Расчеты энергии взаимодействия орбиталей

17 сентября 2021 г.

1 Поправки первого и второго порядков в общем случае

Рассмотрим задачу о нахождении собственного значения оператора:

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

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

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{V}. \tag{2}$$

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

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

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

Аналогично, в приближении второго порядка:

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

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

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

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

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 она пара электронов и две базисные функции α и $\alpha^\star$, 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:

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

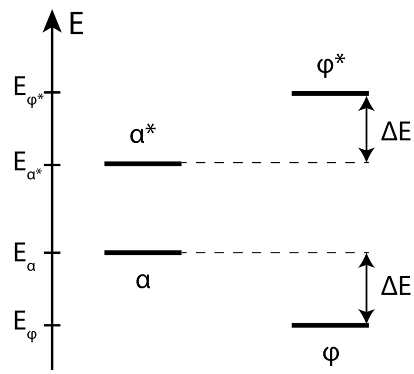

Рис. 1: Энергетическая диаграмма для орбиталей из двух базисных наборов: $(\alpha, \alpha^\star)$ и $(\phi, \phi^\star)$.

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} E_\alpha & F_{12} \\ F_{12} & E_{\alpha^\star} \end{pmatrix}, \tag{6}$$

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

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

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} E_\phi & 0 \\ 0 & E_{\phi^\star} \end{pmatrix}, \tag{7}$$

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

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

$$\Delta E = |E_\phi - E_\alpha| \tag{8}$$

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

$$\mathbf{F}_0 = \begin{pmatrix} E_\alpha & 0 \\ 0 & E_{\alpha^\star} \end{pmatrix}, \tag{9}$$

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

$$\mathbf{V} = \mathbf{F} - \mathbf{F}_0 = \begin{pmatrix} E_\alpha & F_{12} \\ F_{12} & E_{\alpha^\star} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} E_\alpha & 0 \\ 0 & E_{\alpha^\star} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & F_{12} \\ F_{12} & 0 \end{pmatrix} \tag{10}$$

2.1 Поправка первого порядка

Пользуясь формулами с п.1 получаем, что

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

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

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

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

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

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

$$\langle \alpha^\star | \mathbf{V} | \alpha \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & F_{12} \\ F_{12} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = F_{12}. \tag{14}$$

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

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

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

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

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 α и $\alpha^\star$:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} E_\alpha & F_{12} \\ F_{12} & E_{\alpha^\star} \end{pmatrix}, \tag{17}$$

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

Получается, что при достаточно малых F_{ij} и достаточно больших ΔE расчеты по второму порядку теории возмущений дают такие же результаты, как и по формулам (18). И наоборот, при увеличении F_{ij} или уменьшении ΔE 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 $F_{12} \ll E_{\alpha^\star} - E_\alpha$. Оказывается, что симметричность исходных формул (18) позволяет по аналогии вывести энергии взаимодействия орбиталей в приближении $F_{12} \gg E_{\alpha^\star} - E_\alpha$.

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

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

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

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

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

$$\begin{gathered} E_\phi = E_\alpha \\ E_{\phi^\star} = E_{\alpha^\star} \end{gathered} \tag{28}$$

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

$$\begin{gathered} E_\phi = E_\alpha - \frac{F_{12}^2}{E_{\alpha^\star} - E_\alpha} \\ E_{\phi^\star} = E_{\alpha^\star} + \frac{F_{12}^2}{E_{\alpha^\star} - E_\alpha} \end{gathered} \tag{29}$$

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

$$
\begin{aligned}
E_\alpha &= E_{\alpha^\star} \\
E_{\phi,\phi^\star} &= E_\alpha \pm F_{12}
\end{aligned}
\tag{30}
$$

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

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

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

3.3 Физический смысл F_{ij}

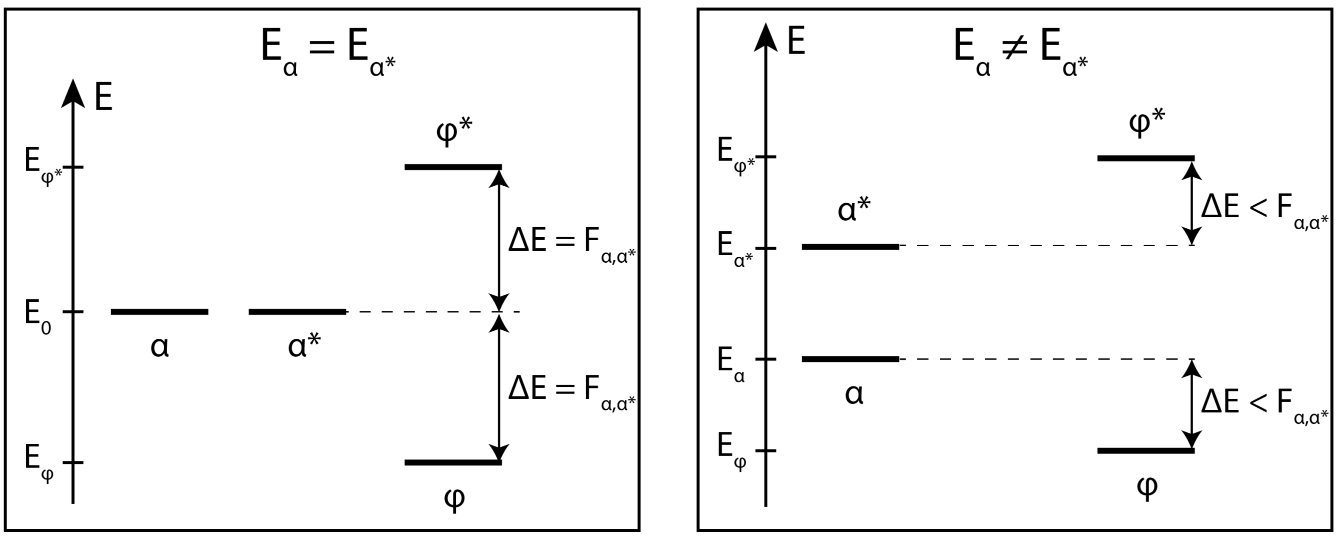

Рис. 2: Иллюстрация физического смысла недиагональных элементов матрицы Фока.

В итоге из (31) стало понятно, что физический смысл F_{ij} проявляется при анализе случая $F_{12} \gg E_{\alpha^\star} - E_\alpha$ 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).