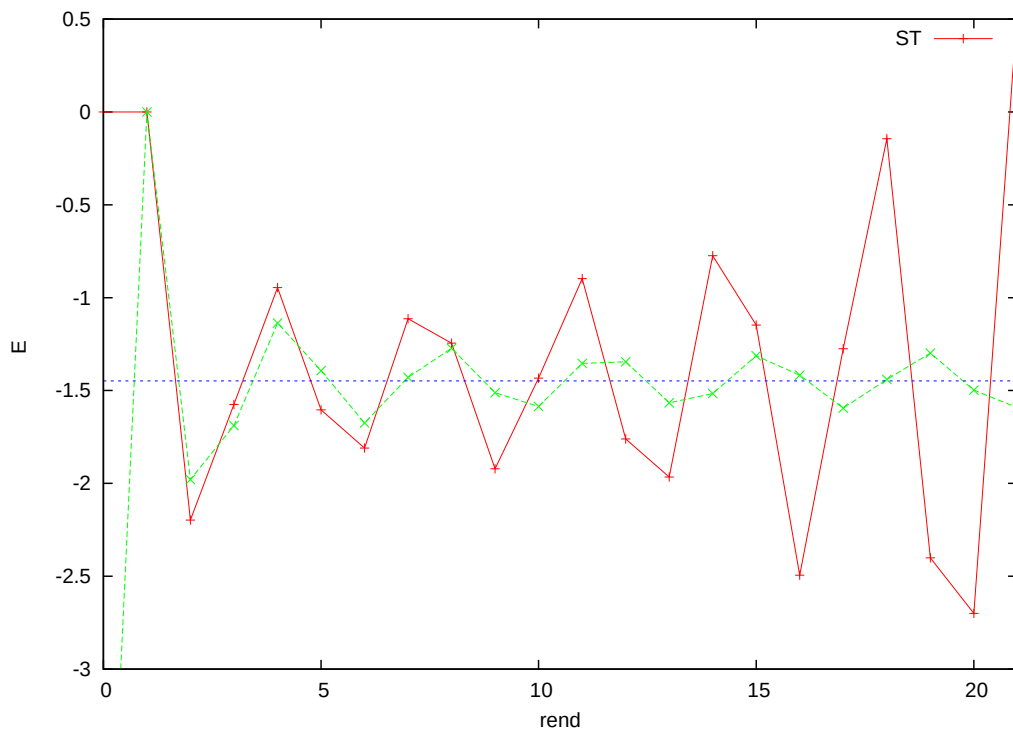
lát hibáját ábrázoltuk $E_0^{(0)}$ és $E_1^{(0)}$ függvényében, rögzített $E_2^{(0)}$ mellett. A behúzott görbék egy rögzített $E_0^{(0)}$ vagy $E_1^{(0)}$ értékhez tartozó pontokat kötik össze. Látható, hogy $E_0^{(0)}$ és $E_1^{(0)}$ növelésekor az alsó korlát javul. Ez alapján a projekcióhoz használt altérben szereplő nulladrendű sajátértékek meghatározhatók, mint a (3.10) intervallumok maximumai.

Ebben a partícióban nem csak a másod- és harmadrendet, hanem a magasabb rendű korrekciókat is kiszámítottuk. Eredményeinket a standard partícióval összehasonlítva a 3.5 ábra mutatja. Ahogy a korábbiakban láttuk $E^{[2]}$ valamivel jobb, $E^{[3]}$ valamivel rosszabb, mint a standard partíció megfelelő rendjei. Kedvező jel, hogy a magasabb rendek határozott javulást mutatnak.



3.4. ábra. Az alsó korlát hibája $E_0^{(0)}$ és $E_1^{(0)}$ függvényében

Mindezek alapján úgy gondoltuk, hogy a módszert érdemes néhány további példán is kipróbálni.

3.5. ábra. A PT -sor részletösszegei

3.2. A H_2 molekula minimális bázison

Ebben a fejezetben a hidrogén molekula minimális bázison felépített mátrixával foglalkozunk. Elektronszerkezet számításakor a molekula stacionárius állapotaihoz tartozó hullámfüggvényeket és az állapotok energiáit keressük. A perturbációs módszerek egyik fontos alkalmazása ezen a területen a Hartree-Fock közelítés javítása. A legkézenfekvőbb partícionálási eljárás erre a célra a Møller-Plesset(MP) partícionálás[13], amely a nulladrendű operátor az egyes elektronokra vonatkozó Fock-operátorok összege. A Fock-operátor egy effektív Hamilton-operátor, melyet a Hartree-Fock közelítés során kapunk. A dolgozatban az i -edik elektron koordinátáira ható Fock-operátort $\hat{f}(i)$ -vel jelöljük, sajátfüggvényei a kanonikus molekulapályák, φ_i -k, sajátértékeit ε_i -vel

jelöljük:

$$\hat{f}(i)\varphi_j(i) = \varepsilon_j\varphi_j(i) \quad (3.11)$$

A Fock-operátor kifejezése[14]:

$$f(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^{occ} \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} (I - \hat{P}_{12}) | \varphi_j(2) \rangle_2, \quad (3.12)$$

ahol a

$$\hat{h}(i) = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.13)$$

operátor írja le az i -edik elektron kinetikus energiáját és a magokkal való kölcsönhatását. Az „occ” rövidítés a betöltött molekulapályák számára utal. Az $\hat{f}(1)$ kifejezésében szereplő tag egy tömör jelölés, a bra-ket alsó indexe arra utal, hogy a 2. elektron koordinátáira való integrálást el kell végezni, miután az $\hat{f}(1)\chi(1)$ szorzatban a P_{12} permutációs operátor által generált változó cserét (az 1. és 2. elektron koordinátájára vonatkozóan) végrehajtottuk.

A MP-partíció szerint a nulladrendű operátor az egyes elektronokra vonatkozó Fock-operátorok összege:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{f}(i). \quad (3.14)$$

A perturbációs operátor:

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} \frac{1}{r_{ik}} - \sum_i \sum_j^{occ} \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{i2}} (I - P_{i2}) | \varphi_j(2) \rangle_2 \quad (3.15)$$

A nulladrendű operátor sajátfüggvényei a kanonikus molekulapályákból épített determinánsok:

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \hat{\mathcal{A}}[\varphi_{i_1}(1)\varphi_{i_2}(2) \cdots \varphi_{i_N}(N)], \quad (3.16)$$

ahol $\hat{\mathcal{A}}$ az antiszimmetrizáló operátort jelöli. A fenti Φ -hez tartozó nulladrendű sajátérték a pályae energiák összege:

$$E^{(0)} = \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_{i_j} \quad (3.17)$$

A nulladrendű operátor (3.16) szerinti sajátfüggvényei abban különböznek egymástól, hogy mely φ_{i_j} molekulapályák szerepelnek a determinánsban. Sajátértékük ennek függvényében, 3.17 szerint változik. Legkisebb energiájú a kanonikus molekulapályákból növekvő energiasorrendben betöltött determináns, ez a HF-determináns.

$$\Psi^{(0)} = \mathcal{A}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) \cdots \varphi_N(N)] \quad (3.18)$$

A perturbációs operátor ismeretében a (2.95) és (2.99) egyenletek alapján meghatározhatók az energiakorrekciók:

$$E_{MP}^{[1]} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_{HF} \quad (3.19)$$

A másodrendű energia:

$$E_{MP}^{[2]} = E_{HF} + \frac{1}{4} \sum_{ab}^{occ} \sum_{rs}^{virt} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (3.20)$$

A fentiekben kihasználtuk a Brillouin-tételt[14], mely szerint $\hat{V}$ mátrixeleme a HF-alapállapot és egy egyszeresen gerjesztett determináns hullámfüggvény között nulla. Szintén nulla a HF-alapállapot és a legalább háromszorosan gerjesztett állapotok közötti mátrixelem, ugyanis $\hat{V}$ kételektron operátor. A „virt” a HF-alapállapotban nem betöltött(virtuális) pályákra utal.

A hidrogén molekula minimális bázison való reprezentálásához két bázisfüggvényt választunk, egy-egy s pályát az egyik illetve a másik atomon centrálva, jelölje ezeket ϕ_1 és ϕ_2 . Ezekből szimmetrikus és antiszimmetrikus kombinációkat képzünk:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= N_1(\phi_1 + \phi_2) \\ \psi_2 &= N_2(\phi_1 - \phi_2), \end{aligned} \quad (3.21)$$

ahol N_1 és N_2 normálófaktorok. Érdeemes megjegyezni, hogy ψ_1 , ψ_2 egyben kanonikus molekulapályák is. Ugyanis ebben az esetben a szimmetria által

meghatározottak, nem kell megoldani a HF -egyenleteket. A két térbeli pályából 4 spinpálya származtatható:

$$\begin{aligned}\chi_1(\mathbf{x}) &= \psi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_2(\mathbf{x}) &= \psi_1(\mathbf{r})\beta(\omega) \\ \chi_3(\mathbf{x}) &= \psi_2(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_4(\mathbf{x}) &= \psi_2(\mathbf{r})\beta(\omega)\end{aligned}\tag{3.22}$$

A fenti egyenletekben ω a spinváltozó, amely két értéket vehet fel. Az alapállapotot leíró determináns hullámfüggvény:

$$|\Psi_0\rangle = \hat{\mathcal{A}}(\chi_1\chi_2)\tag{3.23}$$

A gerjesztett állapotokat jellemző hullámfüggvények:

$$\begin{aligned}|\Psi_1\rangle &= \hat{\mathcal{A}}(\chi_2\chi_3) \\ |\Psi_2\rangle &= \hat{\mathcal{A}}(\chi_1\chi_4) \\ |\Psi_3\rangle &= \hat{\mathcal{A}}(\chi_3\chi_4)\end{aligned}\tag{3.24}$$

Az ezekkel a bázisfüggvényekkel felépített (4×4) -es mátrix blokkdiagonális. A Brillouin-tétel[2, 14] miatt elegendő a H_2 molekula elektronikus Hamilton-operátorának mátrixelemeit a (Ψ_0, Ψ_3) determinánsokkal kiszámítani. A hidrogén molekula Hamilton-operátora atomi egységekben:

$$\hat{H} = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{1}{r_{1A}}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \sum_A \frac{1}{r_{2A}}\right) + \frac{1}{r_{12}} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}\tag{3.25}$$

A fentiek alapján a Hamilton-operátor számunkra érdekes blokkja[14]:

$$H = \begin{pmatrix} 2\langle\psi_1|h|\psi_1\rangle + \langle\psi_1\psi_1|\psi_1\psi_1\rangle & \langle\psi_1\psi_1|\psi_2\psi_2\rangle \\ \langle\psi_2\psi_2|\psi_1\psi_1\rangle & 2\langle\psi_2|h|\psi_2\rangle + \langle\psi_2\psi_2|\psi_2\psi_2\rangle \end{pmatrix}.\tag{3.26}$$

Minimális bázison tehát a Hamilton operátor mátrixreprezentációja rendkívül egyszerű, csupán 2 dimenziós. A MP-másodrend is egyszerűen kifejezhető:

$$E_{MP}^{[2]} = E_{HF} + \frac{\langle\psi_2\psi_2|\psi_1\psi_1\rangle^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}\tag{3.27}$$

Eredményeinket a diagonális-offdiagonális partícióval kapott másodrendű energiával is összehasonlítjuk. Ezt a partíciót Epstein és Nesbet javasolták[15, 16], ezért az EN-jelöléssel fogunk rá hivatkozni.

$$E_{EN}^{[2]} = E_{HF} + \frac{\langle \psi_2 \psi_2 | \psi_1 \psi_1 \rangle^2}{E_{HF} - (2\langle \psi_2 | h | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 \psi_2 | \psi_2 \psi_2 \rangle)} \quad (3.28)$$

Ahogy nő a kötéstávolság és közeledünk a H_2 molekula disszociációjához, úgy mindkét fenti másodrendű energia a mínusz végtelenhez tart. A Čížek-féle alsó korlát felhasználásával szeretnénk olyan partíciót választani, amivel számolt másodrend jobb, mint a MP- vagy EN-másodrend és disszociációhoz közel is használható eredményt ad.

Ahogy korábban, most is biztosítanunk kell, hogy a reakcióoperátor pozitív definit legyen. Egy kétszer kettes mátrixra egzaktul is könnyedén meg lehet adni azokat a határokat, melyeken belül a Čížek-féle alsó korlát használható. A pozitív definitség szükséges és elégséges feltétele a sajátértékek pozitívtsága, ezért t pozitív definitségével ekvivalens a t^{-1} pozitív definit volta.

Jelöljük H elemeit az a, b, c betűkkel és particionáljuk H -t:

$$H = \begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix}$$

$$H^0 = \begin{pmatrix} E_0^{(0)} & 0 \\ 0 & E_1^{(0)} \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

$$V = \begin{pmatrix} a - E_0^{(0)} & b \\ b & c - E_1^{(0)} \end{pmatrix}$$

Feltehető, hogy $a < c$, hiszen a a HF alapállapot energiája.

A (2.84) szerint a t^{-1} mátrix:

$$\begin{aligned} t^{-1} = V^{-1} - T^0 &= \frac{1}{D} \begin{pmatrix} c - E_1^{(0)} & -b \\ -D & a - E_0^{(0)} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a - E_1^{(0)}} \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{D} \begin{pmatrix} c - E_1^{(0)} & b \\ b & a - E_0^{(0)} - \frac{D}{a - E_1^{(0)}} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.30)$$

ahol D jelöli V determinánsát.

Belátható, hogy egy A mátrix pozitív definittségének szükséges és elégséges feltétele, hogy az összes

$$\begin{pmatrix} A_{00} & \cdots & A_{0k} \\ \vdots & \ddots & \\ A_{k0} & \cdots & A_{kk} \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

minormátrixának pozitív legyen a determinánsa[4]. Ezt alkalmazva a t^{-1} mátrixra, a következő egyenlőtlenségeket kapjuk:

$$\begin{aligned} \frac{c - E_1^{(0)}}{D} &\geq 0 \\ \frac{c - E_1^{(0)}}{D} \left(\frac{a - E_0^{(0)}}{D} - \frac{1}{a - E_1^{(0)}} \right) - \frac{b^2}{D^2} &\geq 0 \end{aligned} \quad (3.32)$$

Az első egyenlőtlenség kétféleképpen elégíthető ki:

$$\begin{aligned} (c - E_1^{(0)}) &\geq 0 & \text{vagy} & & (c - E_1^{(0)}) &\leq 0 \\ D &\geq 0 & & & D &\leq 0 \end{aligned} \quad (3.33)$$

Szorozzuk meg a második egyenlőtlenséget D^2 -tel :

$$\begin{aligned} (c - E_1^{(0)})(a - E_0^{(0)}) - \frac{(c - E_1^{(0)})D}{a - E_1^{(0)}} - b^2 &\geq 0 \\ D \left(1 - \frac{c - E_1^{(0)}}{a - E_1^{(0)}} \right) &\geq 0 \end{aligned} \quad (3.34)$$

Ha V determinánsa pozitív, akkor

$$\frac{a - c}{a - E_1^{(0)}} \geq 0. \quad (3.35)$$

Az $a - c \leq 0$ egyenlőtlenségből következik, hogy $a - E_1^{(0)} \leq 0$. $D \leq 0$ esetén az $a - E_1^{(0)} \geq 0$ feltételt kapjuk, de ha $D \leq 0$, akkor $c - E_1^{(0)} \leq 0$ is fennáll, vagyis $E_1^{(0)}$ -ra kapjuk, hogy $c \leq E_1^{(0)} \leq a$, ami ellentmondás. Tehát a (3.32) egyenlőtlenségek a

$$\begin{aligned} a \leq E_1^{(0)} \leq c \\ E_0^{(0)} \leq a - \frac{b^2}{c - E_1^{(0)}} \end{aligned} \quad (3.36)$$

feltételekkel elégíthetők ki. A második egyenlőtlenség a $D > 0$ összefüggésből vezethető le. Az egyenlőtlenségek kijelölte határokon belüli $E_i^{(0)}$ értékekkel a t reakcióoperátor pozitív definit.

A következő kérdés az, hogy a (3.36) intervallumokon belül mely $E_i^{(0)}$ választással lesz maximális az alsó korlát? Mivel a példamátrixunk csak 2-dimenziós, a belső projekció alterét 1-dimenziósnak választjuk. Az alsó korlátot (2.86) alapján számoljuk, az $\mathbf{i}$ vektorkészlet csak a Ψ_0 vektort tartalmazza.

$$E_{\text{alsó}} = E_0^{(0)} + \frac{(a - E_0^{(0)})^2}{a - E_0^{(0)} - \frac{b^2}{a - E_1^{(0)}}} \quad (3.37)$$

Ha kiszámítjuk az alsó korlát $E_0^{(0)}$ és $E_1^{(0)}$ szerinti deriváltját, azt találjuk, hogy mindkét parciális derivált pozitív. Ebből következik, hogy $E_0^{(0)}$ és $E_1^{(0)}$ növelésével az alsó korlát is nő.

A (3.36) egyenlőtlenségek alapján a legjobb nulladrendű alapállapot energiája az $E_0^{(0)} = a - \frac{b^2}{c - E_1^{(0)}}$ görbén van. Azonban ezzel a nulladrendű energiával számolt alsó korlát független $E_1^{(0)}$ -től és éppen az Epstein-Nesbet partícióval számolt másodrendig pontos energiával egyezik meg. Vagyis az alsó korlát formula alapján nem tudjuk megmondani $E_1^{(0)}$ értékét, ezért $E_1^{(0)}$ -t az $[a; c]$ intervallumon belül változtattuk. Az intervallumot m részre osztottuk, az

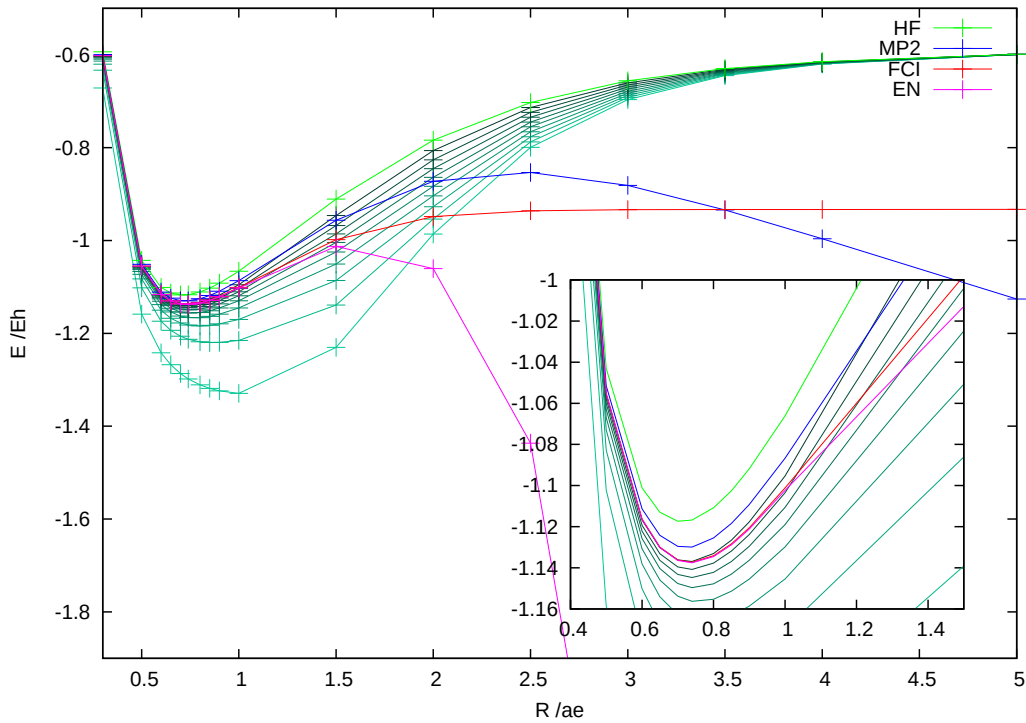
i -edik értékhez tartozó nulladrendű energiák:

$$\begin{aligned} E_1^{(0)}(i) &= a + i \frac{c - a}{m} \\ E_0^{(0)}(i) &= a - \frac{b^2}{c - E_1^{(0)}(i)}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Az így megállapított partíciókkal különböző H-H kötéhossz mellett kiszámítottuk a másodrendig pontos energiát:

$$E^{[2]}(i) = a - \frac{b^2}{E_1^{(0)}(i) - E_0^{(0)}(i)} \quad (3.39)$$

A kapott potenciálgörbéket összehasonlítottuk az Epstein-Nesbet és a MP partícióval-, valamint HF-módszerrel számított potenciálgörbékkel. Az egzakt megoldást a (3.26) mátrix sajátértékeként kaptuk. Az ábrán a sötétedő



3.6. ábra. Potenciálgörbe-sereg a H_2 molekulára

zöld vonalak egyre nagyobb $E_1^{(0)}$ értékekkel számolt partíciókhoz tartoznak.

Látható, hogy néhány partícióval számolt másodrendű energia egyensúlyi kötéstávolság környékén jobb, mint az Epstein-Nesbet, vagy a Møller-Plesset partícióval számolt. Egyensúlytól távoli kötéstávolságok esetén nem kaptunk jó eredményeket. Ugyan sikerült elérnünk, hogy egyensúlytól távolodva az energia ne tartson mínusz végtelenhez, de a potenciálgörbe belesimul a HF-görbébe.

3.3. Az Epstein-Nesbet másodrend alsó korlát tulajdonsága

Az előző fejezetben említettük a vizsgált alsó korlát édekes tulajdonságát. Azt, hogy (2×2) -es mátrix esetén $E_0^{(0)} = a - \frac{b^2}{c-E_0^{(1)}}$ választás mellett az alsó korlát éppen egyenlő az Epstein-Nesbet másodrendű energiával. Az állítás egyszerűen belátható:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{alsó}} - E_{\text{EN}}^{[2]} &= E_0^{(0)} + \frac{(a - E_0^{(0)})^2}{a - E_0^{(0)} - \frac{b^2}{a-E_1^{(0)}}} - a + \frac{b^2}{c-a} = \\
 &= a - \frac{b^2}{c - E_1^{(0)}} + \frac{\left(\frac{b^2}{c-E_1^{(0)}}\right)^2}{\frac{b^2}{c-E_1^{(0)}} - \frac{b^2}{a-E_1^{(0)}}} - a + \frac{b^2}{c-a} = \\
 &= b^2 \left(\frac{1}{c-a} - \frac{1}{c-E_1^{(0)}} \right) + \frac{b^2(a-E_1^{(0)})}{(a-c)(c-E_1^{(0)})} = \\
 &= \frac{b^2(a-E_1^{(0)})}{(c-a)(c-E_1^{(0)})} + \frac{b^2(a-E_1^{(0)})}{(a-c)(c-E_1^{(0)})} = 0
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

Az itt használt $E_0^{(0)}$ épp a pozitív definitiséget biztosító (3.36) intervallum felső határa. Ezért azt mondhatjuk, hogy az $E_{\text{EN}}^{[2]}$ energia alulról becsli a H_2 molekula operátorának minimális bázison felépített mátrixának sajátértékét. Ez a tény összhangban van a tapasztalattal, de tudomásunk szerint még nem mutatta ki senki, hogy a fentiek szerint szükségszerű. A numerikus tapasztalat azt mutatja, hogy az $EN^{[2]}$ energia más rendszerekre alsó korlát, ezért fölmerült a gondolat, hogy hasonló elven nem lehet-e általánosan is megmutatni ezt a tulajdosságot.

Amennyiben a belső projekcióhoz csak egy bázisvektort használunk:

$|i\rangle = (1 \ 0 \ \dots)$ -t és ezt behelyettesítjük a (2.86) egyenletbe, akkor az alsó korlát:

$$E_{\text{alsó}} = E_0^{(0)} + \frac{(H_{00} - E_0^{(0)})^2}{H_{00} - E_0^{(0)} - \sum_{k \neq 0} \frac{H_{0k}^2}{H_{00} - E_k^{(0)}}} \quad (3.41)$$

A (3.41)-ben felső korlátnak a H_{00} várható értéket választjuk és $|\varphi\rangle$ szintén az $(1 \ 0 \ \dots)$ vektor. Az Epstein-Nesbet másodrend ebben a példában:

$$E_{EN}^{[2]} = H_{00} - \sum_{i \neq 0} \frac{H_{0i}^2}{H_{ii} - H_{00}} \quad (3.42)$$

A (2×2) -es példa mintájára válasszuk $E_0^{(0)}$ -t a következőképpen:

$$E_0^{(0)} = H_{00} - \sum_{i \neq 0} \frac{H_{0i}^2}{H_{ii} - E_i^{(0)}}. \quad (3.43)$$

Írjuk föl megint az alsó korlát és $E_{EN}^{[2]}$ különbségét:

$$\begin{aligned} E_{\text{alsó}} - E_{EN}^{[2]} &= \sum_{i \neq 0} H_{0i}^2 \left(\frac{1}{H_{ii} - H_{00}} - \frac{1}{H_{ii} - E_i^{(0)}} \right) + \frac{(\sum_{i \neq 0} \frac{H_{0i}^2}{H_{ii} - E_i^{(0)}})^2}{\sum_{i \neq 0} \frac{H_{0i}^2}{H_{ii} - E_i^{(0)}} - \sum_{i \neq 0} \frac{H_{0i}^2}{H_{00} - E_i^{(0)}}} = \\ &= \sum_{i \neq 0} \frac{H_{0i}^2 (H_{00} - E_i^{(0)})}{(H_{ii} - H_{00})(H_{ii} - E_i^{(0)})} + \frac{(\sum_{i \neq 0} \frac{H_{0i}^2}{H_{ii} - E_i^{(0)}})^2}{\sum_{i \neq 0} \frac{H_{0i}^2 (H_{00} - H_{ii})}{(H_{00} - E_i^{(0)})(H_{ii} - E_i^{(0)})}} \end{aligned} \quad (3.44)$$

Hogy áttekinthetőbb legyen az eredmény, vezessük be az $a_i = \frac{H_{0i}^2}{H_{ii} - E_i^{(0)}}$ jelölést:

$$E_{\text{alsó}} - E_{EN}^{[2]} = \sum_{i \neq 0} a_i \frac{H_{00} - E_i^{(0)}}{H_{ii} - H_{00}} + \frac{(\sum_{i \neq 0} a_i)^2}{\sum_{i \neq 0} a_i \frac{H_{00} - H_{ii}}{H_{00} - E_i^{(0)}}} \quad (3.45)$$

Amennyiben az $E_i^{(0)}$ értékét úgy választjuk, hogy a $H_{ii} - E_i^{(0)}$ különbség kicsi legyen, akkor (3.45) alapján

$$E_{\text{alsó}} \approx E_{EN}^{[2]} \quad (3.46)$$

teljesül. Ez alapján azonban még nem jelenthető ki, hogy $E_{EN}^{[2]}$ mindig alsó korlát. Ehhez meg kell mutatni, hogy a választott $E_i^{(0)}$ értékek mellett érvényes a belső projekciós közelítés, vagyis t pozitív definit.

4. fejezet

Összefoglalás

Dolgozatomban alsó korlát formulák alkalmazhatóságát vizsgáltam a sajátértékprobléma perturbációs számításon alapuló közelítő megoldására.

A dolgozat első felében az alsó korlátokkal foglalkozó irodalmat foglaltam össze. A fejezet tartalmaz egy saját eredményt is: alternatív módon levezettük a Löwdin-féle bracketing-függvényt egy tömörebb alakját.

Alsó korlátot kaphatunk belső projekcióval használatával. Láttuk azonban, hogy közvetlenül a belső projekció sem a Bazley- sem az Aronszajn-alakban nem használható praktikusán a sajátérték becslésére. Első esetben a teljes téren való invertálás miatt, a második esetben pedig a belülről projektált mátrix nehéz sajátértékproblémája miatt. Ezzel szemben a Löwdin-féle bracketing függvényt belső projekcióval alulról becsülve hasznos képletet kaptunk, ezt Čížek-féle alsó korlátnak neveztük.

Dolgozatom második felében a Čížek-féle alsó korlátot alkalmaztam partíció kiválasztására. Az alsó korlátot maximáló partícióval számolt másod- és harmadrendig pontos energiát összehasonlítottuk elterjedten használt partíciókkal számolt energiákkal. Mátrixpélda esetén sikerült a bevett diagonális-offdiagonális partíciónál jobbat találnunk. A H_2 molekulára az alsó korlátot

maximáló partíciókkal számolt másodrendig pontos energia csak egyensúlyi kötéstávolsághoz közel bizonyult jónak, sikerült az úgynevezett Møller-Plesset partíciónál jobbat találnunk. Disszociációhoz tartva viszont a számított másodrendű energia a Hartree-Fock energiát közelíti.

Végül egy érdekes megfigyeléssel zártam a dolgozat alkalmazásokról szóló részét. Azt láttuk, hogy speciális nulladrendű alapállapotú energia választás mellett az alsó korlát éppen egyenlő az Epstein-Nesbet partíció másodrendig pontos energiájával.

Irodalomjegyzék

- [1] Török F. és Kapuy E. *Atomok és molekulák kvantumelmélete*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.
- [2] Mayer I. *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*. Kluwer, New York, 2003.
- [3] P.-O Löwdin. *Phys. Rev.*, 139:A357–A372, 1965.
- [4] R. Bellman. *Introduction to Matrix Analysis*. McGraw-Hill Book Company, New York, Toronto, London, 1960.
- [5] Norman W. Bazley. *Phys. Rev.*, 120:144–149, 1960.
- [6] Norman W. Bazley and David W. Fox. *Phys. Rev.*, 124:483–492, 1961.
- [7] Norman W. Bazley and David W. Fox. *Phys. Rev.*, 148:90–92, 1966.
- [8] P.-O Löwdin. *Int. J. Quantum Chem.*, S4:231–237, 1971.
- [9] Rózsa P. *Lineáris algebra és alkalmazásai*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1991.
- [10] P.-O Löwdin. *J. Math. Phys.*, 3:969, 1962.
- [11] J. Čížek és E.R. Vrscaj. *Int. J. Quantum Chem.*, 28:665–686, 1985.
- [12] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1962.

- [13] C. Møller and M. S. Plesset. *Phys. Rev.*, 46:618–622, 1934.
- [14] Attila Szabó and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, INC., Mineola, New York, 2003.
- [15] P. S. Epstein. *Phys. Rev.*, 28:695–710, 1926.
- [16] R. K. Nesbet. *P. Roy. Soc. Lond. A Mat.*, 230:312, 1955.