

# Расчеты энергии взаимодействия орбиталей

6 сентября 2020 г.

## 1 Поправки первого и второго порядков в общем случае

Рассмотрим задачу о нахождении собственного значения оператора:

$$\mathbf{H}_0 |k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)} |k^{(0)}\rangle. \quad (1)$$

Назовем  $\mathbf{H}_0$  невозмущенным оператором и будем считать, что нам уже известны его собственные функции  $|k^{(0)}\rangle$  и собственные значения  $E_k^{(0)}$ .

Допустим, что нам требуется решить другую задачу о собственных значениях для оператора  $\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$ . Для этого рассмотрим однопараметрическое множество операторов:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{V}. \quad (2)$$

Тогда в приближении первого порядка теории возмущений поправка к собственному значению  $E_n^{(0)}$  оператора  $\mathbf{H}_0$  будет равна:

$$E_n^{(1)} = \lambda \langle n^{(0)} | \mathbf{V} | n^{(0)} \rangle, \quad (3)$$

где  $|n^{(0)}\rangle$  - собственная функция оператора  $\mathbf{H}_0$ , соответствующая собственному значению  $E_n^{(0)}$ .

Аналогично, в приближении второго порядка:

$$E_n^{(2)} = \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k^{(0)} | \mathbf{V} | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (4)$$

где суммирование идет по всем собственным функциям  $|k^{(0)}\rangle$  оператора  $\mathbf{H}_0$ , за исключением  $|n^{(0)}\rangle$ .

В итоге, собственное значение оператора  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{V}$  можно приблизительно записать через поправки первого и второго порядков:

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \lambda \langle n^{(0)} | \mathbf{V} | n^{(0)} \rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k^{(0)} | \mathbf{V} | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (5)$$

И теперь, приняв  $\lambda = 1$ , можно увидеть, что собственное значение оператора  $\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$  должно отличаться от собственного значения оператора  $\mathbf{H}_0$  на сумму поправок первого и второго порядков теории возмущений.

## 2 Теория возмущений для расчета энергии взаимодействия орбиталей

Рассмотрим модельную систему, в которой есть пара электронов и две базисные функции  $\alpha$  и  $\alpha^*$ , такие что  $F_{12} = F_{21} \neq 0$ . Очевидно, что две такие функции не являются собственными для оператора Фока, другими словами, не являются молекулярными орбиталями (МО). Следовательно, говоря на языке химиков, должна происходить делокализация пары электронов с одной орбитали на другую, что приводит к понижению энергии одной из орбиталей и повышению энергии другой:

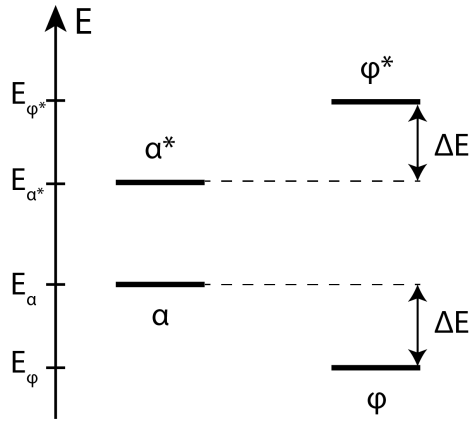


Рис. 1: Энергетическая диаграмма для орбиталей из двух базисных наборов:  $(\alpha, \alpha^*)$  и  $(\phi, \phi^*)$ .

Будем считать, что нам дана матрица Фока в базисе орбиталей  $\alpha$  и  $\alpha^*$ :

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} E_\alpha & F_{12} \\ F_{12} & E_{\alpha^*} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где  $E_\alpha$  и  $E_{\alpha^*}$  - энергии орбиталей.

А в базисе молекулярных орбиталей  $\phi$  и  $\phi^*$  матрица Фока должна быть диагональной:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} E_\phi & 0 \\ 0 & E_{\phi^*} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где  $E_\phi$  и  $E_{\phi^*}$  - энергии МО.

Задача, которую решают теорией возмущений, заключается в нахождении энергии взаимодействия орбиталей  $\alpha$  и  $\alpha^*$ , то есть разности энергий занятых орбиталей до и после взаимодействия:

$$\Delta E = |E_\phi - E_\alpha| \quad (8)$$

Для применения теории возмущений будем считать, что в нулевом приближении орбитали  $\alpha$  и  $\alpha^*$  не взаимодействуют, то есть невозмущенная матрица Фока в базисе  $\alpha$  и  $\alpha^*$  имеет вид:

$$\mathbf{F}_0 = \begin{pmatrix} E_\alpha & 0 \\ 0 & E_{\alpha^*} \end{pmatrix}, \quad (9)$$

Тогда вид матрицы оператора возмущения  $\mathbf{V}$  можно получить вычитанием невозмущенной матрицы  $\mathbf{F}_0$  из невозмущенной  $\mathbf{F}$ :

$$\mathbf{V} = \mathbf{F} - \mathbf{F}_0 = \begin{pmatrix} E_\alpha & F_{12} \\ F_{12} & E_{\alpha^*} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} E_\alpha & 0 \\ 0 & E_{\alpha^*} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & F_{12} \\ F_{12} & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

## 2.1 Поправка первого порядка

Пользуясь формулами с п.1 получаем, что

$$E_\alpha^{(1)} = \langle \alpha | \mathbf{V} | \alpha \rangle. \quad (11)$$

И далее записываем  $\alpha$  и  $\mathbf{V}$  в базисе орбиталей  $\alpha$  и  $\alpha^*$ :

$$\langle \alpha | \mathbf{V} | \alpha \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & F_{12} \\ F_{12} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \quad (12)$$

Получается, что поправка первого порядка равна нулю, потому что диагональные элементы матрицы возмущения нулевые.

## 2.2 Поправка второго порядка

Пользуясь формулами с п.1 получаем, что

$$E_\alpha^{(2)} = \frac{|\langle \alpha^* | \mathbf{V} | \alpha \rangle|^2}{E_\alpha - E_{\alpha^*}}. \quad (13)$$

Распишем чему равен  $\langle \alpha^* | \mathbf{V} | \alpha \rangle$  в базисе  $\alpha$  и  $\alpha^*$ :

$$\langle \alpha^* | \mathbf{V} | \alpha \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & F_{12} \\ F_{12} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = F_{12}. \quad (14)$$

В итоге получаем приближенную формулу для энергии, на которую понижается  $E_\alpha$  при взаимодействии с  $\alpha^*$ :

$$\Delta E = E_\phi - E_\alpha \approx \frac{|\langle \alpha^* | \mathbf{V} | \alpha \rangle|^2}{E_\alpha - E_{\alpha^*}} = -\frac{F_{12}^2}{E_{\alpha^*} - E_\alpha}. \quad (15)$$

Умножением этой энергии на занятость орбитали приходим к привычной формуле энергии взаимодействия NBO:

$$E(2) = -n_\alpha \frac{F_{ij}^2}{E_{\alpha^*} - E_\alpha}. \quad (16)$$

### 3 Другой способ расчета энергии взаимодействия орбиталей

Здесь будет рассмотрен более простой способ нахождения энергии взаимодействия орбиталей на примере системы из п.2. Считаем, что нам дана матрица Фока в базисе орбиталей  $\alpha$  и  $\alpha^*$ :

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} E_\alpha & F_{12} \\ F_{12} & E_{\alpha^*} \end{pmatrix}, \quad (17)$$

где  $E_\alpha$  и  $E_{\alpha^*}$  - энергии орбиталей.

Чтобы найти энергию взаимодействия между  $\alpha$  и  $\alpha^*$  нужно вывести формулу для собственных значений оператора  $\mathbf{F}$ . Прделав символьный расчет, получаем, что найдется некоторый базис, в котором матрица нашего оператора Фока будет иметь приведенный ниже диагональный вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} = \begin{pmatrix} E_\alpha & F_{12} \\ F_{12} & E_{\alpha^*} \end{pmatrix} &\xrightarrow{\text{For some } \mathbf{T}} \mathbf{F}' = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{F} \mathbf{T} = \begin{pmatrix} E_\phi & 0 \\ 0 & E_{\phi^*} \end{pmatrix}, \\ E_\phi &= \frac{1}{2} \cdot \left( E_\alpha + E_{\alpha^*} - \sqrt{4F_{12}^2 + (E_{\alpha^*} - E_\alpha)^2} \right) \\ E_{\phi^*} &= \frac{1}{2} \cdot \left( E_\alpha + E_{\alpha^*} + \sqrt{4F_{12}^2 + (E_{\alpha^*} - E_\alpha)^2} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

где  $E_\phi$  и  $E_{\phi^*}$  - энергии МО, получившихся при взаимодействии между  $\alpha$  и  $\alpha^*$ .

Посмотрим на некоторые свойства полученных формул.

#### 3.1 Связь с теорией возмущений

Оказалось, что из (18) можно вывести формулу второго порядка теории возмущений (15). Для этого можно использовать следующую эквивалентность:

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x + O(x^2). \quad (19)$$

Ниже приведен полный вывод для занятой орбитали. Дополнительно принимаем, что  $E_\alpha \leq E_{\alpha^*}$ .

$$E_\phi = \frac{1}{2} \cdot \left( E_\alpha + E_{\alpha^*} - \sqrt{4F_{12}^2 + (E_{\alpha^*} - E_\alpha)^2} \right) = \quad (20)$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \left( E_\alpha + E_{\alpha^*} - (E_{\alpha^*} - E_\alpha) \sqrt{1 + \frac{4F_{12}^2}{(E_{\alpha^*} - E_\alpha)^2}} \right) = \quad (21)$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \left( E_\alpha + E_{\alpha^*} - (E_{\alpha^*} - E_\alpha) \left( 1 + \frac{2F_{12}^2}{(E_{\alpha^*} - E_\alpha)^2} + O\left(\frac{F_{12}^4}{(E_{\alpha^*} - E_\alpha)^4}\right) \right) \right) = \quad (22)$$

$$= E_\alpha - \frac{F_{12}^2}{E_{\alpha^*} - E_\alpha} + O\left(\frac{F_{12}^4}{(E_{\alpha^*} - E_\alpha)^3}\right) \quad (23)$$

Получается, что при достаточно малых  $F_{ij}$  и достаточно больших  $\Delta E$  расчеты по второму порядку теории возмущений дают такие же результаты, как и по формулам (18). И наоборот, при увеличении  $F_{ij}$  или уменьшении  $\Delta E$  различие между энергиями взаимодействий получаемыми по формулам (15) и (18) растет, как  $O(F_{ij}^4)$  и  $O(\Delta E^{-3})$ .

### 3.2 Другое приближение

По сути, преобразования (20)–(23) были сделаны в приближении  $F_{12} \ll E_{\alpha^*} - E_\alpha$ . Оказывается, что симметричность исходных формул (18) позволяет по аналогии вывести энергии взаимодействия орбиталей в приближении  $F_{12} \gg E_{\alpha^*} - E_\alpha$ .

$$E_\phi = \frac{1}{2} \cdot \left( E_\alpha + E_{\alpha^*} - \sqrt{4F_{12}^2 + (E_{\alpha^*} - E_\alpha)^2} \right) = \quad (24)$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \left( E_\alpha + E_{\alpha^*} - 2F_{12} \sqrt{1 + \frac{(E_{\alpha^*} - E_\alpha)^2}{4F_{12}^2}} \right) = \quad (25)$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \left( E_\alpha + E_{\alpha^*} - 2F_{12} \left( 1 + \frac{(E_{\alpha^*} - E_\alpha)^2}{8F_{12}^2} + O\left(\frac{(E_{\alpha^*} - E_\alpha)^4}{F_{12}^4}\right) \right) \right) = \quad (26)$$

$$= \frac{E_\alpha + E_{\alpha^*}}{2} - \left( F_{12} + \frac{(E_{\alpha^*} - E_\alpha)^2}{8F_{12}} \right) + O\left(\frac{(E_{\alpha^*} - E_\alpha)^4}{F_{12}^3}\right) \quad (27)$$

Резюмируя два рассмотренных случая:

1)  $F_{12} \ll E_{\alpha^*} - E_\alpha$ . В первом приближении орбитали не взаимодействуют (точно верно при  $F_{12} = 0$ ):

$$\begin{aligned} E_\phi &= E_\alpha \\ E_{\phi^*} &= E_{\alpha^*} \end{aligned} \quad (28)$$

Во втором приближении (см. (20)–(23)) энергия взаимодействия соответствует теории возмущений второго порядка:

$$\begin{aligned} E_\phi &= E_\alpha - \frac{F_{12}^2}{E_{\alpha^*} - E_\alpha} \\ E_{\phi^*} &= E_{\alpha^*} + \frac{F_{12}^2}{E_{\alpha^*} - E_\alpha} \end{aligned} \quad (29)$$

2)  $F_{12} \gg E_{\alpha^*} - E_\alpha$ . Первое приближение соответствует взаимодействию двух вырожденных по энергии орбиталей, в таком случае энергия взаимодействия составляет  $F_{12}$ :

$$\begin{aligned} E_\alpha &= E_{\alpha^*} \\ E_{\phi, \phi^*} &= E_\alpha \pm F_{12} \end{aligned} \quad (30)$$

Второе приближение (см. (24)–(27)) дает зависимость энергии взаимодействия от разности  $E_{\alpha^*} - E_\alpha$ , при её малых значениях. Из (27) можно вывести:

$$\begin{aligned} E_\phi &= E_\alpha - \left( F_{12} - \frac{E_{\alpha^*} - E_\alpha}{2} \left( 1 - \frac{E_{\alpha^*} - E_\alpha}{4F_{12}} \right) \right) \\ E_{\phi^*} &= E_{\alpha^*} + \left( F_{12} - \frac{E_{\alpha^*} - E_\alpha}{2} \left( 1 - \frac{E_{\alpha^*} - E_\alpha}{4F_{12}} \right) \right) \end{aligned} \quad (31)$$

Химическая логика, что энергия взаимодействия должна уменьшаться при увеличении  $E_{\alpha^*} - E_\alpha$  подтверждается выражением (31), если учесть, что  $F_{12} \gg E_{\alpha^*} - E_\alpha \Rightarrow \frac{E_{\alpha^*} - E_\alpha}{4F_{12}} \ll 1$  и принять  $E_{\alpha^*} - E_\alpha > 0$ .

### 3.3 Физический смысл $F_{ij}$

В итоге из (31) стало понятно, что физический смысл  $F_{ij}$  проявляется при анализе случая  $F_{12} \gg E_{\alpha^*} - E_\alpha$  и его можно сформулировать в двух вариантах:

1. Недиагональный элемент матрицы Фока - это энергия, с которой взаимодействовали бы орбитали, если бы у них были одинаковые энергии (см. левую часть рисунка 2).
2. Недиагональный элемент матрицы Фока - это максимально возможная энергия взаимодействия орбиталей, независимо от их собственных энергий (см. правую часть рисунка 2).

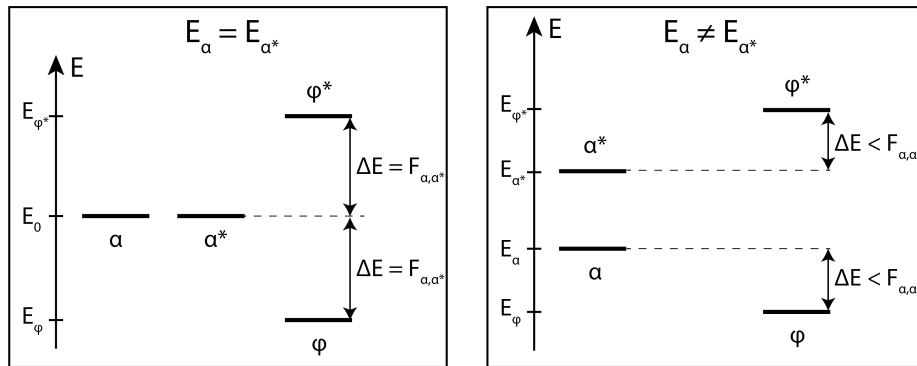


Рис. 2: Иллюстрация физического смысла недиагональных элементов матрицы Фока.