

Löwdin-féle partíciós módszer

(1)

Vizsgáljuk a $\{\varphi_j\}$ ortonormált bázisfüggvények m -dimenziós lineáris térben felírt

$$\underline{H} \underline{c} = E \underline{c} \quad (1)$$

szekuláris egyenletet. Itt \underline{H} egy $m \times m$ -es hermitikus mátrix és \underline{c} egy m -dimenziós vektor.

A Löwdin-féle partíciós módszer lehetővé teszi, hogy – legalábbis formálisan – lecsökkentsük az (1) szekuláris egyenlet méretét. Ez ridekes lehet konceptuális szempontból, s a kapott eredmények közös kiindulási pontként szolgálhatnak a különböző perturbációs módszerek tárgyalásához.

Válasszunk ki valamelyes megfigyelés alapján n függvényt ($n < m$, sőt általában $n \ll m$), s ezek alterét tekintjük a probléma "modell-térének". A fennmaradó $m-n$ függvényt nevezzük – modjék – "külsőnek".

A \underline{H} mátrixot és a \underline{c} vektort a fentieknek megfelelően blokkokra bontjuk; az 1-es index a "modell-térre", a 2-es a külső függvények térre vonatkozik:

$$\begin{pmatrix} \underline{H}_{11} & \underline{H}_{12} \\ \underline{H}_{21} & \underline{H}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{c}_1 \\ \underline{c}_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \underline{c}_1 \\ \underline{c}_2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Ulvél at eredeti \underline{H} hermitikus, épít (2)
 \underline{H}_{11} és \underline{H}_{22} is hermitikusak, míg az $n \times (m-n)$ -es
 ill $(m-n) \times n$ -es \underline{H}_{12} és \underline{H}_{21} téglalap-mátrixok
 egymás adjungáltjai:

$$\underline{H}_{21} = \underline{H}_{12}^\dagger \quad (3)$$

A (2) blokkjaira is érvényesek a mátrix-
 normák szabályai:

$$\begin{aligned} \underline{H}_{11} \underline{c}_1 + \underline{H}_{12} \underline{c}_2 &= E \underline{c}_1 \\ \underline{H}_{21} \underline{c}_1 + \underline{H}_{22} \underline{c}_2 &= E \underline{c}_2 \end{aligned} \quad (4)$$

Ha a \underline{H} mátrix nem blokkdiagonális
 ($\underline{H}_{12} \neq \underline{0}$), akkor sem \underline{c}_1 , sem \underline{c}_2 nem lehet
 0 vektor. (Ha viszont \underline{H} blokkdiagonális, akkor
 a probléma két egymástól független sajáté-
 lés-egyenletre esik szét.)

A (4) második egyenletét átrendezzük:

$$(\underline{H}_{22} - E) \underline{c}_2 = -\underline{H}_{21} \underline{c}_1$$

azaz

$$\underline{c}_2 = -(\underline{H}_{22} - E)^{-1} \underline{H}_{21} \underline{c}_1 \quad (5)$$

[Szigorúan véve $(\underline{H}_{22} - E)^{-1}$ helyett valóban
 $(\underline{H}_{22} - E \underline{1})^{-1}$ -et kellene írni; ettől eltekintve,
 kivéve, amikor $(\underline{H}_{22} - E)^{-1}$ mátrix-jellel explicit
 megjelölésű.]

Behelyettesítjük (5)-öt (4) első egyenletébe: (3)

$$\underline{H}_{11} \underline{c}_1 - \underline{H}_{12} (\underline{H}_{22} - E)^{-1} \underline{H}_{21} \underline{c}_1 = E \underline{c}_1,$$

azaz

$$[\underline{H}_{11} - \underline{H}_{12} (\underline{H}_{22} - E)^{-1} \underline{H}_{21}] \underline{c}_1 = E \underline{c}_1, \quad (6)$$

A (6) egyenlet az $n \times n$ -es

$$\underline{H}_{\text{eff}} = \underline{H}_{\text{eff}}(E) = \underline{H}_{11} - \underline{H}_{12} (\underline{H}_{22} - E)^{-1} \underline{H}_{21} \quad (7)$$

hermitikus effektív Hamilton-mátrix sajátérték-egyenlete.

Hangsúlyozni kell, hogy (7) teljesen ekvivalens az eredeti (1) $m \times m$ -es sajátérték-egyenlettel, mindazon megoldások esetén, amelyekre $\underline{c}_1 \neq 0$, vagyis ha az eredeti \underline{H} nem blokk-diagonális (és az $(m-n) \times (m-n)$ -es $\underline{H}_{22} - E \underline{1}$ mátrix nem szinguláris).

A (6) egyenlet nem igazi sajátérték-egyenlet, mert $\underline{H}_{\text{eff}}$ függ a keresett E sajátértéktől. Ez a függés a $(\underline{H}_{22} - E)^{-1}$ inverz mátrixon keresztül lép fel, amelynek dimenziója nagy – az "hözza be" a "kiülés" téi hatásait a "modell-terben" felint problémába. (És ezt az inverz mátrixot – legalábbis elöben – mint E polynoms függvényét kell tudni előállítani!)

H_{eff} egy $n \times n$ -es mátrix, ezért – minden E értékre, amelyre a $H_{22} - E \mathbb{1}$ mátrix nem szinguláris – n sajátértéke és sajátvektora van. Nyilvánvalóan (6) olyan megoldásainak van csak értelme, amelyekre a sajátérték^{érték}-egyenlet megoldása során kapott sajátérték egyenlő az E értékkel, amelyet a $H_{\text{eff}}(E)$ mátrix megkonstruálásánál alkalmaztunk. Hangsúlyozni kell azonban, hogy különböző E értékeket behelyettesítve a (6) pseudo-sajátérték-egyenletbe, – legalábbis előben – az (1) sajátérték-egyenlet valamilyeni megoldása megkapható.

A "modellre" megválasztásától és a $(H_{22} - E)^{-1}$ inverz mátrixára használt kifejtés (vagy közelítés) megválasztásától függően a legkisebb perturbációs módok megkaphatók ebből, megközelítésből kiindulva.

Vizsgáljuk a leggyakoribb példát. Legyen $n=1$, azaz a modellre egydimenziós. Ekkor feltehetjük, hogy $c_1=1$ – ez megfelel a "közbülső normális" alkalmazásának. Ekkor kapjuk (6)-ból

$$E = H_{11} - \sum_{\substack{j,k \\ (j,k \neq 1)}} H_{1j} [(H_{22} - E \mathbb{1})^{-1}]_{jk} H_{k1} \quad (8)$$

Approximáljuk a (8)-ban szereplő inverzet a leggyakoribb módon: H_{22} -ből csak a diagonális részt tartjuk meg, E -t pedig H_{11} -gyel közelítjük.

(H_{11} a Hamilton-operátornak a modell-térben első (5) diagonális mátrixelem, azaz az energia várható értéke a modellterületi ψ_1 függvényre nézve.)
Ekkor az invert is diagonális lesz.

$$[(H_{22} - E_1)^{-1}]_{jk} \approx (H_{jj} - H_{11})^{-1} \delta_{jk}$$

és így kapjuk

$$E \approx H_{11} - \sum_{\substack{j,k \\ (j,k \neq 1)}} \frac{H_{1j} \delta_{jk} H_{k1}}{H_{jj} - H_{11}} = H_{11} - \sum_{\substack{j \\ (j \neq 1)}} \frac{|H_{1j}|^2}{H_{jj} - H_{11}}$$

- ami nem egyéb, mint a jól ismert második rendű Rayleigh-Schrödinger energiaképlet, ami az azt jelenti, ha a perturbálatlan probléma a H mátrix diagonális része (vagyis. Protein-Meshet part'ció).

Eredetesen kifejezések kaphatók az invert mátrixokra vonatkozó körülírtak alapján, ahol felhasználták az is. Itt az azonosítást.

$$(A+B)^{-1} = [A(1 + A^{-1}B)]^{-1} = (1 + A^{-1}B)^{-1} A^{-1} =$$

$$= [1 - A^{-1}B + (A^{-1}B)^2 + \dots] A^{-1} =$$

$$= A^{-1} - A^{-1}BA^{-1} + A^{-1}BA^{-1}BA^{-1} - \dots$$