

Variációs-perturbációs módszer: a Hylleraas-funkcionál ①

Az energia kifejtése a λ perturbációs paraméter szerint:

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots$$

A variációs elv szerint $E = \min$, ami csak úgy teljesülhet λ értékétől függetlenül, ha minden E_i minimális. E_0, E_1 esetén nincs szabad paraméter, viszont E_2 az elsőrendű hullámfüggvényről függ. Tehát ez a valódi elsőrendű hullámfüggvény, amihez minimális másodrendű energia-komponens tartozik.

Vizsgáljuk a $\Psi_0 + \lambda \chi$ hullámfüggvényt, ahol Ψ_0 eleget tesz a $\hat{H}^0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$ nulladrendű egyenletnek. (\hat{H}^0 hermitikus, tehát E_0 valós – most egyelőre nem kell felténni.)
Fejtsük sorba az energia várható értékét a másodrendű tagokkal betartolva

$$E = \frac{\langle \Psi_0 + \lambda \chi | \hat{H}^0 + \lambda \hat{V} | \Psi_0 + \lambda \chi \rangle}{\langle \Psi_0 + \lambda \chi | \Psi_0 + \lambda \chi \rangle} =$$

$$= \left\{ \langle \Psi_0 | \hat{H}^0 | \Psi_0 \rangle + \lambda \langle \chi | \hat{H}^0 | \Psi_0 \rangle + \lambda \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle + \lambda^2 \langle \chi | \hat{V} | \Psi_0 \rangle + \right. \\ \left. + \lambda \langle \Psi_0 | \hat{H}^0 | \chi \rangle + \lambda^2 \langle \chi | \hat{H}^0 | \chi \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_0 | \hat{V} | \chi \rangle + O(\lambda^3) \right\} \otimes$$

$$\otimes \left\{ \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle + \lambda \langle \chi | \Psi_0 \rangle + \lambda \langle \Psi_0 | \chi \rangle + \lambda^2 \langle \chi | \chi \rangle \right\}^{-1} =$$

$$= \{ E_0 \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle + \lambda E_0 \langle \chi | \psi_0 \rangle + \lambda \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle + \lambda E_0 \langle \psi_0 | \chi \rangle + \\ + \lambda^2 \langle \chi | \hat{V} | \psi_0 \rangle + \lambda^2 \langle \psi_0 | \hat{V} | \chi \rangle + \lambda^2 \langle \chi | \hat{H}^0 | \chi \rangle \} \quad (*)$$

$$(*) \left\{ \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \left(1 + \lambda \frac{\langle \chi | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \chi \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} + \lambda^2 \frac{\langle \chi | \chi \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \right) \right\}^{-1} =$$

$$\left(\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - \dots \right)$$

$$= \frac{1}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \left\{ E_0 \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle + \lambda E_0 (\langle \chi | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \chi \rangle) + \lambda \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle + \right. \\ \left. + \lambda^2 (\langle \chi | \hat{V} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \chi \rangle) + \lambda^2 \langle \chi | \hat{H}^0 | \chi \rangle \right\} \quad (*)$$

$$(*) \left(1 - \lambda \frac{\langle \chi | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \chi \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} + \lambda^2 \frac{(\langle \chi | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \chi \rangle)^2}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle^2} - \lambda^3 \frac{\langle \chi | \chi \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} + \dots \right) =$$

$$= \frac{1}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \left\{ E_0 \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle + \lambda E_0 (\langle \chi | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \chi \rangle) + \lambda \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle + \right. \\ \left. + \lambda^2 (\langle \chi | \hat{V} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \chi \rangle) + \lambda^2 \langle \chi | \hat{H}^0 | \chi \rangle - \right.$$

$$- \lambda \frac{E_0 \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle (\langle \chi | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \chi \rangle)}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} - \lambda^2 \frac{E_0 (\langle \chi | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \chi \rangle)^2}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} -$$

$$- \lambda^3 \frac{\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle (\langle \chi | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \chi \rangle)}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} +$$

$$\left(E_1 \frac{\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \right)$$

$$+ \lambda^2 \frac{E_0 \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle (\langle \chi | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \chi \rangle)^2}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle^2} - \lambda^2 E_0 \langle \chi | \chi \rangle \} =$$

$$= E_0 + \lambda \underbrace{\frac{\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}}_{E_1} + \frac{\lambda^2}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \left[\langle \chi | \hat{V} - E_1 | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} - E_1 | \chi \rangle + \right. \\ \left. + \langle \chi | \hat{H}^0 - E^0 | \chi \rangle \right]$$

Tehát

(3)

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2; \text{ normálva } \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$$

$$E_2 = \langle \chi | \hat{V} - E_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V} - E_1 | \chi \rangle + \langle \chi | \hat{H}^0 - E_0 | \chi \rangle$$

Hyllerases funkcionál

$$\text{és } E_2 = \min(E_2)$$

Minimum feltétele $\delta E_2 = 0$.

$$\langle \delta \chi | \hat{V} - E_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \delta \chi | \hat{H} - E_0 | \chi \rangle + \text{c.c.} = 0$$

Ha $\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$; $\langle \chi | \Psi_0 \rangle = 0$ ("közvetlen normálva", és χ -t a perturbálatlan \hat{H}^0 sajátvektorai $\{\Psi_i^0; i \neq 0; \langle \Psi_i^0 | \Psi_j^0 \rangle = \delta_{ij}; \langle \Psi_i^0 | \Psi_0^0 \rangle = 0\}$ szerint fejthetjük ki, akkor

$$\delta \chi = \sum_j c_j \Psi_j^0 \quad j=1,2,\dots; \quad c_j \rightarrow 0 \text{ variációs paraméter}$$

Kapjuk (c_j -gal egyenlő nívó)

$$\langle \Psi_j^0 | \hat{V} - E_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_j^0 | \hat{H} - E_0 | \sum_{i=1} c_i \Psi_i^0 \rangle = 0$$

$$\left(\langle \Psi_j^0 | \Psi_0 \rangle = 0; \hat{H}^0 \Psi_i^0 = E_i^0 \Psi_i^0; \langle \Psi_j^0 | \Psi_i^0 \rangle = \delta_{ji} \right)$$

$$V_{j0} + (E_j^0 - E_0) c_j = 0$$

$$c_j = - \frac{V_{j0}}{E_j^0 - E_0}$$

Tehát:

$$\chi = \sum_{j=1} \frac{-V_{j0}}{E_j^0 - E_0} \Psi_j^0$$

azaz ismert PT
eredmény (az
elsőrendű korrekciót
egyszerűen)

(4)

A másodrendű energia:

Behelyettesítjük a korábbi nullánfüggvény
 \mathcal{F}_2 -be:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_2 = & \left\langle \sum_{j=1} \frac{-V_{j0}}{E_j^0 - E_0} \Psi_j^0 \middle| \hat{V} - E_1 \middle| \Psi_0 \right\rangle + \\ & + \left\langle \Psi_0 \middle| \hat{V} - E_1 \middle| \sum_{j=1} \frac{-V_{j0}}{E_j^0 - E_0} \Psi_j^0 \right\rangle + \\ & + \left\langle \sum_{i=1} \frac{-V_{i0}}{E_i^0 - E_0} \Psi_i^0 \middle| \hat{H}^0 - E_0 \middle| \sum_{j=1} \frac{-V_{j0}}{E_j^0 - E_0} \Psi_j^0 \right\rangle\end{aligned}$$

Kihagyjuk, hogy $V_{j0}^* = V_{0j}$; $\langle \Psi_j^0 | \Psi_0 \rangle = 0$;
 $(\hat{H}^0 - E_0) |\Psi_j^0\rangle = (E_j^0 - E_0) \Psi_j^0$ - a jelölési konvenció miatt

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_2 = & -2 \sum_{j=1} \frac{|V_{j0}|^2}{E_j^0 - E_0} + \sum_{i,j} \frac{V_{0i} V_{j0}}{E_i^0 - E_0} \underbrace{\langle \Psi_i^0 | \Psi_j^0 \rangle}_{\delta_{ij}} = \\ = & - \sum_{j=1} \frac{|V_{j0}|^2}{E_j^0 - E_0} \quad \text{az ismert másodrendű} \\ & \text{PT energiaképlet.}\end{aligned}$$

Ha nem tudjuk a standard PT-t használni
(pl. nem ismerjük \hat{H}^0 ismeri sajátvektoraát),
akkor a függvényt lehet a legjobb kö-
zelítő elsőrendű nullánfüggvények felír-
sával, amelyik a legalsórendű \mathcal{F}_2 értéket
adja.