

§ 14. Корреляционная энергия. Возбужденные состояния молекул.

Для молекул с замкнутыми электронными оболочками в основном электронном состоянии метод МО-ЛКАО позволяет с разумной точностью оценить такие параметры молекул, как - равновесную геометрию, частоты колебаний, дипольные и квадрупольные моменты, компоненты тензора поляризуемости и т.д. Естественно, что качество расчетов зависит от базиса АО, выбранного для построения молекулярных орбиталей, о чем уже говорилось выше (§10). Однако, если даже базис АО достаточно велик, и его расширение не приводит к изменению результатов расчета (хартри-фоковский предел), использование приближения МО ЛКАО не может дать точных собственных значений (энергий) и волновых функций молекулярного гамильтониана.

Разность истинного (точного) значения некоторой наблюдаемой величины и ее значения, полученного в хартри-фоковском пределе, называют *корреляционной поправкой*. В случае, когда говорят об энергии – *корреляционной энергией*: $E_{\text{корр}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}}$.

(14.1)

Термин «корреляция» заимствован из математической теории вероятности, где вводится понятие о коррелированных (связанных друг с другом) и некоррелированных переменных. В квантовой механике для многоэлектронной системы с волновой функцией $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ вероятность найти один электрон в точке с координатой \vec{r}_1 , а второй в точке с координатой \vec{r}_2 определяется двухэлектронной функцией плотности: $\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \langle \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle_{\vec{r}_3 \dots \vec{r}_N}$,

(14.2)

где интегрирование выполнено по всем переменным, кроме \vec{r}_1 и \vec{r}_2 . При малых расстояниях между электронами $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ кулоновское отталкивание электронов увеличивается: $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx 1/r_{12}$, и при $r_{12} \rightarrow 0$ вероятность найти два электрона одновременно в одной и той же точке стремится к нулю вследствие быстрого роста потенциала $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ к бесконечности, т.е. $\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$. В случае, когда волновая функция $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ представляется в виде одного детерминанта, функция $\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ не меняется при $r_{12} \rightarrow 0$ или, говоря другими словами, корреляция между электронами отсутствует. Эта особенность описания поведения электронов в приближении МО ЛКАО и является одной из причин возникновения корреляционной поправки.

Кроме того, однодетерминантная волновая функция не в состоянии правильно описать диссоциацию молекулы на фрагменты (атомы) в тех случаях, когда состояния фрагментов не являются синглетными. Например, однодетерминантная функция для молекулы водорода, в которой МО представлена как сумма АО: $\varphi = (\chi_a + \chi_b)$ при увеличении межъядерного расстояния ($R \rightarrow \infty$) будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \det\{\varphi(1)\alpha(1)\varphi(2)\beta(2)\} &= \varphi(1)\alpha(1)\varphi(2)\beta(2) - \varphi(2)\alpha(2)\varphi(1)\beta(1) = \\ &= \varphi(1)\varphi(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = \end{aligned} \quad (14.3)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2}\{\chi_a(1) + \chi_b(1)\}\{\chi_a(2) + \chi_b(2)\}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = \\ &= \frac{1}{2}\{\chi_a(1)\chi_a(2) + \chi_b(1)\chi_b(2) + \chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_b(1)\chi_a(2)\}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]. \end{aligned}$$

В то же время, точная волновая функция должна перейти в простое произведение двух атомных функций: $\Psi(r_1, r_2) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \chi_a(r_1)\chi_b(r_2)$.

(14.4)

Как видно из выражения (14.3), в пределе для $R \rightarrow \infty$, в волновой функции будут присутствовать произведения $\chi_a(1)\chi_a(2)$ и $\chi_b(1)\chi_b(2)$, отвечающие локализации обоих электронов около ядер a или b , т.е. описывающие отрицательный ион H. Следовательно, Хартри-фоковская функция (14.3) на диссоциационном пределе $R \rightarrow \infty$ будет описывать смесь ионов водорода (H^+ , H^-) и нейтральные атомы, что не согласуется с физикой и химией реакции диссоциации H_2 .

Другим примером неправильного поведения однодетерминантной функции является молекула LiH. Для этой молекулы хартри-фоковская функция отвечает электронной конфигурации $(1\sigma)^2(2\sigma)^2$. Причем, орбиталь 1σ почти полностью составлена из $1s$ орбитали атома лития, а 2σ является линейной комбинацией $2s$, $2p_z$ АО атома Li и $1s$ АО водорода. При $R \rightarrow \infty$ орбиталь 1σ переходит в $1s$ орбиталь

Li, а 2σ МО – в АО $1s$ водорода. Следовательно, на диссоциационном пределе мы имеем конфигурацию $(1s_{Li})^2(1s_H)^2$, что соответствует ионному состоянию Li^+H с двумя электронами на атоме Li и двумя на атоме H. Потенциальная кривая, построенная в приближении МО ЛКАО, для LiH идет к ионному пределу, тогда как точная кривая должна асимптотически приближаться к сумме энергий двух нейтральных атомов (Рис. 14.1).

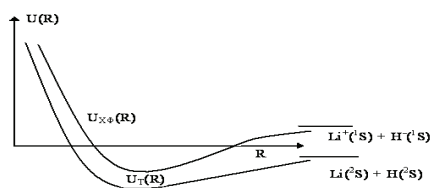


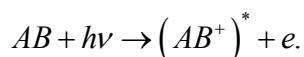
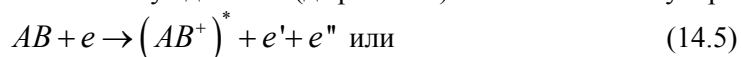
Рис.14.1. $U_T(R)$ - точная потенциальная кривая молекулы $LiH(X^1\Sigma^+)$ и $U_{XФ}(R)$ – потенциальная кривая, получаемая в приближении Хартри-Фока.

В среднем, корреляционная энергия молекулы составляет около 0,5% ее полной энергии. Например, для молекулы N_2 в основном электронном состоянии $^1\Sigma_g^+$ хартри-фоковская энергия $E_{XФ}$ составляет: $E_{XФ} = -108,9956$ ат.ед. при равновесном межъядерном расстоянии $R_e = 1,094 \text{ \AA}$, а корреляционная энергия $E_{корр} = -0,5382$ ат.ед. (-14,6 эВ). Таким образом, на один электрон приходится корреляционная поправка примерно в 1 эВ. Изменение корреляционной энергии при диссоциации или образовании молекул составляет значительно меньшую величину, что позволяет, хотя и с большой погрешностью, оценивать энергии диссоциации молекул в рамках приближения МО ЛКАО. Для того же примера - молекулы N_2 изменение корреляционной энергии при диссоциации составляет $\sim 0,166$ ат.ед. или 4,517эВ (44 % от экспериментальной энергии диссоциации $D_e = 9,902$ эВ). Заметим, что релятивистская поправка к полной энергии молекул также достаточно велика (для $N_2 \sim 1,4$ эВ), но в отличие от энергии корреляции, она практически не меняется при изменении межъядерных расстояний молекул, составленных из атомов первых трех периодов. При переходе к более тяжелым системам релятивистские ошибки растут, и их учет становится обязательным.

Кроме рассмотренной нами диссоциации молекул, учет корреляционных поправок является принципиально важным во многих практических задачах для чего предложено множество способов вычисления энергии корреляции. В следующих разделах пособия мы будем рассматривать лишь основные из них: метод конфигурационного взаимодействия (КВ или ВК), метод валентных схем (ВС или МВС) и теорию возмущений.

Без выхода за рамки хартри-фоковского приближения нельзя с удовлетворительной точностью оценить энергию ионизации молекул, энергию активации химических реакций, а также, хотя бы качественно описать валентные (низшие) возбужденные электронные состояния. Например, для иона N_2^+ экспериментально установлено, что возбужденное электронное состояние с симметрией $^2\Pi_u$ и конфигурацией $(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^3$ лежит на 1,16 эВ выше основного состояния $X^2\Sigma_g^+$ с конфигурацией $(3\sigma_g)^1(1\pi_u)^4$. Расчет этих состояний в приближении Хартри-Фока приводит к совершенно иному результату: основным состоянием оказывается состояние $^2\Pi_u$, а возбужденным $^2\Sigma_g^+$ с энергией возбуждения 0,63 эВ.

Несмотря на указанные ограничения, одноэлектронная модель широко используется во многих теоретических интерпретациях экспериментальных данных. В частности, описание рентгеновских и Оже-спектров, возникающих в результате распада высоковозбужденных дырочных состояний молекул по существу основано на этой модели. Поясним образование упомянутых дырочных состояний, и возникновение спектров в рамках простой модели. На первой стадии процесса в результате взаимодействия молекулы с быстрым электроном (e) или фотоном ($h\nu$) образуется вакансия («дырка») на одноэлектронных уровнях внутренних (основных) МО, что соответствует появлению высоковозбужденного (дырочного) состояния молекулярного иона:



На второй стадии происходит заполнение этой вакансии электроном с выделением кванта электромагнитного излучения $h\nu$, либо с выбросом электрона (Рис.14.2).

Эта схема, лежит в основе современных представлений о фотоэлектронной, электронной, рентгеновской и Оже-электронной спектроскопии.

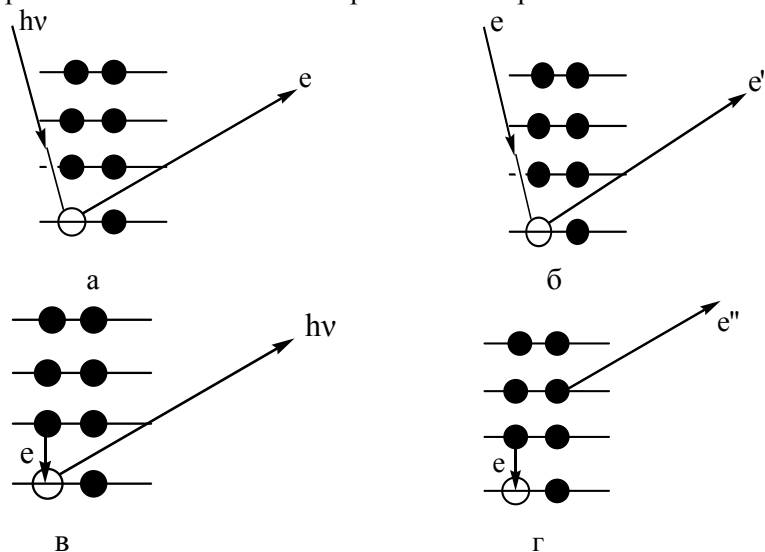


Рисунок 14.2. Схема, поясняющая возникновение фотоэлектронного (а), электрон-электронного (б), рентгеновского эмиссионного (в) и Оже-электронного (г) спектров.

В рамках одноэлектронной модели также возможно адекватное описание ридберговских (или ридберговских) состояний молекул. Такие состояния схожи по природе состояниям водородоподобного атома и характеризуются тем, что один электрон движется так далеко от ядер и других электронов молекулы, что создаваемое ими силовое поле может быть хорошо приближено полем некоторого точечного положительного заряда. Энергии таких состояний электрона определяются как и в атоме водорода эффективным главным квантовым числом $n_{эфф} = n - \delta$, где δ – поправка, называемая квантовым дефектом:

$$E_n = -\frac{R}{(n - \delta)^2}. \quad (14.6)$$

Для совпадения теоретических и экспериментальных данных значение квантового дефекта (δ) подбирается для каждого значения n . Для молекул из атомов I и II периодов обычно $n \geq 3$, для более тяжелых молекул ридберговские состояния отвечают большим значениям главного квантового числа. Например, для двухатомной молекулы калия, K_2 , имеется три серии возбужденных состояний, которые описываются как переходы электрона с АО $4s$ на АО с $n > 7$.

§ 15. Метод конфигурационного взаимодействия.

Ранее нами было введено понятие электронной конфигурации, которая определялась указанием набора заполненных МО (или АО в случае атома) и соответствующих им чисел заполнения n_i (см. §9-11). В отсутствие вырождения МО каждой электронной конфигурации отвечает только один детерминант Слейтера, причем в детерминанте орбиталь φ_i может встретиться два раза, если конфигурации соответствуют две спин-орбитали с одной и той же пространственной частью $\varphi_i\alpha$ и $\varphi_i\beta$ ($n_i = 2$) или один раз ($n_i = 1$). В случае вырожденных МО, вообще говоря, можно построить несколько детерминантов, отвечающих одной конфигурации.

Пусть $\{\varphi_i\}$ есть набор орбиталей, полученный в результате решения уравнений Хартри-Фока, и из них составлен набор спин-орбиталей $\{\psi_i\}$, образованный умножением каждой пространственной части φ_i на спиновую функцию α или β . Тогда, основное состояние молекулы с N электронами будет описываться детерминантом Слейтера Ψ_0 , в который будут входить спин-орбитали, отвечающие нижним орбитальным энергиям:

$$\Psi_0 = \det \{\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N\}. \quad (15.1)$$

В результате решения уравнений Хартри-Фока в приближении МО ЛКАО число получаемых спин-орбиталей, вообще говоря, бесконечно или равно $2M$, если для представления орбиталей φ_i использовано M базисных функций. Используя оставшиеся $(2M - N)$ виртуальных орбиталей, также можно построить однодетерминантные функции, в которых одна (или несколько) занятых МО заменены виртуальными. Эти функции называют однократно возбужденными, если детерминант получен заменой одной занятой МО на виртуальную: $\Psi\left(\begin{smallmatrix} p \\ i \end{smallmatrix}\right) = \det\{\psi_1\psi_2\cdots\psi_{i-1}\psi_p\psi_{i+1}\cdots\psi_N\}$;

$$(15.2)$$

двукратно возбужденными $\Psi\left(\begin{smallmatrix} pr \\ ij \end{smallmatrix}\right)$, в которых две занятые МО, φ_i и φ_j заменены на виртуальные φ_p и φ_r ; трехкратно возбужденными - $\Psi\left(\begin{smallmatrix} prs \\ ijk \end{smallmatrix}\right)$ и т.д. Если функции $\{\psi_i\}$ образуют полный набор

$\left(\sum_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| = 1\right)$, т.е. любую одноэлектронную функцию можно представить в виде разложения $\sum_i c_i \psi_i$, то произвольную многоэлектронную функцию $\Psi(1,2,\dots,N)$ можно представить в виде линейной комбинации детерминантов:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \sum_p c_p \Psi\left(\begin{smallmatrix} p \\ i \end{smallmatrix}\right) + \sum_{pr} c_{pr} \Psi\left(\begin{smallmatrix} pr \\ ij \end{smallmatrix}\right) + \sum_{prs} c_{prs} \Psi\left(\begin{smallmatrix} prs \\ ijk \end{smallmatrix}\right) + \dots \quad (15.3)$$

Действительно, если $\{\psi_i\}$ - полный набор функций, то, зафиксировав координаты всех электронов, кроме N -ого, будем иметь волновую функцию $\Psi(1,2,\dots,N)$ в виде разложения:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \sum_i c_i(1,2,\dots,N-1) \psi_i(N), \quad (15.4)$$

где коэффициенты зависят от координат $N-1$ электронов. Повторим эту процедуру, зафиксировав переменные $1,2,\dots,N-2$ в коэффициентах разложения $c_i(1,2,\dots,N-2,N-1)$, и получим:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \sum_{i,j} c_{ij}(1,2,\dots,N-2) \psi_i(N-1) \psi_j(N) \quad (15.5)$$

Повторяя эту процедуру, волновую функцию от переменных N электронов представим в виде разложения по произведениям спин-орбиталей:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \sum_{i,j,\dots,k,\dots,n} c_{ij\dots k\dots n} \psi_i(1) \psi_j(2) \cdots \psi_k(l) \cdots \psi_n(N) \quad (15.6)$$

Так как функция $\Psi(1,2,\dots,N)$ антисимметрична по отношению к перестановкам координат электронов, то произведения одночастичных функций $\psi_k(l)$ в (15.6) можно сгруппировать в детерминанты (конфигурации) и получить представление многоэлектронной функции в виде разложения по детерминантам Слейтера:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \sum_K c_K \Psi_K(1,2,\dots,N), \quad (15.7)$$

где K - соответствует набору индексов $ij\dots k\dots n$.

При таком представлении волновой функции задача поиска собственных функций и собственных значений молекулярного гамильтониана \widehat{H} сведется, также как и в случае приближения МО ЛКАО, к решению обобщенной задачи на собственные значения. Способ нахождения собственных значений (энергий) и собственных векторов (волновых функций) принципиально не отличается от рассмотренного ранее метода решения уравнений МО ЛКАО. На первом этапе вычисляются корни векового уравнения E_1, E_2, \dots, E_n :

$$\det|H - ES| = 0, \quad (15.8)$$

подставляя которые в систему линейных уравнений находят соответствующие этим энергиям векторы \bar{c} , составленные из коэффициентов c_K (15.7):

$$H\bar{c} - ES\bar{c} = 0. \quad (15.9)$$

Здесь \widehat{H} - матрица электронного гамильтониана с элементами $H_{KL} = \langle \Psi_K | \widehat{H} | \Psi_L \rangle$ и S - матрица интегралов перекрывания (метрика пространства) с элементами $S_{KL} = \langle \Psi_K | \Psi_L \rangle$.

В общем случае в качестве базиса одночастичных функций могут быть взяты не обязательно хартри-фоковские решения $\{\varphi_i\}$, но и любые другие базисные функции, например, АО.

Рассмотренный нами метод приближенного решения электронного уравнения Шредингера называют методом конфигурационного взаимодействия (КВ) или взаимодействия конфигураций (ВК). Доказано (теорема МакДональдса), что получаемые в методе КВ энергии E_1, E_2, \dots являются оценками сверху точных собственных значений гамильтониана и, таким образом, приближенно соответствуют энергиям возбужденных электронных состояний системы. При этом с увеличением числа конфигураций в разложении волновой функции точность получаемых результатов возрастает.

Поясним использование метода КВ на примере молекулы бензола. Основное электронное состояние ${}^1A_{1g}$ этой молекулы имеет электронную конфигурацию $(e_{2g})^4 (a_{2u})^2 (e_{1g})^4$, в которой орбитали a_{2u} и e_{1g} антисимметричны относительно отражения в плоскости молекулы (орбитали π -типа). Рассмотрим ситуацию, когда один электрон с высшего занятого уровня e_{1g} переходит на более высокий уровень e_{2u} . Так как оба эти уровня дважды вырождены, то появляется 8 различных способов построения детерминантов, соответствующих возбужденной электронной конфигурации $(e_{2g})^4 (a_{2u})^2 (e_{1g})^3 (e_{2u})^1$ (Таблица 15.1).

Таблица 15.1. Основное Ψ_0 и однократно возбужденные детерминантные функции, возникающие при переходе электрона с верхней занятой МО (e_{2g}) на нижнюю свободную (e_{2u}).

Детерминант Слейтера	Распределение электронов по уровням с учетом из спина.
Ψ_0	$\downarrow\uparrow \downarrow\uparrow \quad \text{---} \quad \text{---}$
Ψ_1	$\downarrow\uparrow \uparrow \quad \uparrow \quad \text{---} \quad \text{---}$
Ψ_2	$\downarrow\uparrow \uparrow \quad \text{---} \quad \uparrow \quad \text{---}$
Ψ_3	$\downarrow\uparrow \uparrow \quad \downarrow \quad \text{---} \quad \text{---}$
Ψ_4	$\downarrow\uparrow \uparrow \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \downarrow$
Ψ_5	$\downarrow\uparrow \downarrow \quad \downarrow \quad \uparrow \quad \text{---}$
Ψ_6	$\downarrow\uparrow \downarrow \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \uparrow$
Ψ_7	$\downarrow\uparrow \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \text{---}$
Ψ_8	$\downarrow\uparrow \downarrow \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \downarrow$

В простейшем варианте КВ волновая функция молекулы бензола будет записываться в виде линейной комбинации девяти детерминантов:

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + c_1 \Psi_1 + \dots + c_8 \Psi_8 = \sum_{k=0}^8 c_k \Psi_k. \quad (15.10)$$

В результате решения проблемы на собственные значения с волновой функцией вида (15.10), для молекулы бензола получим шесть возбужденных электронных состояний различной симметрии и мультиплетности: три синглетных: ${}^1E_{1u}, {}^1B_{1u}, {}^1B_{2u}$ и три триплетных состояния: ${}^3E_{1u}, {}^3B_{1u}, {}^3B_{2u}$ (состояния ${}^1E_{1u}$ и ${}^3E_{1u}$ дважды вырождены). Такой простой расчет положения возбужденных состояний бензола был выполнен Дж.Поплом в 1953 году в рамках полуэмпирической схемы вычисления матричных элементов гамильтониана, называемой в современной литературе методом Паризера–Парра–Поппа (ППП). Полученные этим способом оценки энергий лишь качественно согласовались с экспериментальными данными вследствие явной наивности методики расчета (Таблица 15.2). Действительно, использование метода КВ с включением порядка 10^6 конфигураций

построенных в базисе решений МО ЛКАО, позволило получить количественное согласие рассчитанных положений возбужденных уровней с экспериментом.

Таблица 15.2. Энергии возбуждения (ΔE) электронных состояний молекулы бензола.

Состояние	ΔE			
	Эксперимент	ППП	КВ	Более точный расчет
X $^1A_{1g}$	0	0	0	0
$^3B_{1u}$	3,95	1,5	4,06	3,89
$^3E_{1u}$	4,76	2,2	5,02	4,50
$^3B_{2u}$	5,60	3,0	6,02	5,44
$^1B_{2u}$	4,90	5	5,25	4,70
$^1B_{1u}$	6,20	5,8	6,60	6,10
$^1E_{1u}$	6,95	8	7,47	7,06

Отметим, что для расчета возбужденных состояний с экспериментальной точностью ($\sim 0,2$ эВ) волновая функция должна включать большое число конфигураций. Так, например, для бензола расширение числа конфигураций с нескольких десятков до десятков тысяч с одновременной оптимизацией МО для нескольких возбужденных состояний позволяет получить энергии низших электронных состояний с ошибками 1 – 2 эВ. В наиболее точных на сегодняшний день расчетах спектра бензола используется порядка $10^6 - 10^9$ конфигураций, что и позволяет снизить ошибку расчета до 0,1-0,2 эВ. Подчеркнем, рассмотренная на примере бензола ситуация является типичной для большинства молекул.

В рассмотренном примере при построении детерминантов Ψ_K не принималась во внимание их пространственная и спиновая симметрия. При более вдумчивом подходе нужно учесть, что точная волновая функция должна описывать электронное состояние молекулы, характеризуемое типом точечной симметрии и определенным значением спина S и его проекции на ось S_z , то есть являться собственной для оператора \widehat{S}^2 с собственным значением $S(S+1)$ и для оператора \widehat{S}_z с собственным значением S_z .

Для удобства построения собственных для операторов \widehat{S}_z и \widehat{S}^2 волновых функций детерминанты обычно группируют таким образом, чтобы каждый член разложения имел ту же симметрию, что и точная волновая функция. Такие сгруппированные функции принято называть конфигурационными функциями состояния (КФС). Если мы ищем решения с известной симметрией, то КФС можно построить заранее и тем самым сократить число базисных функций в методе КВ. Как правило, в молекулярных задачах строят КФС, учитывая лишь спиновую симметрию. С этой целью из детерминантов Ψ_i образуют функции, собственные для операторов \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z с определенными собственными значениями. Например, если задача состоит в расчете синглетных электронных состояний бензола, т.е. состояний с $S = 0$ и $S_z = 0$, то возможными КФС будут следующие функции: Ψ_0 , $\Psi_1 - \Psi_5$, $\Psi_2 - \Psi_6$. Функции (см. §6. Спин) Ψ_3 , Ψ_4 , Ψ_7 и Ψ_8 использовать не нужно, так как они описывают триплетные состояния ($S = 1$ и $S_z = 1$) и их вклады в синглетную функцию нулевые.

§ 16. Метод валентных связей или валентных схем.

Как следует из результатов предыдущего параграфа, для представления волновой функции в методе КВ следует использовать конфигурационные функции состояния (КФС), которые являются собственными для операторов \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z . Операторы \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z для многоэлектронной системы симметричны относительно перестановок координат электронов, и, следовательно, коммутируют с оператором антисимметризации $\widehat{A} = \sum_p (-1)^p P$, т.е.

$$\begin{aligned}\widehat{A}\widehat{S}^2 &= \widehat{S}^2\widehat{A}, \\ \widehat{A}\widehat{S}_z &= \widehat{S}_z\widehat{A}.\end{aligned}\quad (16.1)$$

Отсюда следует, что антисимметризацию волновой функции можно выполнить после построения ее правильной спиновой части.

Один из способов построения собственных функций спиновых операторов основан на использовании спиновых скобок $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ и носит название метода валентных схем или связей (МВС). При этом формально каждая спиновая скобка $[\alpha(i)\beta(j) - \beta(i)\alpha(j)]$ сопоставляется связи, образованной электронами i и j .

Исторически это сопоставление связано с тем, что первый расчет основного состояния молекулы водорода, выполненный Г.Гайтлером и Ф.Лондоном в 1927 году [14], был сделан вариационным методом с волновой функцией $\Psi(1,2)$, составленной из АО водорода χ_a и χ_b следующим образом:

$$\begin{aligned}\Psi(1,2) &= \det \begin{vmatrix} \chi_a(1)\alpha(1) & \chi_a(2)\alpha(2) \\ \chi_b(1)\beta(1) & \chi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \det \begin{vmatrix} \chi_a(1)\beta(1) & \chi_a(2)\beta(2) \\ \chi_b(1)\alpha(1) & \chi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \\ &= [\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_a(2)\chi_b(1)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = \\ &= A\tilde{\chi}_a(1)\tilde{\chi}_b(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],\end{aligned}\quad (16.2)$$

где A -нормирующий множитель, $\tilde{\chi}_a$ и $\tilde{\chi}_b$ - одночастичные функции. Использование пробной волновой функции (16.2) позволило качественно правильно, т.е. с минимумом, построить потенциальную кривую для молекулы H_2 вследствие чего спиновая скобка $[\alpha\beta - \beta\alpha]$ стала трактоваться как образование спиновой связи между электронами. Спиновые функции $\alpha(i)$ и $\beta(j)$ приписываются АО χ_i и χ_j , центрированным на ядрах i и j молекулы. По этой причине отдельные спиновые скобки (спаренные спины) относят к пространственным областям молекулы, где по аналогии с H_2 можно ожидать появления химической связи.

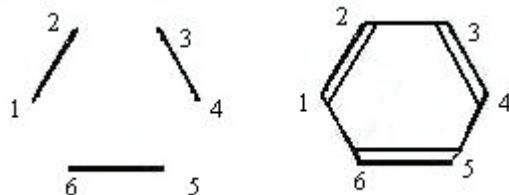
Такая трактовка на самом деле достаточно бессмысленна в отрыве от рассмотрения распределения электронной плотности и заряда в молекуле, однако на этот факт не обращают внимания, и спиновые функции $[\alpha(i)\beta(j) - \beta(i)\alpha(j)]$ изображают классическими валентными штрихами на структурной химической формуле молекулы. Поскольку каждой спиновой структуре, образованной из спиновых скобок, в этом случае соответствует свой набор химических связей, постольку электронное состояние, которое описывается волновой функцией, состоящей из линейной комбинации КФС с разными спиновыми спариваниями, считают состоянием, образованным наложением разных структур. Отсюда возникла теория резонанса, одно время широко использовавшаяся в органической химии.

Если ядра молекулы изобразить точками и каждой такой спиновой скобке поставить в соответствие черту, соединяющую центры (ядра), к которым «приписаны» электроны, то совокупность этих линий образует валентную схему.

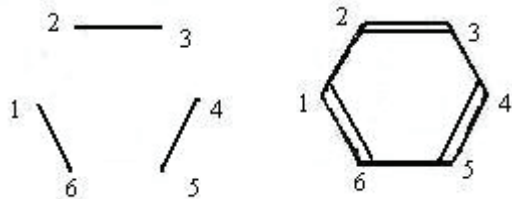
Поясним сказанное на примере молекулы бензола. Будем рассматривать эту молекулу в π -электронном приближении, т.е. как состоящую из шести электронов и используем для построения волновой функции шесть базисных АО ($2p_z$ компоненты АО на каждом ядре углерода).

Если ядрам С сопоставить точки, то синглетная волновая функция бензола в методе КВ включает следующие КФС и соответствующие им валентные схемы:

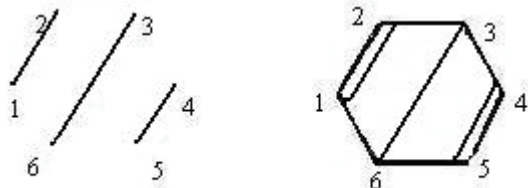
$$1. \Psi_I = A\{\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3)\chi_4(4)\chi_5(5)\chi_6(6)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] * \\ * [\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)][\alpha(5)\beta(6) - \beta(5)\alpha(6)]\} \quad (16.3)$$



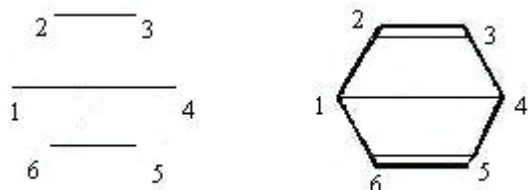
$$2. \Psi_{II} = A\{\chi_1(1)\dots\chi_6(6)\}[\alpha(2)\beta(3)-\beta(2)\alpha(3)]* \\ *[\alpha(4)\beta(5)-\beta(4)\alpha(5)][\alpha(6)\beta(1)-\beta(6)\alpha(1)] \quad (16.4)$$



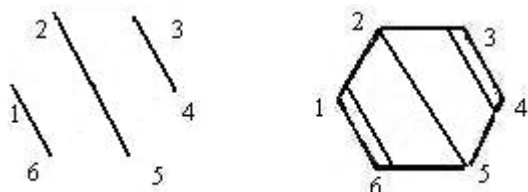
$$3. \Psi_{III} = A\{\chi_1(1)\dots\chi_6(6)\}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]* \\ *[\alpha(3)\beta(6)-\beta(3)\alpha(6)][\alpha(4)\beta(5)-\beta(4)\alpha(5)] \quad (16.5)$$



$$4. \Psi_{IV} = A\{\chi_1(1)\dots\chi_6(6)\}[\alpha(1)\beta(4)-\beta(1)\alpha(4)]* \\ *[\alpha(2)\beta(3)-\beta(2)\alpha(3)][\alpha(5)\beta(6)-\beta(5)\alpha(6)] \quad (16.6)$$



$$5. \Psi_V = A\{\chi_1(1)\dots\chi_6(6)\}[\alpha(1)\beta(6)-\beta(1)\alpha(6)]* \\ *[\alpha(3)\beta(4)-\beta(3)\alpha(4)][\alpha(2)\beta(5)-\beta(2)\alpha(5)] \quad (16.7)$$



Первые две валентные схемы принято называть структурами Кекуле, а следующие три – структурами Дьюара. Таким образом, волновая функция синглетного состояния представляется как линейная комбинация пяти структур, и этой волновой функции достаточно для качественного построения ППЭ, отвечающей стабильной молекуле.

Как следует из выше изложенного, на самом деле каждая валентная схема (структура) не имеет физического смысла, а просто отвечает одной из КФС в представлении волновой функции, а коэффициенты c_i определяют ее вклад в полную функцию:

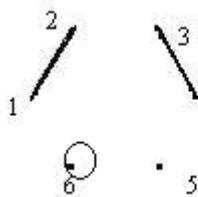
$$\Psi(1,2\dots6) = c_1\Psi_I + c_2\Psi_{II} + c_3\Psi_{III} + c_4\Psi_{IV} + c_5\Psi_V + c_6\Psi_{VI}. \quad (16.8)$$

Для построения набора линейно-независимых КФС, каждой из которых сопоставляется валентная схема, в методе ВС применяется техника диаграмм Румера. В основу этого подхода было положено доказанное Румером утверждение о том, что при построении волновой функции следует выбирать диаграммы с непересекающимися линиями, т.к. соответствующие им КФС образуют систему линейно независимых базисных функций. С другой стороны, если АО входит в детерминант дважды со спином

α и β , то на диаграмме ей соответствует петля, и этой схеме будет соответствовать ионная структура. Например, КФС бензола:

$$4. \Psi_{IV} = A\{\chi_1(1)\dots\chi_6(5)\chi_6(6)\}[\alpha(1)\beta(4) - \beta(1)\alpha(4)] * \\ * [\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)] * \alpha(5)\beta(6) \quad (16.9)$$

соответствует диаграмма



В молекулярных расчетах метод ВС с неортогональными базисными АО практически не используется, так как эта техника требует больших затрат времени на расчет интегралов перекрывания и элементов матрицы гамильтониана. Тем не менее, интерпретация образования химических связей в молекулах за счет спаривания спинов электронов соседних атомов до сих пор используется в химической литературе.

Таким образом, метод ВС по существу является одним из вариантов метода КВ, а котором использована определенная процедура построения правильных спиновых функций в базисе АО. Волновую функцию, полученную в методе КВ, всегда можно представить через функции метода ВС и, таким образом, при использовании всего базиса одноэлектронных функций, эти методы эквивалентны. Однако, если использовать волновые функции, состоящие из небольшого числа КФС, результаты расчетов методами КВ и ВС могут сильно различаться. Причина различий кроется в разной скорости сходимости используемых разложений к точной волновой функции.

Интересующиеся могут найти более подробное описание метода валентных схем в книге [15].

§ 17. Многочастичная теория возмущений. Теория возмущений Мёллера-Плессе.

Одним из наиболее распространенных методов приближенного решения электронного уравнения Шрёдингера является теория возмущений. Основная идея этого подхода заключается в приближенном вычислении собственных значений и функций оператора \hat{H} с помощью известных результатов, полученных для оператора \hat{H}_0 , который отличается от гамильтониана \hat{H} на оператор \hat{V} , называемый возмущением. При разбиении полного гамильтониана $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ предполагается, что оператор \hat{V} слабо меняет спектр начального оператора \hat{H}_0 , т.е. является малой величиной.

Таким образом, полный гамильтониан имеет вид $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ и спектр оператора \hat{H}_0 известен:

$$\hat{H}_0|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle, \quad (i=0,1,2,\dots). \quad (17.1)$$

Найдем низшее по энергии собственное значение E оператора \hat{H} и соответствующую ему собственную функцию Ψ из уравнения:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad \text{или} \quad \hat{H}_0|\Psi\rangle = (E - \hat{V})|\Psi\rangle. \quad (17.2)$$

Далее будем считать, что для функций $|\Psi_0\rangle$ и $|\Psi\rangle$ выполняется так называемое условие промежуточной нормировки:

$$\langle\Psi_0|\Psi\rangle = 1. \quad (17.3)$$

В этом случае

$$E_0 = \langle\Psi|H_0|\Psi_0\rangle = E_0\langle\Psi|\Psi_0\rangle \\ E = \langle\Psi_0|H_0 + \hat{V}|\Psi\rangle = \langle\Psi_0|H_0|\Psi\rangle + \langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi\rangle = E\langle\Psi_0|\Psi\rangle, \quad (17.4)$$

откуда следует, что поправка к E_0 (ΔE) при переходе от \hat{H}_0 к \hat{H} будет выражаться следующим образом:

$$\Delta E = E - E_0 = \langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi\rangle. \quad (17.5)$$

Волновую функцию $|\Psi\rangle$ основного состояния системы с оператором \widehat{H} можно записать в виде разложения по собственным функциям \widehat{H}_0 : $|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_i c_i |\Psi_i\rangle$, где $c_i = \langle \Psi_i | \Psi \rangle$ есть проекции $|\Psi\rangle$ на базисные векторы $|\Psi_i\rangle$, т.е.

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i \neq 0} \langle \Psi_i | \Psi \rangle |\Psi_i\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i \neq 0} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \Psi \rangle = \Psi_0 + \widehat{Q} |\Psi\rangle, \quad (17.6)$$

где $\widehat{Q} = \sum_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i |$ есть проекционный оператор на подпространство, определяемое функциями $\{\Psi_i\}$ ($i \neq 0$) и ортогональное $|\Psi_0\rangle$. Если ввести проекционный оператор $P = |\Psi_0\rangle \langle \Psi_0|$, то волновую функцию $|\Psi\rangle$ можно представить как:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle \langle \Psi_0 | \Psi \rangle + \sum_{i \neq 0} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \Psi \rangle = P |\Psi\rangle + Q |\Psi\rangle. \quad (17.7)$$

Заметим, что проекционные операторы P и Q обладают свойством идемпотентности, т.е. $P^2 = P$ и $Q^2 = Q$, кроме того, $\widehat{P} + \widehat{Q} = \sum_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | = \widehat{I}$ (\widehat{I} - единичный оператор).

Если ϵ - произвольное число, то очевидно, что всегда выполняется тождество:

$$\epsilon |\Psi\rangle = \epsilon |\Psi\rangle. \quad (17.8)$$

Вычтя из тождества (17.8) уравнение (17.2) получим уравнение:

$$(\epsilon - \widehat{H}_0) |\Psi\rangle = (\epsilon - E + \widehat{V}) |\Psi\rangle, \quad (17.9)$$

решение которого формально запишем как

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{(\epsilon - \widehat{H}_0)} (\epsilon - E + \widehat{V}) |\Psi\rangle, \quad (17.10)$$

где $\frac{1}{\epsilon - \widehat{H}_0} = (\epsilon - \widehat{H}_0)^{-1}$ есть оператор, обратный $(\epsilon - \widehat{H}_0)$.

Подставим полученное выражение для функции $|\Psi\rangle$ в (17.7) и получим:

$$|\Psi\rangle = P |\Psi\rangle + Q (\epsilon - \widehat{H}_0)^{-1} (\epsilon - E + \widehat{V}) |\Psi\rangle. \quad (17.11)$$

Это уравнение будем решать методом итераций, последовательно подставляя очередное выражение для $|\Psi\rangle$ (17.11) в его правую часть. В результате получим разложение $|\Psi\rangle$ по степеням возмущения V .

$$\begin{aligned} \Psi &= P |\Psi\rangle + \frac{Q}{(\epsilon - \widehat{H}_0)} (\epsilon - E + \widehat{V}) |\Psi\rangle + \\ & \frac{Q}{(\epsilon - \widehat{H}_0)} (\epsilon - E + \widehat{V}) \frac{Q}{(\epsilon - \widehat{H}_0)} (\epsilon - E + \widehat{V}) |\Psi\rangle + \dots = \\ & = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{(\epsilon - \widehat{H}_0)} (\epsilon - E + \widehat{V}) \right\}^n |\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{(\epsilon - \widehat{H}_0)} (\epsilon - E + \widehat{V}) \right\}^n |\Psi_0\rangle. \end{aligned} \quad (17.12)$$

Определим функцию от оператора $f(\widehat{H}_0)$ как $f(\widehat{H}_0) = \sum_i f(E_i) |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|$. Тогда,

$$\frac{1}{\epsilon - \widehat{H}_0} = \sum_i \frac{|\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|}{\epsilon - E_i}, \quad \text{причем, числитель правой части этого выражения по определению есть}$$

$Q = \sum_{i \neq 0} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|$. Если положить $\epsilon = E_0$ и использовать найденную подстановку, то мы получим ряд

теории возмущений для $|\Psi\rangle$ вида:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_i \sum_{j \neq 0} \frac{|\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \Psi_j\rangle \langle \Psi_j | E_0 - E + \hat{V} | \Psi_0\rangle}{(E_i - E_j)} + \quad (17.13)$$

$$+ \sum_{i,j \neq 0, k, l \neq 0} \frac{|\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \Psi_j\rangle \langle \Psi_j | E_0 - E + \hat{V} | \Psi_k\rangle \langle \Psi_k | \Psi_l\rangle \langle \Psi_l | E_0 - E + \hat{V} | \Psi_0\rangle}{(E_0 - E_j)(E_0 - E_l)} + \dots$$

Так как $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ и $E_0 - E = \Delta E$, то выражение для $|\Psi\rangle$ можно переписать следующим образом:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_i \frac{|i\rangle \langle i | \Delta E + \hat{V} | 0\rangle}{E_0 - E_i} + \sum_{i,j} \frac{|i\rangle \langle i | \Delta E + \hat{V} | j\rangle \langle j | 0\rangle}{(E_0 - E_i)(E_0 - E_j)} + \dots \quad (17.14)$$

Здесь штрихи у знаков суммирования обозначают, что сумма берется по всем значениям индексов кроме 0.

Так как, согласно (17.5) $\Delta E = \langle \Psi_0 | V | \Psi \rangle$, то, подставляя (17.14) в (17.5), получим:

$$\Delta E = \langle 0 | V | 0 \rangle + \sum_j \frac{\langle 0 | V | j \rangle \langle j | V | 0 \rangle}{(E_0 - E_j)} +$$

$$\sum_{k,l} \frac{\langle 0 | V | k \rangle \langle k | V | l \rangle \langle l | V | 0 \rangle}{(E_0 - E_k)(E_0 - E_l)} - \sum_k \frac{\langle 0 | V | 0 \rangle \langle 0 | V | k \rangle \langle k | V | 0 \rangle}{(E_0 - E_k)^2} + \dots = \quad (17.15)$$

$$= \Delta E^1 + \Delta E^2 + \Delta E^3 + \dots$$

Таким образом, мы нашли ряд теории возмущений Релея-Шрёдингера. Выбирая ϵ другим образом можно получить различные варианты теории возмущений, например, при $\epsilon = E$ приходим к теории возмущений Брюллиена-Вигнера. Величины $\Delta E^{(1)}, \Delta E^{(2)}, \Delta E^{(3)}$ называют соответственно поправками к энергии первого, второго, третьего и т.д. порядков.

В практических расчетах удобно в качестве \widehat{H}_0 выбрать оператор, представляющий сумму операторов Фока:

$$\widehat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \widehat{F}(i). \quad (17.16)$$

Тогда, оператор возмущения $\widehat{V} = \widehat{H} - \widehat{H}_0$ будет иметь вид: $\widehat{V} = \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{j=1}^N (\widehat{I}_j - \widehat{K}_j)$, так как

$$\widehat{H} = \widehat{H}_e = \sum_i \widehat{h}(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{и} \quad \widehat{F}(i) = \widehat{h}(i) + \sum_j (\widehat{I}_j - \widehat{K}_j).$$

Собственными функциями \widehat{H}_0 являются детерминанты Слейтера, составленные из хартри-фоковских орбиталей Ψ_i . Так как, $\widehat{F}\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$, то собственные значения E_i \widehat{H}_0 будут представлять собой суммы ε_i тех МО, из которых составлен детерминант.

$$\Psi_0 \rightarrow E_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N;$$

$$\Psi_i^{(p)} \rightarrow E_i^{(p)} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_{i-1} + \varepsilon_p + \varepsilon_{i+1} + \dots + \varepsilon_N;$$

$$\Psi_{ij}^{(pq)} \rightarrow E_{ij}^{(pq)} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_{i-1} + \varepsilon_p + \varepsilon_{i+1} + \dots + \varepsilon_{j-1} + \varepsilon_q + \varepsilon_{j+1} + \dots + \varepsilon_N$$

и т.д. Подставив V , $\Psi_i^{(p)}$, $\Psi_{ij}^{(pq)}$ в (17.15), после утомительных, но элементарных выкладок получим простые выражения для поправок первого и второго порядка, $\Delta E^{(1)}$ и $\Delta E^{(2)}$, выраженные через двухэлектронные интегралы и ε_i :

$$\Delta E^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (I_{ij} - K_{ij}),$$

$$\Delta E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{k,l}^N \sum_{p,q=N+1}^{\infty} \frac{(\langle kl | pq \rangle - \langle kl | qp \rangle)^2}{\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_p - \varepsilon_q},$$

где k, l – индексы занятых МО, а p, q – виртуальных. Заметим, что при подстановке в (17.15) во втором порядке ТВ не нужно учитывать детерминанты, полученные более чем двукратным возбуждением, поскольку для них матричные элементы $\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_{ijk}^{pqr} \rangle$ обращаются в ноль.

В первом порядке ТВ мы получаем хартри-фоковскую энергию системы:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} (I_{ij} - K_{ij}) = E^0 + E^{(1)},$$

а поправки второго порядка будут всегда отрицательны, т.к.

$\varepsilon_k, \varepsilon_l < \varepsilon_p, \varepsilon_q$, следовательно, во втором порядке энергия системы будет ниже хартри-фоковской.

Изложенный выше вариант ТВ называют теорией возмущений Мёллера-Плессе (Möller – Plesset). В расчетах часто указывают порядок теории возмущений добавлением к аббревиатуре MP соответствующей цифры: MP2, MP4 и т.д.

В таблице 17.1 дан пример: расчета полной энергии основного электронного состояния H_2O в различных приближениях в двухэкспонентном базисе гауссовых функций (DZ).

Таблица 17.1. Полная энергия молекулы воды, рассчитанная в различных приближениях для межъядерных расстояний $R_e, 1.5R_e$ и $2R_e$, где R_e – равновесное межъядерное расстояние (OH). (взято из N.C.Handy “Loredo lecture notes”, Cambridge, UK, June 25, 1997).

Метод	$E(R_e)$, ат.ед.	$E(1.5R_e)$	$E(2R_e)$	Число КФС
ССП	-76,009838	75,803529	75,595180	1
КВ-ОД	-76,150015	75,992140	75,844817	361
КВ-ОДТЧ	-76,157626	75,013418	75,900896	17678
Полное КВ	-76,157866	76,014521	75,905247	256473

Как и следовало ожидать, из таблицы видно, что ошибка, связанная с использованием метода Хартри-Фока (ССП), увеличивается с увеличением межъядерного расстояния.