

Химический факультет Московского государственного университета  
им.М.В.Ломоносова  
Кафедра физической химии

## Эффективные операторы в теории строения электронных оболочек молекул

А.В.Зайцевский

Публикуется в соответствии с решением  
кафедры физической химии от 15.06.2004

# Содержание

<b>1</b>	<b>Квантовомеханические эффективные операторы</b>	<b>5</b>
1.1	Модельное пространство, эффективный гамильтониан, волновые операторы	5
1.2	Эффективные операторы . . . . .	10
1.3	Коммутационные соотношения для эффективных операторов . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Формальная теория возмущений для эффективных операторов</b>	<b>17</b>
2.1	Построение блоховского эффективного гамильтониана . . . . .	18
2.2	Эффективные операторы свойств . . . . .	21
2.3	Каноническая теория возмущений . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Эффективные операторы для электронных подсистем молекул</b>	<b>26</b>
3.1	Модельные пространства . . . . .	26
3.2	Многочастичная теория возмущений. . . . .	27
3.3	Структура и общие свойства эффективных операторов многоэлектронных систем . . . . .	28
3.4	Эффективные гамильтонианы и моделирование электронной структуры: “магнитный” гамильтониан Гайзенберга . . . . .	35

# Предварительные замечания

**Зачем это нужно?** Аппарат эффективных операторов — один из основных инструментов квантовой механики — играет совершенно особую роль в теории строения и спектров молекул. В частности, он

- служит основой огромного числа моделей строения электронных оболочек молекул и твердых тел и соответствующих этим моделям полуэмпирических методов расчета электронной структуры; в качестве примера можно привести известные методы Хюккеля и варианты приближения “пренебрежения дифференциальным перекрыванием АО”. Нельзя не только разрабатывать новые модели, но и правильно оценивать возможности имеющихся, если игнорировать этот факт и всерьез полагать, что модельные гамильтонианы — всего лишь результаты ограничения и упрощения полного гамильтониана;
- широко используется во многих вариантах неэмпирических расчетов электронного строения молекул, особенно при исследовании электронно-возбужденных состояний и процессов, протекающих с разрывом/образованием кратных связей. Знание основ теории эффективных операторов необходимо для правильного выбора расчетного метода и оценки адекватности получаемых результатов;
- представляет собой важнейшее средство анализа экспериментальных спектров, особенно электронно-колебательно-вращательных и колебательно-вращательных спектров высокого разрешения;
- необходим для формулировки большинства способов описания влияния релятивистских эффектов на строение и свойства молекул.

**Суть описываемого подхода** состоит в переходе от обычных квантовомеханических операторов, действующих во всем бесконечномерном пространстве состояний, к так называемым эффективным операторам, которые действуют в заданном подпространстве конечной (как правило, небольшой) размерности, но несут ту же информацию о *части* состояний системы, что и исходные операторы. Иными словами, речь идет о создании маленькой квантовой механики в заранее выделенном подпространстве, эквивалентной обычной квантовой механике — правда, лишь в том, что касается небольшой части состояний системы. Работать с эффективными операторами, извлекать из них характеристики системы, а также моделировать их достаточно просто; сложнее их строить.

**Пособие предназначено** для студентов старших курсов и аспирантов, специализирующихся в области физической химии, теории строения молекул, квантовой механики и молекулярной спектроскопии. Кроме того, я надеюсь, что оно может быть полезно всем желающим разобраться в том, что представляют собой на самом деле полуэмпирические и модельные подходы квантовой химии.

**Что необходимо знать, чтобы пользоваться этим пособием?** Предполагается знакомство с основами линейной алгебры, квантовой механики и квантовой химии в объеме обычных университетских курсов. Особенно важно уметь работать с матричными представлениями операторов (сразу заметим, что на бесконечномерность пространства состояний и связанные с этим проблемы мы не будем обращать внимания) и оперировать с разложениями многоэлектронных волновых функций по базисам слейтеровских детерминантов. Пробелы легко восполняются при помощи стандартных учебников; я полагаю, что для этого лучше всего подходят

- А.С.Давыдов. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963
- И.В.Абаренков, В.Ф.Братцев, А.В.Тулуб. Начала квантовой химии. М., “Высшая школа”, 1989

**Как читать пособие?** Лучше всего слева направо и сверху вниз, *решая по ходу дела все задачи*. Предлагаемый текст не рассчитан на использование в качестве справочника.

Автор признателен Ю.В.Новаковской за многочисленные полезные обсуждения, замечания и предложения.

# 1 Квантовомеханические эффективные операторы

Прежде всего мы определим ключевые понятия и получим фундаментальные уравнения общей теории квантовомеханических эффективных операторов. Далее мы остановимся на важнейших свойствах этих объектов, обращая внимание на сходство и различие обычной и “эффективной” квантовой механики.

## 1.1 Модельное пространство, эффективный гамильтониан, волновые операторы

■ Предположим, что нас интересуют  $M$  решений стационарного уравнения Шредингера с гамильтонианом  $\mathcal{H}$

$$\mathcal{H}|\psi_\mu\rangle = E_\mu|\psi_\mu\rangle$$

Выделим в пространстве состояний системы подпространство — *модельное пространство*  $\mathcal{L}_P$  (пока будем считать, что его размерность равна  $M$ ), такое, что проекции всех искомым векторов состояния  $|\psi_\mu\rangle$  на это подпространство не слишком малы. Обычно модельное пространство определяют как линейную оболочку известного набора (ортогональных) векторов  $\{|m\rangle\}$ , и проектор на  $\mathcal{L}_P$  записывается как

$$P = \sum_{m=1}^M |m\rangle\langle m|$$

Дополним набор  $\{|m\rangle\}$  до базиса во всем модельном пространстве. Матрица проектора  $P$  в этом базисе

$\mathcal{L}_P$	$\mathcal{L}_P^\perp$								
<table style="border-collapse: collapse; width: 100%; height: 100%;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;"> <table style="border-collapse: collapse; width: 100%; height: 100%;"> <tr> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> </table> </td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> </table>	<table style="border-collapse: collapse; width: 100%; height: 100%;"> <tr> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> </table>	1	0	0	0	0	0	0	0
<table style="border-collapse: collapse; width: 100%; height: 100%;"> <tr> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> </table>	1	0	0	0	0				
1	0								
0	0								
0	0								

Проектор на ортогональное дополнение  $\mathcal{L}_P$  ( $\mathcal{L}_P^\perp$  — *внешнее пространство*)

$$Q = 1 - P = \sum_{j: j>M} |j\rangle\langle j|$$

представляется матрицей

0	0
0	$\begin{matrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \dots \\ & & & 0 \\ & & & & \dots \\ & & & & & 0 \end{matrix}$

Искомые векторы  $\{|\psi_\mu\rangle\}$  также растягивают некое  $M$ -мерное подпространство  $\mathcal{L}_{\mathcal{P}}$  с проектором

$$\mathcal{P} = \sum_{\mu=1}^M |\psi_\mu\rangle\langle\psi_\mu|$$

■ *Эффективный гамильтониан  $\tilde{H}$*

- действует в  $\mathcal{L}_P$ :  $\tilde{H} = P\tilde{H}P$ ,

	0
0	0

- его собственные значения — подмножество собственных значений полного гамильтониана

$$\tilde{H}|\tilde{\psi}_\mu\rangle = E_\mu|\tilde{\psi}_\mu\rangle$$

(собственные векторы  $|\tilde{\psi}_\mu\rangle$  называются *модельными векторами*) и

- существует линейное биективное отображение  $\Omega : \mathcal{L}_P \Rightarrow \mathcal{L}_{\mathcal{P}}$  (*правый волновой оператор*), переводящее модельные векторы в искомые векторы состояния:

$$\Omega|\tilde{\psi}_\mu\rangle = |\psi_\mu\rangle$$

Заметим, что

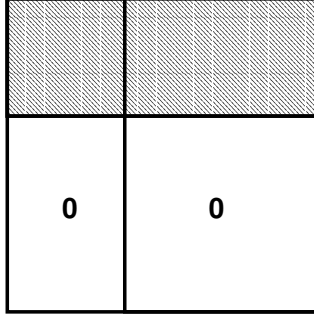
$$\Omega = \Omega P$$

	0
	0

Кроме того,  $\mathcal{P}\Omega = \Omega$ .

Обратное отображение  $\mathcal{L}_{\mathcal{P}} \implies \mathcal{L}_P : \tilde{\Omega}|\psi_\mu\rangle = |\tilde{\psi}_\mu\rangle$  — левый волновой оператор. Очевидно,  $\tilde{\tilde{\Omega}} = \tilde{\Omega}\mathcal{P}$  и

$$\tilde{\tilde{\Omega}} = P\tilde{\Omega}$$



Произведение  $\tilde{\tilde{\Omega}}\Omega$  действует как единица на любую функцию модельного пространства и срезает любую функцию вне его, значит,

$$\tilde{\tilde{\Omega}}\Omega = P.$$

Аналогично

$$\Omega\tilde{\tilde{\Omega}} = \mathcal{P}.$$

Заменим в уравнении Шредингера  $|\psi_\mu\rangle$  на  $\Omega|\tilde{\psi}_\mu\rangle$

$$\mathcal{H}\Omega|\tilde{\psi}_\mu\rangle = \Omega E_\mu|\tilde{\psi}_\mu\rangle$$

а  $E_\mu|\tilde{\psi}_\mu\rangle$  — на  $\tilde{H}|\tilde{\psi}_\mu\rangle$ :

$$\mathcal{H}\Omega|\tilde{\psi}_\mu\rangle = \tilde{H}\Omega|\tilde{\psi}_\mu\rangle$$

Поскольку собственные векторы  $\tilde{H}$  растягивают *все* модельное пространство, уравнение можно считать операторным:

$$\mathcal{H}\Omega = \Omega\tilde{H}$$

(волновой оператор сплетает  $\mathcal{P}\mathcal{H}\mathcal{P}$  и  $\tilde{H}$ ). Это *обобщенное уравнение Блоха*.

Домножив его слева на  $\tilde{\Omega}$ , получаем явное выражение для  $\mathcal{H}$  в терминах отображений:

$$\tilde{H} = \tilde{\Omega}\mathcal{H}\Omega$$

■ **Эффективный гамильтониан Блоха.** Простейший и наиболее известный вариант теории получается, если полагать, что модельные векторы — проекции искомого вектора на модельное пространство:

$$|\tilde{\psi}_{B\mu}\rangle = P|\psi_\mu\rangle$$

то есть  $\tilde{\Omega}_B = P\mathcal{P}$ . При действии соответствующего оператора  $\Omega_B$  на компоненту точного вектора в модельном пространстве ничего не происходит ( $P\Omega_B P|\psi_\mu\rangle = P\Omega_B|\tilde{\psi}_{B\mu}\rangle = P|\psi_\mu\rangle$ ); если таковые компоненты образуют базис в  $\mathcal{L}_P$ , то верно операторное соотношение

$$P\Omega_B = P, \text{ то есть } \Omega_B = P + Q\Omega_B$$

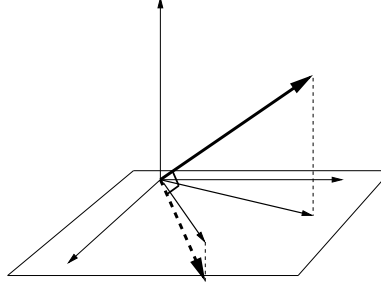
Выражение для эффективного гамильтониана

$$\widetilde{H}_B = P \mathcal{P} \mathcal{H} \Omega_B = P \mathcal{H} \Omega_B$$

при подстановке в обобщенное уравнение Блоха дает

$$\mathcal{H} \Omega = \Omega \mathcal{H} \Omega$$

Из геометрических соображений ясно, что



- углы между проекциями отличны от углов между проектируемыми векторами  $\implies \{|\tilde{\psi}_{B\mu}\rangle\}$  неортогональны  $\implies \widetilde{H}_B$  неэрмитов;
- проекции короче проектируемых векторов. Обычно удобно считать, что  $|\tilde{\psi}_{B\mu}\rangle$  нормированы, тогда длины  $|\psi_\mu\rangle$  ( $N_\mu = \langle \tilde{\psi}_{B\mu} | \tilde{\psi}_{B\mu} \rangle^{1/2}$ ) больше единицы.

■ Вообще говоря,  $\widetilde{H}$  не обязан быть эрмитовым. Это не всегда приятно. Можно

- смириться; придется проявлять изобретательность при работе с другими квантово-механическими операторами (потом).
- немного изменить постановку задачи. Возьмем вместо левого волнового оператора оператор, эрмитово сопряженный к правому ( $\Omega^\dagger$ ), который тоже переводит  $\mathcal{L}_\mathcal{P}$  в  $\mathcal{L}_\mathcal{P}$ . Из уравнения Шредингера получаем

$$\Omega^\dagger \mathcal{H} \Omega |\tilde{\psi}_\mu\rangle = E_\mu \Omega^\dagger \Omega |\tilde{\psi}_\mu\rangle.$$

Это можно воспринимать как обобщенное уравнение на собственные значения

$$\widetilde{H}' |\tilde{\psi}_\mu\rangle = E_\mu T |\tilde{\psi}_\mu\rangle$$

эрмитова “эффективного гамильтониана”  $\widetilde{H}' = \Omega^\dagger \mathcal{H} \Omega$  с нетривиальным эффективным метрическим оператором  $T = \Omega^\dagger \Omega$ . Векторы – решения этой проблемы опять-таки будут неортогональны (ортогональны с весом  $T$ ).

- заметить, что если оператор  $\Omega$  *изометричен*

$$\Omega^\dagger \Omega = P,$$

то метрический оператор тривиален ( $T = P$ ) и мы возвращаемся к исходной формулировке с  $\widetilde{\Omega} = \Omega^\dagger$  и эрмитовым эффективным гамильтонианом

$$\widetilde{H} = \widetilde{H}' = \Omega^\dagger \mathcal{H} \Omega$$



**Примечание.** Изометрический волновой оператор часто записывают в виде

$$\Omega = \sum_{\nu=1}^M |\psi_\nu\rangle\langle\tilde{\psi}_\nu| \quad \left( \tilde{\Omega} = \Omega^\dagger = \sum_{\nu=1}^M |\tilde{\psi}_\nu\rangle\langle\psi_\nu| \right)$$

■ **Канонический эффективный гамильтониан де Клуазо.** Если мы все же считаем собственные векторы  $\mathcal{H}$  нормированными, то собственные векторы  $\tilde{H}_B$  удовлетворяют условию

$$\delta_{\mu\nu} = \langle\psi_{B\mu}|\psi_{B\nu}\rangle = \langle\tilde{\psi}_{B\mu}|\Omega_B^\dagger\Omega_B|\tilde{\psi}_{B\nu}\rangle,$$

то есть ортонормированы с весом  $\Omega_B^\dagger\Omega_B$ . Это означает, что их матрица перекрывания  $S = (\Omega_B^\dagger\Omega_B)^{-1}$  (здесь и далее имеется в виду, что обращение выполняется там, где можно — в данном случае в пределах  $\mathcal{L}_P$ !). Ортонормируем их по Левдину с помощью преобразования  $S^{-1/2} = (\Omega_B^\dagger\Omega_B)^{1/2}$

$$|\tilde{\psi}_{B\mu}\rangle \implies |\tilde{\psi}_{C\mu}\rangle = (\Omega_B^\dagger\Omega_B)^{1/2}|\tilde{\psi}_{B\mu}\rangle, \quad \langle\psi_{C\mu}|\psi_{C\nu}\rangle = \delta_{\mu\nu}$$

Поскольку при этом преобразовании ответ не должен пострадать ( $\Omega_C|\tilde{\psi}_{C\mu}\rangle = \Omega_B|\tilde{\psi}_{B\mu}\rangle$ ), мы должны соответствующим образом изменить волновой оператор:

$$\Omega_B \implies \Omega_C : \Omega_C|\tilde{\psi}_{C\mu}\rangle = \Omega_B|\tilde{\psi}_{B\mu}\rangle$$

Очевидно,

$$\Omega_C = \Omega_B(\Omega_B^\dagger\Omega_B)^{-1/2}$$

и легко проверить, что

$$\Omega_C^\dagger\Omega_C = P, \text{ то есть } \tilde{\Omega}_C = \Omega_C^\dagger$$

— новый волновой оператор  $\Omega_C$  изометричен и соответствующий эффективный гамильтониан — канонический эффективный гамильтониан де Клуазо

$$\tilde{H}_C = \tilde{\Omega}_C\mathcal{H}\Omega_C = \Omega_C^\dagger\mathcal{H}\Omega_C$$

эрмитов.

**Примечание.** Разных изометрических волновых операторов много, особенность канонического волнового оператора  $\Omega_C$  — эрмитовость его кусочка в модельном пространстве:

$$P\Omega_C P = P\Omega_B(\Omega_B^\dagger\Omega_B)^{-1/2}P = P(\Omega_B^\dagger\Omega_B)^{-1/2}P = P\Omega_C^\dagger P$$

**Задача.** Покажите, что в блоховской формулировке теории

$$\tilde{\Omega}_B = (\Omega_B^\dagger\Omega_B)^{-1}\Omega_B^\dagger$$

(напоминаем, что  $\tilde{\Omega}_B = P\mathcal{P}$ ).

**Задача.** Из решения предыдущей задачи следует, что эффективный гамильтониан Блоха можно представить в виде  $\tilde{H}_B = \tilde{\Omega}_B\mathcal{H}\Omega_B = (\Omega_B^\dagger\Omega_B)^{-1}\Omega_B^\dagger\mathcal{H}\Omega_B$ . Покажите, что собственные значения *приближенного* эффективного гамильтониана, получаемого при подстановке приближенного волнового оператора  $\Omega_B$  в эту формулу, являются оценками соответствующих точных собственных значений  $\mathcal{H}$  сверху.

| *Задача.* Докажите, что  $(\Omega_B^\dagger \Omega_B)^{-1} = P \mathcal{P} P$

| *Задача.* Покажите, что блоховский и канонический волновые операторы могут быть выражены через проекционные операторы:

$$\Omega_C = \mathcal{P}(P \mathcal{P} P)^{-1/2}, \quad \Omega_B = \mathcal{P}(P \mathcal{P} P)^{-1}$$

## 1.2 Эффективные операторы

■ *Эффективный оператор*  $\tilde{A}$ , соответствующий квантовомеханическому оператору  $\mathcal{A}$

- действует в модельном пространстве:  $\tilde{A} = P \tilde{A} P$
- его матричные элементы, вычисленные с собственными векторами эффективного гамильтониана, должны совпадать с соответствующими матричными элементами  $\mathcal{A}$  между (нормированными) собственными векторами полного гамильтониана

$$\mathcal{A}_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu | \mathcal{A} | \psi_\nu \rangle$$

(или  $\mathcal{A}_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu | \mathcal{A} | \psi_\nu \rangle N_\mu^{-1} N_\nu^{-1}$ , если длина собственных векторов  $\mathcal{H}$  равна не единице, а  $N_\mu$ ).

■ Учитывая  $|\psi_\nu\rangle = \Omega |\tilde{\psi}_\nu\rangle$  и сопряженное соотношение  $\langle \psi_\nu | = \langle \tilde{\psi}_\nu | \Omega^\dagger$ , записываем

$$\langle \psi_\mu | \mathcal{A} | \psi_\nu \rangle = \langle \tilde{\psi}_\mu | \Omega^\dagger \mathcal{A} \Omega | \tilde{\psi}_\nu \rangle = \langle \tilde{\psi}_\mu | \tilde{A} | \tilde{\psi}_\nu \rangle,$$

где мы определяем эффективный оператор как

$$\tilde{A} = \Omega^\dagger \mathcal{A} \Omega.$$

Если волновой оператор *изометричен*,  $\{|\tilde{\psi}_\mu\rangle\}$  и  $\{|\psi_\mu\rangle\}$  могут быть нормированы на единицу одновременно; тогда  $\langle \tilde{\psi}_\mu | \tilde{A} | \tilde{\psi}_\nu \rangle = \mathcal{A}_{\mu\nu}$ . Поскольку в этом случае  $\Omega^\dagger$  совпадает с  $\tilde{\Omega}$ , введенное определение эффективного оператора справедливо и для эффективного гамильтониана ( $\mathcal{A} = \mathcal{H}$ ).

■ В случае произвольной пары волновых операторов  $(\tilde{\Omega}, \Omega)$  и неэрмитова  $\tilde{H}$  все обстоит несколько хуже. Во-первых,

$$\tilde{H} = \tilde{\Omega} \mathcal{H} \Omega \neq \Omega^\dagger \mathcal{H} \Omega,$$

то есть эффективный гамильтониан в наше определение эффективного оператора не вписывается. Кроме того, не очень удобно, что матричный элемент оператора  $\tilde{A} = \Omega^\dagger \mathcal{A} \Omega$

$$\tilde{A}_{\mu\nu} = \langle \tilde{\psi}_\mu | \Omega^\dagger \mathcal{A} \Omega | \tilde{\psi}_\nu \rangle = \langle \psi_\mu | \mathcal{A} | \psi_\nu \rangle$$

вообще говоря, *не* равен  $\mathcal{A}_{\mu\nu}$ , если собственные векторы эффективного гамильтониана нормированы на единицу (а, значит, нормы  $\{|\psi_\mu\rangle\}$ , скорее всего, не единичны).

Здесь уместно вспомнить, что *левые собственные векторы* неэрмитова оператора, в том числе и эффективного гамильтониана

$$|\tilde{\psi}_\mu^\perp\rangle : \langle \tilde{\psi}_\mu^\perp | \tilde{H} = \langle \tilde{\psi}_\mu^\perp | E_\mu, \quad \text{или} \quad \tilde{H}^\dagger |\tilde{\psi}_\mu^\perp\rangle = E_\mu |\tilde{\psi}_\mu^\perp\rangle,$$

отличны от обычных (правых), неортогональны друг другу, но *биортогональны* (и при соответствующей нормировке *биортонормальны*) правым векторам, то есть

$$\langle \tilde{\psi}_\mu^\perp | \tilde{\psi}_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$$

| **Задача.** Докажите биортогональность для случая  $E_\mu \neq E_\nu$

Использование левых собственных векторов позволяет записать правый волновой оператор в виде

$$\Omega = \sum_{\nu=1}^M |\psi_\nu\rangle \langle \tilde{\psi}_\nu^\perp|$$

(корректность такой записи проверяется действием на  $|\tilde{\psi}_\mu\rangle$ ). Заметим, что соответствующее представление  $\tilde{\Omega}$  зависит от способа нормировки собственных векторов:

$$\tilde{\Omega} = \sum_{\nu=1}^M |\tilde{\psi}_\nu\rangle N_\nu^{-2} \langle \psi_\nu|$$

Немедленно убеждаемся, что

$$\langle \tilde{\psi}_\mu^\perp | \tilde{H} | \tilde{\psi}_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} E_{\mu\nu} = \mathcal{H}_{\mu\nu}.$$

Определив эффективный оператор произвольной величины в точной аналогии с эффективным гамильтонианом

$$\tilde{A} = \tilde{\Omega} \mathcal{A} \Omega$$

и предположив, что  $\{|\psi_\mu\rangle\}$  *нормированы на единицу* ( $N_\nu = 1$ ), а, следовательно, нормы векторов  $\{|\tilde{\psi}_\mu\rangle\}$  от единицы отличны, получаем

$$\tilde{A} = \sum_{\mu\nu} |\tilde{\psi}_\mu\rangle \langle \psi_\mu | \tilde{A} | \psi_\nu \rangle \langle \tilde{\psi}_\nu^\perp|$$

$$\langle \tilde{\psi}_\mu^\perp | \tilde{A} | \tilde{\psi}_\nu \rangle = \langle \psi_\mu | A | \psi_\nu \rangle = \mathcal{A}_{\mu\nu}$$

### 1.3 Коммутационные соотношения для эффективных операторов

■ *Коммутационные соотношения* играют ключевую роль в квантовой механике. Излишне говорить о важности выражения для коммутатора координаты и импульса

$$[x, p_x] = i$$

или о роли интегралов движения — не зависящих от времени операторов

$$\mathcal{A} : \quad [\mathcal{A}, \mathcal{H}] = 0$$

Еще пример: в теории взаимодействия системы частиц с излучением используется коммутационное соотношение

$$[x, \mathcal{H}] = \frac{i}{m} p_x$$

где  $m$  — масса частицы. Вычисление матричных элементов левой и правой части соотношения между двумя собственными векторами  $\mathcal{H}$  приводит к равенству

$$(E_\mu - E_\nu) \langle \psi_\mu | x | \psi_\nu \rangle = \frac{i}{m} \langle \psi_\mu | p_x | \psi_\nu \rangle,$$

из которого следует эквивалентность представлений длины и скорости диполя для сил осцилляторов переходов.

Возникает вопрос о сохранении коммутационных соотношений при переходе от обычных операторов к их эффективным аналогам в заданном модельном пространстве: если  $\mathcal{C}$  — коммутатор операторов  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$

$$[\mathcal{A}, \mathcal{B}] = \mathcal{A}\mathcal{B} - \mathcal{B}\mathcal{A} = \mathcal{C}$$

справедливо ли для соответствующих эффективных операторов  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$ ,  $\tilde{C}$  соотношение

$$[\tilde{A}, \tilde{B}] = \tilde{C} ?$$

■ Ограничимся анализом случая изометрического волнового оператора ( $\tilde{\Omega} = \Omega^\dagger$ ,  $\Omega^\dagger \Omega = P$ ):

$$[\tilde{A}, \tilde{B}] = \Omega^\dagger (\mathcal{A}\Omega\Omega^\dagger\mathcal{B} - \mathcal{B}\Omega\Omega^\dagger\mathcal{A})\Omega = \Omega^\dagger (\mathcal{A}\mathcal{P}\mathcal{B} - \mathcal{B}\mathcal{P}\mathcal{A})\Omega.$$

В общем случае коммутатор эффективных операторов не должен совпасть с эффективным оператором коммутатора

$$\tilde{C} = \Omega^\dagger (\mathcal{A}\mathcal{B} - \mathcal{B}\mathcal{A})\Omega.$$

Однако если  $\mathcal{A}$  коммутирует с проектором  $\mathcal{P}$ , то совпадение обеспечено

$$\Omega^\dagger (\mathcal{A}\mathcal{P}\mathcal{B} - \mathcal{B}\mathcal{P}\mathcal{A})\Omega = \Omega^\dagger \mathcal{P}\mathcal{A}\mathcal{B}\Omega - \Omega^\dagger \mathcal{B}\mathcal{A}\mathcal{P}\Omega = \Omega^\dagger (\mathcal{A}\mathcal{B} - \mathcal{B}\mathcal{A})\Omega$$

(если  $[\mathcal{B}, \mathcal{P}] = 0$ , результат тот же).

Следствия:

- Поскольку гамильтониан коммутирует с  $\mathcal{P}$ , для *любого* оператора  $\mathcal{A}$

$$\mathcal{C} = [\mathcal{H}, \mathcal{A}] \implies \tilde{C} = [\tilde{H}, \tilde{A}].$$

Поэтому, например, для эффективных операторов координаты и импульса выполняется равенство

$$[\tilde{x}, \tilde{H}] = \frac{i}{m} \tilde{p}_x$$

В то же время для связанных состояний, как правило,

$$[\tilde{x}, \tilde{p}_x] \neq i$$

что неудивительно, так как векторы таких состояний не являются собственными векторами ни  $x$ , ни  $p_x$ .

- Если  $\mathcal{B}$  — интеграл движения (оператор, коммутирующий с  $\mathcal{H}$ ), у  $\mathcal{H}$  и  $\mathcal{B}$  есть общая система собственных векторов. Допустим, что  $\mathcal{L}_{\mathcal{P}}$  устроено так, что принадлежащие ему состояния не вырождены с состояниями из его ортогонального дополнения к  $\mathcal{L}_{\mathcal{P}}$ :

$$E_{\mu} \neq E_{\gamma}$$

$$\mu: |\psi_{\mu}\rangle \in \mathcal{L}_{\mathcal{P}} \quad \gamma: |\psi_{\gamma}\rangle \in \mathcal{L}_{\mathcal{P}}^{\perp}$$

Тогда при переходе от любого набора собственных векторов  $\mathcal{H}$  к набору общих собственных векторов  $\mathcal{H}$  и  $\mathcal{B}$  подпространство  $\mathcal{L}_{\mathcal{P}}$  не изменится. Отсюда сразу следует, что  $\mathcal{B}$  коммутирует с  $\mathcal{P}$  и

$$\mathcal{C} = [\mathcal{B}, \mathcal{A}] \implies \tilde{\mathcal{C}} = [\tilde{\mathcal{B}}, \tilde{\mathcal{A}}]$$

для любого оператора  $\mathcal{A}$ .

Таким образом, при переходе к “эффективной” квантовой механике в модельном пространстве сохраняется лишь часть коммутационных соотношений, однако при некоторых дополнительных условиях интегралы движения сохраняют свой смысл.

- **Симметрия эффективных операторов.** Из упомянутых выше выражений для волновых операторов

$$\Omega_C = \mathcal{P}(P\mathcal{P}P)^{-1/2}, \quad \Omega_B = \mathcal{P}(P\mathcal{P}P)^{-1}$$

следует, что операция симметрии (унитарная операция  $\mathcal{O}$ , коммутирующая с  $\mathcal{H}$ ) коммутирует и с  $\Omega_C$  ( $\Omega_B$ ) при условии, что модельное пространство выбрано инвариантным относительно преобразований симметрии ( $[\mathcal{O}, P] = 0$ ); в этом случае и  $[\mathcal{O}, \mathcal{P}] = 0$  — иначе не удастся выполнить условия о ненулевых проекциях искомым  $M$  собственным векторов  $\mathcal{H}$  на модельное пространство.

- Пусть  $\mathcal{H}$  зависит непрерывным образом от некоторого параметра  $q$  и

$$\mathcal{H}(q) = \mathcal{H}(0) + \mathcal{D}q + \dots, \quad \mathcal{D} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}.$$

Выберем модельное пространство, *от параметра не зависящее*. Несложно установить, что для эффективного гамильтониана и его собственных векторов справедливы теоремы Гельмана–Фейнмана в виде

$$\frac{\partial E_{\mu}}{\partial q} = \frac{\partial}{\partial q} \langle \tilde{\psi}_{\mu}^{\perp\perp} | \tilde{H} | \tilde{\psi}_{\mu} \rangle = \langle \tilde{\psi}_{\mu}^{\perp\perp} | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial q} | \tilde{\psi}_{\mu} \rangle$$

$$\langle \tilde{\psi}_{\mu}^{\perp\perp} | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial q} | \tilde{\psi}_{\nu} \rangle = (E_{\mu} - E_{\nu}) \langle \tilde{\psi}_{\mu}^{\perp\perp} | \frac{\partial}{\partial q} | \tilde{\psi}_{\nu} \rangle$$

**Задача.** Покажите это, продифференцировав соотношения

$$\langle \tilde{\psi}_{\mu}^{\perp\perp} | \tilde{H} | \tilde{\psi}_{\nu} \rangle = E_{\mu} \delta_{\mu\nu} \quad \text{и} \quad \langle \tilde{\psi}_{\mu}^{\perp\perp} | \tilde{\psi}_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu}$$

по параметру.

Маленькая квантовая механика в модельном пространстве была бы похожа на квантовую механику в гильбертовом пространстве, если

$$\frac{\partial \tilde{H}}{\partial q} = \tilde{D}$$

Так ли это? Один из практически важных аспектов этого вопроса: модели электронной структуры часто определяются приближенным эффективным гамильтонианом. Можно ли, скажем, определить оператор дипольного момента в рамках такой модели как производную гамильтониана по внешнему полю?

Ограничимся случаем изометрических волновых операторов и эрмитовых эффективных гамильтонианов. Тогда

$$\frac{\partial \tilde{H}}{\partial q} = \frac{\partial \Omega^\dagger}{\partial q} \mathcal{H} \Omega + \Omega^\dagger \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \Omega + \Omega^\dagger \mathcal{H} \frac{\partial \Omega}{\partial q}.$$

Учитывая уравнение Блоха  $\mathcal{H} \Omega = \Omega \tilde{H}$  и сопряженное ему соотношение  $\Omega^\dagger \mathcal{H} = \tilde{H} \Omega^\dagger$ , получаем

$$\frac{\partial \tilde{H}}{\partial q} = \frac{\partial \Omega^\dagger}{\partial q} \Omega \tilde{H} + \tilde{D} + \tilde{H} \Omega^\dagger \frac{\partial \Omega}{\partial q}$$

Дифференцируя условие изометрии  $\Omega^\dagger \Omega = P$ , устанавливаем, что  $\frac{\partial \Omega^\dagger}{\partial q} \Omega = -\Omega^\dagger \frac{\partial \Omega}{\partial q}$  и

$$\frac{\partial \tilde{H}}{\partial q} = \tilde{D} + \left[ \tilde{H}, \Omega^\dagger \frac{\partial \Omega}{\partial q} \right]$$

то есть производная эффективного гамильтониана — не совсем то же, что эффективный оператор производной гамильтониана. Для матричных элементов

$$\langle \tilde{\psi}_\mu | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial q} | \tilde{\psi}_\nu \rangle = \langle \tilde{\psi}_\mu | \tilde{D} | \tilde{\psi}_\nu \rangle + (E_\mu - E_\nu) \langle \tilde{\psi}_\mu | \Omega^\dagger \frac{\partial \Omega}{\partial q} | \tilde{\psi}_\nu \rangle$$

Ясно, что *при расчете средних значений* про это отличие можно забыть. Теория возмущений показывает, что и для недиагональных элементов (переходных значений) отличие обычно малосущественно.

Сухой остаток:

$M$ -мерное модельное пространство $\mathcal{L}_P = \text{span}\{ m\rangle\}$ $P = \sum_m  m\rangle\langle m $	$\Omega = \mathcal{P}\Omega P$ $\longrightarrow$ $\longleftarrow$ $\tilde{\Omega} = P\tilde{\Omega}P$	линейная оболочка $M$ собственных векторов $\mathcal{H}$ $\mathcal{L}_{\mathcal{P}} = \text{span}\{ \psi_\mu\rangle\}$ $\mathcal{P} = \sum_\mu  \psi_\mu\rangle\langle\psi_\mu $
--	--	--

$$\Omega\tilde{\Omega} = P \quad \tilde{\Omega}\Omega = \mathcal{P}$$

Эффективный гамильтониан  $\tilde{H} = P\tilde{H}P = \tilde{\Omega}\mathcal{H}\Omega$

$$\tilde{H}|\tilde{\psi}_\mu\rangle = E_\mu|\tilde{\psi}_\mu\rangle$$

$$|\psi_\mu\rangle = \Omega|\tilde{\psi}_\mu\rangle$$

$$\tilde{H}^\dagger|\tilde{\psi}_\mu^\perp\rangle = E_\mu|\tilde{\psi}_\mu^\perp\rangle$$

Обобщенное уравнение Блоха  $\mathcal{H}\Omega = \Omega\tilde{H}$

<p>Формализм Блоха:</p> $\tilde{\Omega}_B = P\mathcal{P} = P + Q\Omega_B P$ $\tilde{H}_B = P\mathcal{H}\Omega_B$ $\tilde{H}\Omega_B = \Omega_B\tilde{H}\Omega_B$ $ \tilde{\psi}_\mu\rangle = P \psi_\mu\rangle$ $\Omega_B = \sum_{\nu=1}^M  \psi_\nu\rangle\langle\tilde{\psi}_{B\nu}^\perp $ $= \mathcal{P}(P\mathcal{P}P)^{-1}$ $\tilde{\Omega}_B = \sum_{\nu=1}^M  \tilde{\psi}_{B\nu}\rangle N_\nu^{-2} \langle\psi_\nu $	$\Omega_C = \Omega_B(\Omega_B^\dagger\Omega_B)^{-1/2}$ $\iff$	<p>Канонический формализм:</p> $\tilde{\Omega}_C = \Omega_C^\dagger \quad (\Omega_C^\dagger\Omega_C = P)$ $\tilde{H}_C = \Omega_C^\dagger\mathcal{H}\Omega_C$ $\Omega_C^\dagger P = P\Omega_C$ $\langle\psi_\mu \psi_\nu\rangle = \langle\tilde{\psi}_{C\mu} \tilde{\psi}_{C\nu}\rangle$ $\Omega_C = \sum_{\nu=1}^M  \psi_\nu\rangle\langle\tilde{\psi}_{B\nu} $ $= \mathcal{P}(P\mathcal{P}P)^{-1/2}$ $\tilde{\Omega}_C = \sum_{\nu=1}^M  \tilde{\psi}_{B\nu}\rangle\langle\psi_\nu $
---	---	--

Эффективный оператор  $\tilde{A}$  величины  $\mathcal{A}$ : два определения

$\tilde{A} = \Omega^\dagger\mathcal{A}\Omega$ $\langle\psi_\mu \mathcal{A} \psi_\nu\rangle = \langle\tilde{\psi}_\mu \tilde{A} \tilde{\psi}_\nu\rangle$ <p>не согласуется с определением <math>\tilde{H}</math>, если он неэрмитов</p>	$\tilde{A} = \tilde{\Omega}\mathcal{A}\Omega$ $\langle\psi_\mu \mathcal{A} \psi_\nu\rangle = \langle\tilde{\psi}_\mu^\perp \tilde{A} \tilde{\psi}_\nu\rangle$ <p>всегда согласуется с определением <math>\tilde{H}</math></p>
--	---

Правила коммутации эффективных операторов:

$$\mathcal{C} = [\mathcal{A}, \mathcal{B}] \implies \tilde{C} = [\tilde{A}, \tilde{B}], \text{ если}$$

- $\mathcal{A} = \mathcal{H}$  или  $\mathcal{B} = \mathcal{H}$
- $\mathcal{A}$  или  $\mathcal{B}$  — интеграл движения

Симметрия: операция симметрии  $\mathcal{O}$ ,  $[\mathcal{O}, \mathcal{H}] = 0$

$$[\mathcal{O}, P] = 0 \implies [\mathcal{O}, \Omega] = 0, \quad [\mathcal{O}, \tilde{H}] = 0$$

$\mathcal{H} = \mathcal{H}(q)$ ,  $q$  — параметр,  $\mathcal{L}_P$  не зависит от  $q$

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial q} \text{ — почти, но не совсем } \frac{\partial \tilde{H}}{\partial q}$$





## 2 Формальная теория возмущений для эффективных операторов

Квантовомеханическая теория возмущений представляет собой наиболее традиционный, относительно простой и в то же время достаточно универсальный метод приближенного вычисления и анализа волновых и эффективных операторов. В этой главе мы рассмотрим общие принципы построения рядов стационарной теории возмущений для этих объектов; применимость получаемых результатов не будет ограничиваться задачами описания строения электронных оболочек молекул.

■ Определим разбиение гамильтониана системы на *невозмущенный гамильтониан*  $\mathcal{H}_0$  и *возмущение*  $\mathcal{V}$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}$$

таким образом, чтобы решения задачи на собственные значения для  $\mathcal{H}_0$  (невозмущенной задачи)

$$\mathcal{H}_0|k\rangle = e_k|k\rangle$$

можно было бы получить без труда. Потребуем дополнительно, чтобы модельное пространство было инвариантным относительно действия  $\mathcal{H}_0$ :

$$\mathcal{H}_0 P = P \mathcal{H}_0,$$

иными словами, чтобы  $\mathcal{L}_P$  растягивалось поднабором собственных векторов  $\mathcal{H}_0$ .

Кроме того, принято говорить, что возмущение  $\mathcal{V}$  должно быть в некотором смысле не слишком большим; определить этот смысл *a priori* — не построив теории возмущений и не исследовав ее сходимость — затруднительно.

Будем конструировать эффективные операторы в модельном пространстве в виде разложений по степеням  $\mathcal{V}$ :

$$\begin{aligned}\tilde{H} &= \tilde{H}^{(0)} \quad (\text{не зависит от } \mathcal{V}) \\ &+ \tilde{H}^{(1)} \quad (\text{линейно зависит от } \mathcal{V}) \\ &+ \tilde{H}^{(2)} \quad (\text{квадратичен по } \mathcal{V}) \\ &+ \dots \quad \text{etc}\end{aligned}$$

$$\tilde{A} = \tilde{A}^{(0)} + \tilde{A}^{(1)} + \tilde{A}^{(2)} + \dots$$

Это удобно делать посредством построения ряда

$$\Omega = \Omega^{(0)} + \Omega^{(1)} + \Omega^{(2)} + \dots$$

- Мы не будем пытаться получить разложения непосредственно для  $|\tilde{\psi}_\mu\rangle$  и  $E_\mu$  !!!

## 2.1 Построение блоховского эффективного гамильтониана

■ Оперировать с блоховской формулировкой теории наиболее просто. Во-первых,  $P\Omega_B P$  вообще ни от чего не зависит (это просто проектор  $P$ ) и нам остается лишь найти разложение  $Q\Omega_B P$ . Выключая возмущение, сразу заметим, что

$$\Omega_B^{(0)} = P, \quad Q\Omega_B^{(0)}P = 0$$

Чтобы найти остальные члены ряда,

- возьмем уравнение Блоха

$$\mathcal{H}\Omega_B = \Omega_B \mathcal{H}\Omega_B$$

(будет нужна только его проекция слева на внешнее подпространство),

- подставим туда разбиение гамильтониана на невозмущенную часть и возмущение,
- приведем уравнение к виду

(выражение, линейное по  $\Omega_B$  и не зависящее от  $\mathcal{V}$ ) =

(выражение со слагаемыми степени не ниже первой по  $\mathcal{V}$ ),

- подставим представление  $\Omega_B$  в виде ряда и потребуем, чтобы равенство выполнялось отдельно для каждой степени  $\mathcal{V}$  (величины разных степеней по  $\mathcal{V}$  независимы).

Итак,

$$Q\mathcal{H}_0\Omega_B + Q\mathcal{V}\Omega_B = Q\Omega_B\mathcal{H}_0\Omega_B + Q\Omega_B\mathcal{V}\Omega_B$$

. Учтем, что

$$Q\Omega_B\mathcal{H}_0\Omega_B = Q\Omega_B P\mathcal{H}_0\Omega_B = Q\Omega_B\mathcal{H}_0 P\Omega_B = Q\Omega_B\mathcal{H}_0 P = Q\Omega_B\mathcal{H}_0$$

и соберем не содержащие  $\mathcal{V}$  и линейные по  $\Omega_B$  слагаемые в левой части:

$$Q[\Omega_B, \mathcal{H}_0] = Q\mathcal{V}\Omega_B - Q\Omega_B\mathcal{V}\Omega_B$$

■ *Резольвента.* Работать непосредственно с уравнением, содержащим коммутатор неизвестного оператора, никому не хочется. Разрежем коммутатор на проекции на отдельные векторы модельного пространства:

$$Q[\Omega_B, \mathcal{H}_0] = Q[\Omega_B, \mathcal{H}_0]P = \sum_m^{\mathcal{L}_P} Q[\Omega_B, \mathcal{H}_0]|m\rangle\langle m|.$$

Заметим, что

$$Q[\Omega_B, \mathcal{H}_0]|m\rangle = Q\Omega_B\mathcal{H}_0|m\rangle - Q\mathcal{H}_0\Omega_B|m\rangle = Q(e_m - \mathcal{H}_0)\Omega_B|m\rangle,$$

а оператор

$$Q(e_m - \mathcal{H}_0) = Q(e_m - \mathcal{H}_0)Q = \sum_j^{\mathcal{L}_P^\perp} |j\rangle(e_m - e_j)\langle j|$$

обратим в ортогональном дополнении к модельному пространству, если только  $e_m \neq e_j$ .  
 Определим супероператор *резольвенты*

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{G}}: \quad \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{A}) &= \sum_m^{\mathcal{L}_P} (Q(e_m - \mathcal{H}_0)Q)^{-1} \mathcal{A}|m\rangle\langle m| \\ &= \sum_m^{\mathcal{L}_P} \sum_j^{\mathcal{L}_P^\perp} \frac{|j\rangle\langle j| \mathcal{A}|m\rangle\langle m|}{e_m - e_j} \\ \hat{\mathcal{G}}Q[\Omega_B, \mathcal{H}_0] &= Q\Omega_B\end{aligned}$$

и с его помощью избавимся от коммутатора:

$$Q\Omega_B = \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V}\Omega_B - \Omega_B\mathcal{V}\Omega_B)$$

Для слагаемых порядка  $n$

$$\Omega_B^{(n)} = \hat{\mathcal{G}}\left(\mathcal{V}\Omega_B^{(n-1)} - \sum_{k=1}^{n-1} \Omega_B^{(k)}\mathcal{V}\Omega_B^{(n-1-k)}\right);$$

в частности, в низших порядках получаем

$$\begin{aligned}\Omega_B^{(1)} &= \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V}) = \sum_m^{\mathcal{L}_P} \frac{Q}{e_m - \mathcal{H}_0} \mathcal{V}|m\rangle\langle m| \\ \Omega_B^{(2)} &= \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V}\hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V}) - \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V})\mathcal{V}) \\ &= \sum_m^{\mathcal{L}_P} \frac{Q}{e_m - \mathcal{H}_0} \mathcal{V} \frac{Q}{e_m - \mathcal{H}_0} \mathcal{V}|m\rangle\langle m| \\ &\quad - \sum_{m,m'}^{\mathcal{L}_P} \frac{Q}{(e_m - \mathcal{H}_0)(e_{m'} - \mathcal{H}_0)} \mathcal{V}|m'\rangle\langle m'|\mathcal{V}|m\rangle\langle m|.\end{aligned}\tag{1}$$

■ Вернемся к эффективному гамильтониану:

$$\begin{aligned}\widetilde{H}_B &= P\mathcal{H}\Omega_B = P\mathcal{H}_0\Omega_B + P\mathcal{V}\Omega_B \\ &= P\mathcal{H}_0P\Omega_B + P\mathcal{V}(P+Q)\Omega_B \\ &= P\mathcal{H}_0P + P\mathcal{V}P + P\mathcal{V}Q\Omega_B\end{aligned}$$

Зная разложение  $\Omega_B$  в ряд, сразу находим

$$\begin{aligned}\widetilde{H}_B^{(0)} &= P\mathcal{H}_0P \\ \widetilde{H}_B^{(1)} &= P\mathcal{V}P \\ \widetilde{H}_B^{(2)} &= P\mathcal{V}\Omega_B^{(1)} = P\mathcal{V}\hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V}) \\ &\dots \\ \widetilde{H}_B^{(n)} &= P\mathcal{V}\Omega_B^{(n-1)}\end{aligned}$$

С учетом последнего выражения можно переписать формулу для  $\Omega^{(n)}$ :

$$\Omega_B^{(n)} = \hat{\mathcal{G}}\left(\mathcal{V}\Omega_B^{(n-1)} - \sum_{k=1}^{n-1} \Omega_B^{(k)}\widetilde{H}_B^{(n-k)}\right)$$

Очевидно, до первого порядка теории возмущений включительно  $\widetilde{H}_B$  остается эрмитовым, однако поправка второго порядка

$$\widetilde{H}_B^{(2)} = P\mathcal{V} \sum_m^{\mathcal{L}_P} \frac{Q}{e_m - \mathcal{H}_0} \mathcal{V}|m\rangle\langle m|$$

уже неэрмитова — выражение для матричного элемента

$$\langle m'|\widetilde{H}_B^{(2)}|m\rangle = \frac{\langle m'|\mathcal{V}Q\mathcal{V}|m\rangle}{e_m - \mathcal{H}_0} = \sum_j^{\mathcal{L}_P^\perp} \frac{\langle m'|\mathcal{V}|j\rangle\langle j|\mathcal{V}|m\rangle}{e_m - e_j}$$

явно несимметрично относительно перестановки индексов  $m$  и  $m'$ .

**Задача.** Покажите, что сдвиг всех уровней энергии невозмущенного гамильтониана на заданную постоянную величину

$$e_k \longrightarrow e'_k = e_k + c, \quad \mathcal{H}_0 \longrightarrow \mathcal{H}'_0 = \mathcal{H}_0 + c$$

не изменяет результатов расчета по теории возмущений.

■ **Теория возмущений Эпштейна – Несбита.** Представим гамильтониан матрицей в заданном базисе ( $H_{kl} = \langle \tilde{\psi}_k | \mathcal{H} | \tilde{\psi}_l \rangle$ ) и определим невозмущенный гамильтониан, собственные векторы которого будут базисными векторами, а соответствующие невозмущенные энергии совпадут с диагональными матричными элементами гамильтониана ( $e_k = \langle \tilde{\psi}_k | \mathcal{H} | \tilde{\psi}_k \rangle \equiv H_{kk}$ ), то есть

$$\mathcal{H}_0 = \sum_k |k\rangle H_{kk} \langle k|$$

Матрица возмущения — матрица гамильтониана с удаленной диагональю. Если речь идет о многоэлектронной задаче и базис образован слейтеровскими детерминантами, такой вариант теории возмущений называется *теорией возмущений Эпштейна – Несбита*. В этом случае матрицы членов разложения эффективного гамильтониана и волнового оператора

$$\begin{aligned} (\widetilde{H}_B^{(0)})_{mm'} &= \delta_{mm'} H_{mm} \\ (\Omega_B^{(0)})_{mm'} &= \delta_{mm'} \\ (\widetilde{H}_B^{(1)})_{mm'} &= (1 - \delta_{mm'}) H_{mm} \\ (\Omega_B^{(1)})_{jm'} &= \frac{H_{jm'}}{H_{m'm'} - H_{jj}} \\ (\widetilde{H}_B^{(2)})_{mm'} &= \sum_j^{\mathcal{L}_P^\perp} \frac{H_{mj} H_{jm'}}{H_{m'm'} - H_{jj}} \end{aligned}$$

**Задача.** Выпишите выражение для поправки третьего порядка теории возмущений Эпштейна – Несбита к эффективному гамильтониану.

**Задача.** Пусть невозмущенные уровни энергии в модельном пространстве вырождены:  $e_1 = e_2 = \dots = e_M$ . Легко убедиться, что  $\widetilde{H}^{(0-2)} \equiv \widetilde{H}^{(0)} + \widetilde{H}^{(1)} + \widetilde{H}^{(2)}$  в этом случае эрмитов. В каком порядке проявится неэрмитовость эффективного гамильтониана?

## 2.2 Эффективные операторы свойств

■ Если мы определим эффективный оператор как

$$\tilde{A}_B = \Omega_B^\dagger \mathcal{A} \Omega_B,$$

то разложение  $\tilde{A}_B$  в ряд теории возмущений сразу получится из разложения  $\Omega_B$ :

$$\begin{aligned} \tilde{A}_B &= (P + \Omega_B^{(1)\dagger} + \Omega_B^{(2)\dagger} + \dots) \mathcal{A} (P + \Omega_B^{(1)} + \Omega_B^{(2)} + \dots) \\ &= \tilde{A}_B^{(0)} + \tilde{A}_B^{(1)} + \tilde{A}_B^{(2)} + \dots, \quad \text{где} \\ \tilde{A}_B^{(0)} &= P \mathcal{A} P \\ \tilde{A}_B^{(1)} &= \Omega_B^{(1)\dagger} \mathcal{A} P + P \mathcal{A} \Omega_B^{(1)} \\ \tilde{A}_B^{(2)} &= \Omega_B^{(1)\dagger} \mathcal{A} \Omega_B^{(1)} + \Omega_B^{(2)\dagger} \mathcal{A} P + P \mathcal{A} \Omega_B^{(2)}. \end{aligned}$$

**Задача.** Запишите выражение для поправки первого порядка теории возмущений Эпштейна – Несбита к эффективному оператору дипольного момента.

■ Альтернативное определение эффективного оператора ( $\tilde{A}_B = \tilde{\Omega}_B \mathcal{A} \Omega_B$ ) предполагает вычисление средних значений с использованием биортогональных векторов. Нам понадобится разложение  $\tilde{\Omega}_B$  в ряд.

Вспомнив фигурировавшее в предыдущей главе соотношение  $\tilde{\Omega}_B = (\Omega_B^\dagger \Omega_B)^{-1} \Omega_B^\dagger$ , мы должны лишь внимательно следить за порядками по  $\mathcal{V}$ :

$$\Omega_B^\dagger \Omega_B = P + \Omega_B^{(1)\dagger} \Omega_B^{(1)} + \dots$$

(для  $n \geq 1$  все  $\Omega_B^{(n)\dagger} P = P \Omega_B^{(n)} = 0$  и в выражении, в частности, нет слагаемых первого порядка),

$$(\Omega_B^\dagger \Omega_B)^{-1} = P - \Omega_B^{(1)\dagger} \Omega_B^{(1)} + \dots$$

(здесь мы воспользовались аналогом школьной формулы  $(1 - x)^{-1} = 1 - x + \dots$ )

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_B = (\Omega_B^\dagger \Omega_B)^{-1} \Omega_B^\dagger &= P \\ &+ \Omega_B^{(1)\dagger} \\ &+ \Omega_B^{(2)\dagger} - \Omega_B^{(1)\dagger} \Omega_B^{(1)} \\ &+ \dots \end{aligned} \tag{2}$$

**Задача.** Выведите выражение второго порядка теории возмущений для  $\tilde{A}_B = \tilde{\Omega}_B \mathcal{A} \Omega_B$ .

Заметим, что в первом порядке теории возмущений эффективные операторы, определенные двумя различными способами, совпадают.

**Задача.** Не получим ли мы совершенно новой теории возмущений для  $\tilde{H}_B$ , подставив разложения  $\tilde{\Omega}_B$  и  $\Omega_B$  в формулу  $\tilde{H}_B = \tilde{\Omega}_B (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) \Omega_B$ ?

### 2.3 Каноническая теория возмущений

Построение теории возмущений в рамках канонического формализма де Клуазо с изометрическим волновым оператором значительно сложнее: расцепить рекуррентные соотношения для поправок к волновому оператору (а они не ограничиваются только блоком  $Q\Omega$ !) и к эффективному гамильтониану не удастся.

■ Уравнение для “внешнего” блока волнового оператора ( $Q\Omega_C$ ) получается в принципе так же, как и в блоховской формулировке. Удобно ввести оператор *эффективного взаимодействия*

$$\tilde{V} \equiv \tilde{H} - P\mathcal{H}_0P = \tilde{H}^{(1)} + \tilde{H}^{(2)} + \dots,$$

тогда из обобщенного уравнения Блоха  $\Omega_C\tilde{H}_C = \mathcal{H}\Omega_C$  с учетом  $\tilde{H}_C = P\mathcal{H}_0P + \tilde{V}_C$  получим

$$Q[\Omega_C, \mathcal{H}_0] = Q\mathcal{V}\Omega_C - Q\Omega_C\tilde{V}_C,$$

что при помощи резольвенты преобразуется к

$$Q\Omega_C = \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V}\Omega_C - Q\Omega_C\tilde{V}_C).$$

В заданном порядке по  $\mathcal{V}$  находим

$$Q\Omega_C^{(n)} = \hat{\mathcal{G}}\left(\mathcal{V}\Omega_C^{(n-1)} - \sum_{l=1}^{n-1} Q\Omega_C^{(l)}\tilde{H}_C^{(n-l)}\right)$$

(ясно, что  $\tilde{H}_C^{(n)} = \tilde{V}_C^{(n)}$ , кроме  $n = 0$ ), то есть для построения  $Q\Omega_C^{(n)}$  нужны члены разложения  $\Omega_C$  и  $\tilde{H}_C$  до  $(n - 1)$ -го порядка включительно.

Немедленно устанавливаем, что в первом порядке

$$Q\Omega_C^{(1)} = \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V}) = Q\Omega_B^{(1)}$$

■ Поправки к  $P\Omega_C$  можно найти из условия изометрии:

$$\Omega_C^\dagger\Omega_C = P$$

Для слагаемых заданной степени по  $\mathcal{V}$  (выше нулевой, где все просто:  $\Omega_C^{(0)} = P$ )

$$\sum_{l=0}^n \Omega_C^{(l)\dagger}\Omega_C^{(n-l)} = 0$$

или

$$\Omega_C^{(0)\dagger}\Omega_C^{(n)} + \Omega_C^{(n)\dagger}\Omega_C^{(0)} = -\sum_{l=1}^{n-1} \Omega_C^{(l)\dagger}\Omega_C^{(n-l)}$$

Поскольку  $\Omega_C^{(0)} = P$ , а оператор  $P\Omega_C$  эрмитов,

$$P\Omega_C^{(n)} = -\frac{1}{2}\sum_{l=1}^{n-1} \Omega_C^{(l)\dagger}\Omega_C^{(n-l)},$$

то есть поправка любого порядка к части волнового оператора, действующей в модельном пространстве, выражается через поправки к  $\Omega_C$  низших порядков.

В случае  $n = 1$  сумма пуста и  $P\Omega_C^{(1)} = 0$ , следовательно, в первом порядке теории возмущений  $\Omega_C$  и  $\Omega_B$  совпадают.

■ Теперь найдем соотношение для членов разложения эффективного оператора. Проектируя обобщенное уравнение Блоха на модельное пространство, находим

$$P[\Omega_C, \mathcal{H}_0] = P\mathcal{V}\Omega_C - P\Omega_C\tilde{V}_C$$

Если учесть эрмитовость  $\mathcal{V}$ ,  $\tilde{V}$  и  $P\Omega_C$ , то равенство, эрмитово сопряженное последнему, запишется как

$$P[\mathcal{H}_0, \Omega_C] = \Omega_C^\dagger\mathcal{V}P - \tilde{V}_C\Omega_C^\dagger P$$

Складывая эти два уравнения; коммутаторы при этом взаимно уничтожаются:

$$P\mathcal{V}\Omega_C + \Omega_C^\dagger\mathcal{V}P - P\Omega_C\tilde{V}_C - \tilde{V}_C\Omega_C^\dagger P = 0$$

Для заданного порядка по  $\mathcal{V}$  с учетом все того же соотношения  $\Omega_C^{(0)} = P$  имеем

$$P\mathcal{V}\Omega_C^{(n-1)} + \Omega_C^{(n-1)\dagger}\mathcal{V}P - \sum_{l=1}^{n-1} (P\Omega_C^{(l)}\tilde{H}_C^{(n-l)} + \tilde{H}_C^{(l)}\Omega_C^{(n-l)\dagger}P) - 2\tilde{H}_C^{(n)} = 0,$$

откуда следует недостающая рекуррентная формула:

$$\tilde{H}_C^{(n)} = \frac{1}{2} \left\{ P\mathcal{V}\Omega_C^{(n-1)} + \Omega_C^{(n-1)\dagger}\mathcal{V}P - \sum_{l=1}^{n-1} (P\Omega_C^{(l)}\tilde{H}_C^{(n-l)} + \tilde{H}_C^{(l)}\Omega_C^{(n-l)\dagger}P) \right\}$$

Очевидно,  $\tilde{H}_C^{(1)} = P\mathcal{V}P$ ; для поправки второго порядка сразу можно записать

$$\begin{aligned} \tilde{H}_C^{(2)} &= \frac{1}{2} \{ P\mathcal{V}\Omega_C^{(1)} + \Omega_C^{(1)\dagger}\mathcal{V}P \} = \frac{1}{2} \{ P\mathcal{V}\hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V}) + \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V})^\dagger\mathcal{V}P \} \\ &= \frac{1}{2} (\tilde{H}_B^{(2)} + \tilde{H}_B^{(2)\dagger}) \end{aligned}$$

**Задача.** Выведите выражения для  $\Omega_C^{(2)}$  и  $\tilde{H}_C^{(3)}$  (это потребует некоторой самоотверженности). Можно ли получить  $\tilde{H}_C^{(3)}$  “насильственной симметризацией”  $\tilde{H}_B^{(3)}$  (то есть как  $(\tilde{H}_B^{(3)} + \tilde{H}_B^{(3)\dagger})/2$ )?

■ Простота построения эффективных операторов свойств и работы с ними в рамках канонического формализма компенсирует трудности конструирования рядов теории возмущений для  $\Omega_C$  и  $\tilde{H}_C$ . Полученные в предыдущем разделе формулы для  $\tilde{A} = \Omega_C^\dagger\mathcal{A}\Omega_C$  вполне справедливы и в случае  $\tilde{A}_C$  — только не надо забывать о наличии ненулевых поправок  $P\Omega_C^{(n)}$ ,  $n \geq 2$ .

Сухой остаток:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{V} \\ \mathcal{H}_0|k\rangle &= e_k|k\rangle \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} \Omega &= \Omega^{(0)} + \Omega^{(1)} + \Omega^{(2)} + \dots \\ \widetilde{H} &= \widetilde{H}^{(0)} + \widetilde{H}^{(1)} + \widetilde{H}^{(2)} + \dots \\ \widetilde{A} &= \widetilde{A}^{(0)} + \widetilde{A}^{(1)} + \widetilde{A}^{(2)} + \dots \\ \Omega^{(n)}, \widetilde{H}^{(n)}, \widetilde{A}^{(n)} &\sim \mathcal{V}^n \end{aligned}$$

Резольвента  $\hat{\mathcal{G}}$ :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{A}) &= \sum_m^{\mathcal{L}_P} (Q(e_m - \mathcal{H}_0)Q)^{-1} \mathcal{A}|m\rangle\langle m| = \sum_m^{\mathcal{L}_P} \sum_j^{\mathcal{L}_P^\perp} \frac{|j\rangle\langle j| \mathcal{A}|m\rangle\langle m|}{e_m - e_j} \\ \hat{\mathcal{G}}Q[\Omega_B, \mathcal{H}_0] &= Q\Omega_B \end{aligned}$$

Формализм Блоха:

Волновой оператор

$$\begin{aligned} \Omega_B^{(0)} &= P \\ \Omega_B^{(1)} &= \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V}) = \sum_m^{\mathcal{L}_P} \frac{Q}{e_m - \mathcal{H}_0} \mathcal{V}|m\rangle\langle m| \\ \Omega_B^{(2)} &= \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V}\hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V}) - \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V})\mathcal{V}) \\ &\dots \\ \Omega_B^{(n)} &= \hat{\mathcal{G}}\left(\mathcal{V}\Omega_B^{(n-1)} - \sum_{k=1}^{n-1} \Omega_B^{(k)} \mathcal{V} \Omega_B^{(n-1-k)}\right) \end{aligned}$$

Эффективный гамильтониан

$$\begin{aligned} \widetilde{H}_B^{(0)} &= P\mathcal{H}_0P \\ \widetilde{H}_B^{(1)} &= P\mathcal{V}P \\ &\dots \\ \widetilde{H}_B^{(n)} &= P\mathcal{V}\Omega_B^{(n-1)} \end{aligned}$$

Эффективный оператор

$$\begin{aligned} \widetilde{A} &= \Omega_B^\dagger \mathcal{A} \Omega_B : \\ \widetilde{A}^{(0)} &= P\mathcal{A}P \\ \widetilde{A}^{(1)} &= P(\mathcal{A}\Omega_B^{(1)} + \Omega_B^{(1)\dagger} \mathcal{A})P \\ \widetilde{A}^{(2)} &= P(\mathcal{A}\Omega_B^{(2)} + \Omega_B^{(1)\dagger} \mathcal{A}\Omega_B^{(1)} + \Omega_B^{(2)\dagger} \mathcal{A})P \\ &\dots \\ \widetilde{A} &= \widetilde{\Omega}_B \mathcal{A} \Omega_B : \quad \widetilde{A}^{(0)} \text{ и } \widetilde{A}^{(1)} \text{ те же,} \\ \widetilde{A}^{(2)} &= P(\mathcal{A}\Omega_B^{(2)} + \Omega_B^{(1)\dagger} \mathcal{A}\Omega_B^{(1)} + \Omega_B^{(2)\dagger} \mathcal{A} \\ &\quad - \Omega_B^{(1)\dagger} \Omega_B^{(1)} \mathcal{A})P \end{aligned}$$



$$Q\Omega_C^{(n)} = \hat{\mathcal{G}} \left( \mathcal{V}\Omega_C^{(n-1)} - \sum_{l=1}^{n-1} Q\Omega_C^{(l)} \tilde{H}_C^{(n-l)} \right)$$

$$P\Omega_C^{(n)} = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{n-1} \Omega_C^{(l)\dagger} \Omega_C^{(n-l)},$$

$$\tilde{H}_C^{(n)} = \frac{1}{2} \left\{ P\mathcal{V}\Omega_C^{(n-1)} + \Omega_C^{(n-1)\dagger} \mathcal{V}P - \sum_{l=1}^{n-1} \left( P\Omega_C^{(l)} \tilde{H}_C^{(n-l)} + \tilde{H}_C^{(l)} \Omega_C^{(n-l)\dagger} P \right) \right\}$$

$$\begin{aligned} \Omega_C^{(0)} &= P \\ \Omega_C^{(1)} &= \hat{\mathcal{G}}(\mathcal{V}) = Q\Omega_B^{(1)} \\ &\dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_C^{(0)} &= \mathcal{H}_0, \quad \tilde{H}_C^{(1)} = P\mathcal{V}P \\ \tilde{H}_C^{(2)} &= (\tilde{H}_B^{(2)} + \tilde{H}_B^{(2)\dagger})/2 \\ &\dots \end{aligned}$$

## 3 Эффективные операторы для электронных подсистем молекул

Для нас представляют интерес два аспекта приложений теории эффективных операторов к задачам описания электронного строения молекул:

- вычислительный аспект — построение эффективных операторов как промежуточный этап расчета характеристик электронных состояний и переходов и
- теория эффективных операторов как основа моделей строения электронных оболочек молекул.

### 3.1 Модельные пространства

■ Наиболее обычный способ построения модельных пространств для приложений в области анализа электронной структуры молекул состоит в следующем:

- формируем ортонормированную систему одночастичных функций (спинорбиталей); почти всегда спинорбиталь — просто произведение пространственной орбитали на спиновый множитель  $\alpha$  или  $\beta$ ;
- строим из них слейтеровские детерминанты  $\{|k\rangle\}$ ;
- $\mathcal{L}_P$  — линейная оболочка некоторого поднабора детерминантов  $\{|m\rangle\}$ ,  $m = 1, \dots, M$ .

Часто бывает удобно выделять три группы спинорбиталей в соответствии с их заполнением в детерминантах модельного пространства:

- *основные* (иногда используют термин “дырочные”) — занятые во всех детерминантах модельного пространства. Их будем нумеровать символами  $h, h', \dots$ ;
- *виртуальные*, или *вторичные* (реже называемые *частичными* — вакантные во всех  $|m\rangle \in \mathcal{L}_P$ ; зарезервируем для них индексы  $p, p', \dots$ ;
- *валентные (активные)* — занятые в одних детерминантах модельного пространства и вакантные в других (индексы  $u, u', v, v', w \dots$ ).

Когда нам все равно, к какой группе относится спинорбиталь, будем пользоваться индексами  $r, r', s, s', \dots$ .

*Полным* называется модельное пространство, растягиваемое детерминантами со всеми возможными способами распределения электронов по активным спинорбиталям. Очевидно, полное модельное пространство однозначно определяется разбиением спинорбиталей на три группы — основные, виртуальные и валентные.

Разумный выбор модельного пространства предполагает его инвариантность при преобразованиях симметрии — пространственной и спиновой. Поэтому, в частности, не следует допускать, чтобы детерминанты с одинаковой заселенностью *пространственных* орбиталей, отличающиеся только спиновыми множителями, приписанными однократно занятым орбиталям, оказались по разные стороны границы модельного пространства.

■ *Примеры модельных пространств:*

- валентное (в “химическом” смысле) модельное пространство (полное):
  - активные орбитали — ортогонализированные валентные атомные орбитали или молекулярные орбитали, имеющие наибольшее перекрывание с валентными атомными орбиталями;
- $\pi$ -электронное пространство (полное):
  - активные орбитали —  $\pi$ -орбитали органической молекулы с сопряженными связями;
  - $\sigma$ -орбитали рассматриваются как остовные;
- $\pi$ -электронное пространство “один электрон на один сайт” (неполное) — подпространство упомянутого выше полного  $\pi$ -электронного пространства;
  - активные орбитали — ортогонализированные  $2p\pi$ -орбитали, по одной на атом углерода или гетероатом (сайт);
  - в модельное пространство включаются только детерминанты с однократно занятыми активными орбиталями — пространственные части одинаковы, различаются лишь спиновые множители.

## 3.2 Многочастичная теория возмущений.

Наиболее простой инструмент как практического построения, так и исследования общих свойств эффективных операторов многоэлектронных систем — теория возмущений; в частности, вполне подойдет теория возмущений Эпштейна – Несбита. Чаще, однако, пользуются *многочастичной теорией возмущений*, или обобщенной теорией возмущений Меллера – Плессета: невозмущенный гамильтониан представляет собой сумму одночастичных операторов

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i f(i)$$

Удобно, если  $f$  - оператор, используемый для построения спинорбиталей (некое обобщение оператора Фока)

$$f\varphi_r = \varepsilon_r\varphi_r, \text{ или } f = \sum_r |\varphi_r\rangle\varepsilon_r\langle\varphi_r|,$$

в этом случае слейтеровский детерминант  $|k\rangle = |\varphi_r\varphi_s\dots\varphi_t\rangle$  (мы всегда будем предполагать, что слейтеровские детерминанты надлежащим образом нормированы, не выписывая явно множитель  $(1/N!)^{1/2}$ ) — собственный вектор  $\mathcal{H}_0$  с собственным значением  $e_k = \varepsilon_r + \varepsilon_s + \dots + \varepsilon_t$ .

| *Задача.* Докажите это.

Пусть детерминант внешнего пространства  $|j\rangle$  получается из детерминанта модельного пространства  $|m\rangle$  заменой спинорбиталей  $\varphi_r, \varphi_s, \dots$  на  $\varphi_{r'}, \varphi_{s'}, \dots$ :

$$|j\rangle = \hat{E}_{rs\dots}^{r's' \dots} |m\rangle$$



и по виду матрицы эффективного гамильтониана мы можем заключить, что в общем случае в нем должны присутствовать четырехчастичные слагаемые.

Правда, в специальном случае — когда модельное пространство полное — все детерминанты с двумя отличиями и от  $|m\rangle$ , и от  $|m'\rangle$  окажутся в модельном, а не во внешнем пространстве: для построения искомого детерминанта  $|j\rangle$  мы вынуждены менять числа заполнения только тех спинорбиталей, заполнение которых в  $|m\rangle$  и  $|m'\rangle$  (то есть в пределах модельного пространства) различно. Поэтому четырехчастичной составляющей у  $\widetilde{H}^{(2)}$  не будет.

Напротив, в случае *трех* отличий между  $|m\rangle$  и  $|m'\rangle$

$$|m'\rangle = \hat{E}_{qr}^{q'r's'} |m\rangle,$$

даже для полного модельного пространства найдется детерминант внешнего пространства, отличающийся парой спинорбиталей и от  $|m\rangle$ , и от  $|m'\rangle$  например

$$|j\rangle = \hat{E}_{qr}^{pq'} |m\rangle, \quad |m'\rangle = \hat{E}_{ps}^{r's'} |j\rangle$$

( $\varphi_p$  - спинорбиталь, не занятая ни в одном детерминанте модельного пространства).

— — —	+ — —	— — —
— — —	— — —	— — —
-----		
— — —	— — +	+ — —
+ — +	— + +	+ + —
-----		
+ — +	+ — +	+ — +
+ + —	+ + —	+ + —
$m\rangle$	$j\rangle$	$m'\rangle$

В более высоких порядках появятся ненулевые матричные элементы, указывающие на наличие и  $n$ -частичных слагаемых  $\widetilde{H}$  с  $n > 4$  (если, конечно, хватит электронов на валентных орбиталях); однако, принимая аргументацию теории возмущений, следует надеяться, что они менее существенны.

Теперь рассмотрим поправку первого порядка к эффективному оператору свойства, описываемого в полном гильбертовом пространстве суммой одночастичных операторов

$$\mathcal{A} = \sum_i a(i)$$

$$\langle m' | \mathcal{A} | m \rangle \equiv A_{m'm} \neq 0 \text{ только в случаях } |m'\rangle = |m\rangle \text{ и } |m'\rangle = \hat{E}_r^{r'} |m\rangle$$

(таков, например, оператор дипольного момента). Рассуждая точно так же, как в случае эффективного гамильтониана, заключаем, что матричный элемент

$$\langle m' | \tilde{A}^{(1)} | m \rangle = \sum_j^{\mathcal{L}_F^\perp} \left( \frac{A_{m'j} H_{jm}}{e_m - e_j} + \frac{H_{m'j} A_{jm}}{e_{m'} - e_j} \right)$$

может отличаться от нуля, если  $|m'\rangle$  отличается от  $|m\rangle$  не более чем тремя занятыми спинорбиталями (в случае полных модельных пространств — не более чем двумя), то есть  $\tilde{A}^{(1)}$  ведет себя как комбинация одно-, двух- и, возможно, трехчастичных слагаемых.

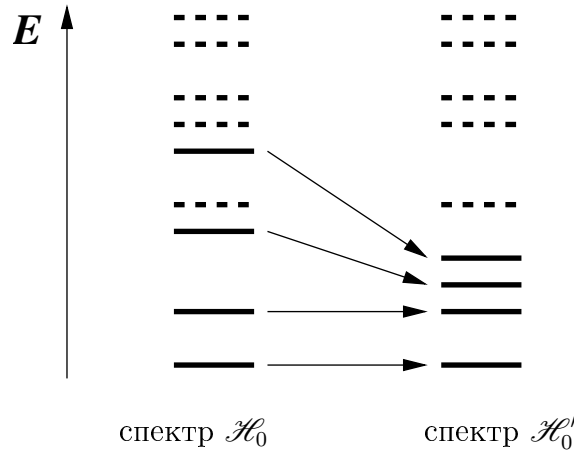
■ *Зависимость многоэлектронных эффективных операторов от координат ядер и проблема вторгающихся состояний.* Если хотя бы одно собственное значение  $\mathcal{H}_0$ , относящееся к модельному пространству, совпадает с невозмущенным уровнем во внешнем пространстве, ряд теории возмущений не определен; если имеет место не точное совпадение, а просто сближение, ряд разойдется из-за появления в знаменателях поправок малых разностей энергий в нарастающих степенях. При исследовании электронной структуры молекулы при фиксированной ядерной конфигурации это не кажется страшным — сформируем модельное пространство так, чтобы оно включало детерминанты с наименьшими невозмущенными энергиями, и дело с концом. Однако если мы будем варьировать взаимное расположение ядер, нам придется пользоваться невозмущенным гамильтонианом, зависящим от параметров (иначе исходное приближение окажется катастрофически плохим), и относительное положение невозмущенных уровней может измениться так, что где-нибудь щель между  $\{e_m\} : |m\rangle \in \mathcal{L}_P$  и  $\{e_j\} : |j\rangle \notin \mathcal{L}_P$  исчезнет — возникнут *вторгающиеся состояния* (так называются невозмущенные состояния внешнего пространства с энергиями, которые оказываются ниже верхней границы спектра  $P\mathcal{H}_0P$  или близки к ней).

На первый взгляд проблему можно решить, *сдвинув* часть собственных значений  $\mathcal{H}_0$  (например,  $\{e_m\}$ ) таким образом, чтобы энергетическая щель снова возникла:

$$e_m \longrightarrow e'_m = e_m + s_m$$

— иначе говоря, переопределив  $\mathcal{H}_0$ :

$$\mathcal{H}_0 \longrightarrow \mathcal{H}'_0 = \mathcal{H}_0 + S, \quad S = \sum_m^{\mathcal{L}_P} |m\rangle s_m \langle m|$$



Теперь можно не опасаться возникновения малых знаменателей в новой резольвенте

$$\hat{\mathcal{G}}' : \hat{\mathcal{G}}'(\mathcal{A}) = \sum_m^{\mathcal{L}_P} \sum_j^{\mathcal{L}_P^\perp} \frac{|j\rangle A_{jm} \langle m|}{e_m + s_m - e_j}$$

Следует, однако, помнить, что изменение  $\mathcal{H}_0$  приводит к дополнительному возмущению ( $-S$ )

$$\psi \longrightarrow \psi' = \psi - S,$$

тем большему, чем больше пришлось сдвигать уровни. Забавно, что это не проявляется в низшем нетривиальном порядке:

$$\Omega^{(1)} = \hat{\mathcal{G}}'(\psi') = \hat{\mathcal{G}}'(Q\psi'P) = \hat{\mathcal{G}}'(Q\psi P),$$

поскольку  $Q\mathcal{V}P = Q\mathcal{V}'P$ . Однако в следующем порядке величины сдвигов вылезают в числителях ряда слагаемых:

$$\begin{aligned}
\Omega^{(2)} &= \hat{\mathcal{G}}'(\mathcal{V}'\hat{\mathcal{G}}'(\mathcal{V}')) - \hat{\mathcal{G}}'(\hat{\mathcal{G}}'(\mathcal{V}')\mathcal{V}') \\
&= \hat{\mathcal{G}}'(Q\mathcal{V}'\hat{\mathcal{G}}'(Q\mathcal{V}'P)) - \hat{\mathcal{G}}'(\hat{\mathcal{G}}'(Q\mathcal{V}'P)\mathcal{V}'P) \\
&= \hat{\mathcal{G}}'(\mathcal{V}\hat{\mathcal{G}}'(\mathcal{V})) - \hat{\mathcal{G}}'(\hat{\mathcal{G}}'(\mathcal{V})P(\mathcal{V} - S)P) \\
&= \hat{\mathcal{G}}'(\mathcal{V}\hat{\mathcal{G}}'(\mathcal{V})) - \hat{\mathcal{G}}'(\hat{\mathcal{G}}'(\mathcal{V})P\mathcal{V}P) + \sum_m^{\mathcal{L}_P} \sum_j^{\mathcal{L}_P^\perp} \frac{|j\rangle\langle j|V|m\rangle s_m \langle m|}{(e_m + s_m - e_j)^2}
\end{aligned}$$

В последующих порядках сдвиги  $s_m$  будут появляться в числителях в нарастающих степенях, и трудно надеяться на сходимость, если эти сдвиги были велики.

■ Возникает вопрос: вторгающиеся состояния — проблема теории возмущений или проблема теории эффективных операторов как таковой?

Рассмотрим задачу о псевдопересечении нейтрального и ионного электронных состояний молекулы (скажем, LiF) при достаточно больших межъядерных расстояниях. Правее точки псевдопересечения в волновой функции доминирует конфигурация с однократно занятыми орбиталями, локализованными на разных фрагментах ( $\phi_A$  и  $\phi_B$ ; в примере —  $2s$  Li и  $2p_z$  F), а при сравнительно малых расстояниях наиболее низким энергиям соответствует ионная структура  $A^+ B^-$  с замкнутой оболочкой (двукратно занятой орбиталью  $\phi_B$ )

В качестве базиса будем использовать не детерминанты, а конфигурации с правильным (в данном случае нулевым) спином. Модельное пространство растягивается “нейтральной” и “ионной” конфигурациями

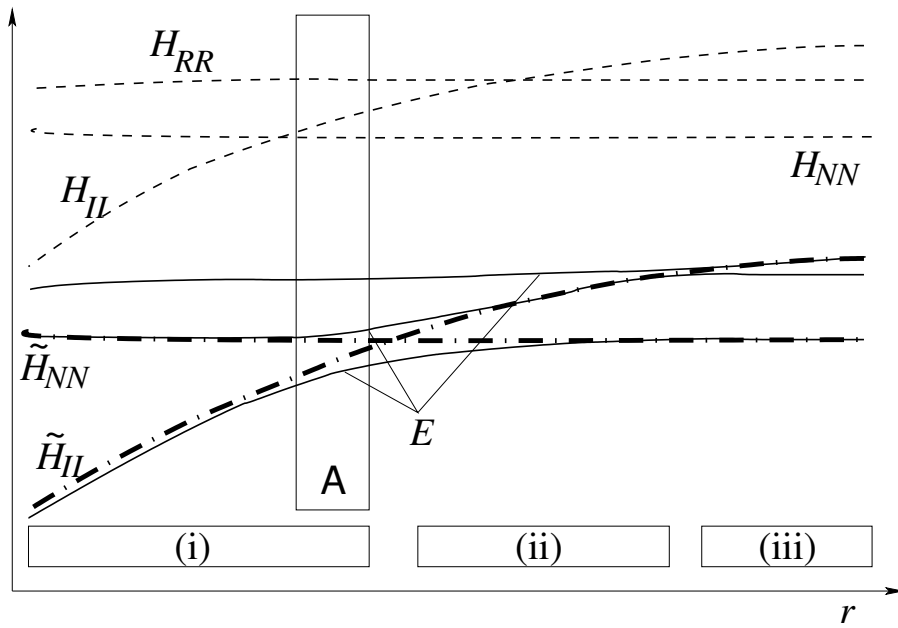
$$\begin{aligned}
|N\rangle &= 1/\sqrt{2} (|(core)\varphi_A\bar{\varphi}_B| - |(core)\bar{\varphi}_A\varphi_B|) \\
|I\rangle &= |(core)\varphi_B\bar{\varphi}_B|
\end{aligned}$$

где  $\varphi_A = \phi_A\alpha$ ,  $\bar{\varphi}_A = \phi_A\beta$  и т.д. Собственные векторы эффективного гамильтониана запишем в виде

$$\begin{aligned}
|\tilde{\psi}_1\rangle &= C'|N\rangle + C''|I\rangle \\
|\tilde{\psi}_2\rangle &= C''|N\rangle - C'|I\rangle
\end{aligned}$$

Ограничившись вторым порядком канонической теории возмущений Эпштейна – Несбита, увидим, что диагональные матричные элементы  $\tilde{H}$  имеют более низкие значения, чем  $\mathcal{H}$ .

| *Задача.* Собственно, почему?



В окрестности точки пересечения  $H_{NN}(r) = e_N(r)$  и  $H_{II}(r) = e_I(r)$  пользоваться теорией возмущений корректно — энергетическая щель между собственными значениями  $\mathcal{H}_0$  в модельном и внешнем пространствах имеется. Построив и диагонализовав эффективный гамильтониан, качественно правильно решаем задачу:

- в области (i) —  $C'' \approx 1$ ,  $|\psi_1\rangle$  близка к  $|I\rangle$ ,  $|\psi_2\rangle$  — к  $|N\rangle$
- в области (ii) —  $C' \approx 1$ ,  $|\psi_1\rangle$  близка к  $|N\rangle$ ,  $|\psi_2\rangle$  — к  $|I\rangle$
- в пограничной области происходит быстрое изменение  $C'$  и  $C''$ .

Однако на несколько бóльших расстояниях может иметь место псевдопересечение ионного термина и нейтрального ридбергова термина

$$|R\rangle = |(\text{core})\varphi'_A\overline{\varphi_B}| - |(\text{core})\overline{\varphi'_A}\varphi_B|$$

(в нашем примере  $\varphi'_A$  —  $2p_z$ -орбиталь Li). Это вызовет расходимость ряда теории возмущений при приближении к точке пересечения  $H_{II}(r)$  и  $H_{RR}(r)$ .

Дело не во внутренних трудностях теории возмущений: в области (iii)  $|\psi_1\rangle$  близка к вектору модельного пространства  $|N\rangle$ , а вот  $|\psi_2\rangle$  напоминает функцию *внешнего* пространства  $|R\rangle$ ; проекция  $|\psi_2\rangle$  на модельное пространство становится малой, а, следовательно, подпространство искомым векторов  $\mathcal{L}_{\mathcal{D}} = \text{span}(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle)$  мало похоже на модельное пространство — нарушено исходное условие построения разумной теории эффективных операторов.

- Выход: в области (iii) ищем  $|\psi_1\rangle$  и  $|\psi_3\rangle$ , иными словами, предполагаем, что  $\mathcal{L}_{\mathcal{D}} = \text{span}(|\psi_1\rangle, |\psi_3\rangle)$ . Но тогда  $\tilde{H}$ , рассматриваемый как функция  $r$ , разрывен где-то между областями (ii) и (iii)!

Может быть, мы создаем себе искусственные трудности и нам просто нужно расширить модельное пространство, включив в него “вторгающееся состояние” (в нашем случае  $|R\rangle$ )? Увы, в реальных задачах обычно быстро обнаруживается, что в какой-нибудь области



значений геометрических параметров невозмущенная энергия новоиспеченного модельного состояния сблизится с невозмущенной энергией вектора внешнего пространства, который при исходном выборе  $\mathcal{L}_P$  нас не беспокоил. Можно, конечно, добавить к модельному пространству и этот вектор — и продолжать в том же духе, пока модельное пространство не совпадет со всем пространством состояний...

**Задача.** Чтобы обойти проблему вторгающихся состояний при построении теории возмущений, используют приближение нулевого порядка для эффективного гамильтониана

$$\mathcal{H}_0 = P_D \mathcal{H} P_D + \sum_{k \notin \mathcal{L}_D} |j\rangle H_{jj} \langle j|$$

где подпространство  $\mathcal{L}_D$  с проектором  $P_D$  растягивается некоторым набором детерминантов, а  $|j\rangle$  — детерминанты, не принадлежащие  $\mathcal{L}_D$ . Модельное пространство  $\mathcal{L}_P$  является подпространством  $\mathcal{L}_D$  и представляет собой линейную оболочку небольшого количества собственных векторов  $P_D \mathcal{H} P_D = P_D \mathcal{H}_0 P_D$  с наиболее низкими собственными значениями. В каком порядке теории возмущений для волновых и эффективных операторов впервые получается приближение для волновой функции, не ортогональное остальным (не принадлежащим  $\mathcal{L}_P$ ) собственным векторам  $P_D \mathcal{H} P_D$  ?

- Другой известный выход из создавшегося положения состоит в изменении самой формулировки задачи о построении системы эффективных операторов. Можно предположить, что размерность модельного пространства *превышает* число  $M$  интересующих нас состояний системы. Ключевым условием успеха остаются достаточно большие нормы проекций любого искомого состояния на модельное пространство; ясно, что при заданном  $M$  это сделать тем проще, чем больше размерность  $\mathcal{L}_P$ . При этом  $\dim \mathcal{L}_P - M$  собственных значений эффективного гамильтониана могут не совпадать с собственными значениями полного гамильтониана, а соответствующие собственные векторы — не нести точной информации о каких-либо состояниях системы. Само собой, в этом случае появляются многочисленные новые степени свободы в определении эффективных операторов, которые, в частности, могут быть использованы для решения проблемы вторгающихся состояний.

■ **Интерференция корреляционных эффектов.** В отличие от некоррелированного одноконфигурационного (скажем, хартри-фоковского) приближения, учет взаимодействия двух конфигураций модельного пространства дает возможность качественно правильно описать изменение характера электронного распределения в нашей системе в области (i)–(ii). Это, однако, не значит, что такой качественно правильный ответ получится просто при решении задачи конфигурационного взаимодействия  $2 \times 2$  в модельном пространстве (то есть диагонализации  $P \mathcal{H} P$ ). Так, в некоторой области значений межъядерных расстояний между точками пересечения  $H_{NN}(r) - H_{II}(r)$  и  $\tilde{H}_{NN}(r) - \tilde{H}_{II}(r)$  (область А не рисунке) в низшем собственном векторе  $P \mathcal{H} P$  будет доминировать нейтральная конфигурация, тогда как низшее собственное состояние  $\mathcal{H}$  (и  $\tilde{\mathcal{H}}$ ) является преимущественно ионным! Включение эффективного взаимодействия (то есть учет остаточных корреляционных эффектов, соответствующих взаимодействию конфигураций модельного и внешнего пространства) кардинально изменяет состав собственного вектора  $\tilde{H}$  при переходе от первого к более высоким порядкам теории возмущений.

Зависимость вкладов ведущих конфигураций в волновую функцию от особенностей взаимодействия их с остальными конфигурациями (суммарный вес которых может быть очень мал) — *интерференция корреляционных эффектов* — очень естественно описывается на языке эффективных гамильтонианов как изменение их собственных векторов при включении/выключении эффективного взаимодействия.

■ *Инактивные двукратные возбуждения.* Мы уже отмечали, что поправка второго порядка многочастичной теории возмущений к любому матричному элементу эффективного гамильтониана представляет собой просто сумму вкладов отдельных детерминантов внешнего пространства.

Пусть  $\hat{E}_{hh'}^{pp'}$  — операция замены в детерминанте двух основных спинорбиталей на две виртуальные (так называемое *инактивное двукратное возбуждение*) и “внешний” детерминант  $|j\rangle$  получается при действии  $\hat{E}_{hh'}^{pp'}$  на один из детерминантов модельного пространства:

$$|j\rangle = \hat{E}_{hh'}^{pp'}|m\rangle$$

Вклад детерминанта  $|j\rangle$  в матричный элемент гамильтониана во втором порядке

$$\langle m'|\widetilde{H}^{(2)}(j)|m''\rangle = \frac{H_{m''j}H_{jm'}}{e_{m'} - e_j}$$

не равен нулю только в том случае, если  $m'' = m' = m$  (нетрудно сообразить, что, скажем, при  $m' \neq m$  детерминант  $|m'\rangle$  отличается от  $|j\rangle$  парой спинорбиталей ( $\hat{E}_{hh'}^{pp'}$ ) и чем-нибудь еще, поэтому  $H_{jm'}$  окажется нулевым из-за слишком большого числа отличий между  $|j\rangle$  и  $|m'\rangle$ ).

Таким образом, детерминант внешнего пространства  $|j\rangle = \hat{E}_{hh'}^{pp'}|m\rangle$  вносит ненулевой вклад только в один диагональный матричный элемент  $\langle m|\widetilde{H}^{(2)}(j)|m\rangle$ . При помощи правил Слейтера устанавливаем, что

$$H_{jm} = \langle \varphi_h \varphi_{h'} | \varphi_p \varphi_{p'} \rangle - \langle \varphi_h \varphi_{h'} | \varphi_{p'} \varphi_p \rangle$$

Поскольку в *многочастичной* теории возмущений энергетический знаменатель будет равен  $\varepsilon_h + \varepsilon_{h'} - \varepsilon_p - \varepsilon_{p'}$ , в выражении для рассматриваемого вклада

$$\langle m|\widetilde{H}^{(2)}(j)|m\rangle = \frac{(\langle \varphi_h \varphi_{h'} | \varphi_p \varphi_{p'} \rangle - \langle \varphi_h \varphi_{h'} | \varphi_{p'} \varphi_p \rangle)^2}{\varepsilon_h + \varepsilon_{h'} - \varepsilon_p - \varepsilon_{p'}}$$

$|m\rangle$  вообще не фигурирует. Точно такие же слагаемые в диагональных матричных элементах  $\langle m'|\widetilde{H}^{(2)}|m'\rangle$ ,  $\langle m''|\widetilde{H}^{(2)}|m''\rangle$ , ... появятся за счет детерминантов внешнего пространства  $\hat{E}_{hh'}^{pp'}|m'\rangle$ ,  $\hat{E}_{hh'}^{pp'}|m''\rangle$ , ... соответственно. Суммарный эффект всех детерминантов, порожденных инактивным двукратным возбуждением  $\hat{E}_{hh'}^{pp'}$  — просто сдвиг *всех* диагональных матричных элементов на величину

$$\Delta E(\hat{E}_{hh'}^{pp'}) = \frac{(\langle \varphi_h \varphi_{h'} | \varphi_p \varphi_{p'} \rangle - \langle \varphi_h \varphi_{h'} | \varphi_{p'} \varphi_p \rangle)^2}{\varepsilon_h + \varepsilon_{h'} - \varepsilon_p - \varepsilon_{p'}}$$

Естественно, этот сдвиг не влияет на состав собственных векторов  $\widetilde{H}^{(0\div 2)}$  и приводит лишь к смещению всех собственных значений на  $\Delta E(\hat{E}_{hh'}^{pp'})$ . Следовательно, если нас интересуют

только разности энергий электронных состояний (энергии возбуждений), то про вклады детерминантов типа  $\hat{E}_{hh'}^{pp'}|m\rangle$  можно просто забыть. Вычисляя полные энергии, можно временно игнорировать такие детерминанты, а потом добавить сумму

$$\sum_{pp'hh'} \Delta E(\hat{E}_{hh'}^{pp'})$$

к результатам.

**Задача.** Придем ли мы к тем же выводам, анализируя поправку второго порядка теории возмущений Эпштейна–Несбита?

### 3.4 Эффективные гамильтонианы и моделирование электронной структуры: “магнитный” гамильтониан Гайзенберга

Ограничимся одним примером, демонстрирующим роль концепции эффективных операторов в формулировке модельных подходов к описанию электронного строения молекул.

■ *Модель “один электрон на один сайт” для молекулы этилена.* Построим элементарную модель для описания пары низших электронных состояний молекулы этилена следующим образом. Пусть  $\phi_A$  и  $\phi_B$  — симметрически ортогонализированные  $2p\pi$ -орбитали углеродных атомов — образуют набор активных орбиталей, а  $\sigma$ -орбитали рассматриваются как основные; модельное пространство растягивается только “нейтральными” детерминантами — *один электрон на один сайт*

$$\begin{aligned} |A\bar{B}\rangle &= |(core)\varphi_A\bar{\varphi}_B| & |\bar{A}B\rangle &= |(core)\bar{\varphi}_A\varphi_B| \\ |AB\rangle &= |(core)\varphi_A\varphi_B| & |\bar{A}\bar{B}\rangle &= |(core)\bar{\varphi}_A\bar{\varphi}_B| \end{aligned}$$

( $\varphi_A = \phi_A\alpha$ ,  $\bar{\varphi}_A = \phi_A\beta$  и т.д.). Как  $|AB\rangle$ , так и  $|\bar{A}\bar{B}\rangle$  отличается от остальных детерминантов значением проекции полного спина; забудем о них на некоторое время.

Поскольку в соответствии с правилами Слейтера

$$\langle A\bar{B}|\mathcal{H}|\bar{A}B\rangle = \langle \varphi_A\bar{\varphi}_B|\bar{\varphi}_A\varphi_B\rangle - \langle \varphi_A\bar{\varphi}_B|\varphi_B\bar{\varphi}_A\rangle = -\langle \phi_A\phi_B|\phi_B\phi_A\rangle = -K$$

(первый двухчастичный интеграл пропадает при интегрировании по спиновым переменным; второй — обменный — интеграл заведомо положителен, и мы его назвали  $K$ ), ограничение матрицы полного гамильтониана на модельное пространство (то есть матрица приближения первого порядка для эффективного гамильтониана) имеет вид

$$\begin{pmatrix} e_0 & -K \\ -K & e_0 \end{pmatrix}$$

где  $e_0$  - диагональный матричный элемент. Ее собственные значения  $E_T = e_0 - K$  и  $E_S = e_0 + K$ . Несложно убедиться, что низшему значению соответствует собственная функция  $|\tilde{\psi}_T\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|A\bar{B}\rangle + |\bar{A}B\rangle)$  — спиновый триплет, а второму —  $|\tilde{\psi}_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|A\bar{B}\rangle - |\bar{A}B\rangle)$  — спиновый синглет.

Резонно предположить, что важнейший вклад в поправку второго порядка к недиагональному матричному элементу будут вносить оставшиеся во внешнем пространстве “ион-парные” детерминанты  $|\overline{A\overline{A}}\rangle$  и  $|\overline{B\overline{B}}\rangle$ :

$$\langle \overline{A\overline{B}} | \widetilde{H}^{(2)}_{(A\overline{A})} | \overline{A\overline{B}} \rangle = \frac{\langle \overline{A\overline{B}} | \mathcal{H} | \overline{A\overline{A}} \rangle \langle \overline{A\overline{A}} | \mathcal{H} | \overline{A\overline{B}} \rangle}{e_0 - e_I}$$

где  $e_I$  — невозмущенная энергия ион-парного детерминанта (величина  $\langle \overline{A\overline{B}} | \widetilde{H}^{(2)}_{(B\overline{B})} | \overline{A\overline{B}} \rangle$  должна быть точно такой же). Пользуясь естественными обозначениями, зафиксируем, что

$$\begin{aligned} \langle \overline{A\overline{A}} | \mathcal{H} | \overline{A\overline{B}} \rangle &= \langle \overline{A\overline{A}} | \mathcal{H} | \overline{B\overline{A}} \rangle \quad (\text{две перестановки в детерминантах, знак сохранился}) \\ &= \langle \overline{A\overline{A}} | \mathcal{H} | \overline{B\overline{A}} \rangle \quad (\text{перевернули все спины}) \\ &= -\langle \overline{A\overline{A}} | \mathcal{H} | \overline{A\overline{B}} \rangle \end{aligned}$$

и числитель заведомо отрицателен; отрицателен также знаменатель, поэтому вклад в целом положителен. С точностью до второго порядка теории возмущений включительно матрицу гамильтониана можно записать как

$$\begin{pmatrix} e & -g \\ -g & e \end{pmatrix}, \quad g = K - \langle \overline{A\overline{B}} | \widetilde{H}^{(2)} | \overline{A\overline{B}} \rangle$$

и обнаружить, что относительное положение синглета и триплета регулируется величиной поправки  $\langle \overline{A\overline{B}} | \widetilde{H}^{(2)} | \overline{A\overline{B}} \rangle$ ; в молекуле этилена она на самом деле значительна и превышает  $K$ , так что  $g$  (*эффективный обменный интеграл*) меньше нуля.

■ *Магнитный гамильтониан Гайзенберга.* Теперь мы можем представить матрицу эффективного гамильтониана в базисе детерминантов  $|\overline{A\overline{B}}\rangle$ ,  $|\overline{A\overline{B}}\rangle$ ,  $|\overline{A\overline{B}}\rangle$ ,  $|\overline{A\overline{B}}\rangle$  как

$$\widetilde{H} = \begin{pmatrix} e & -g & & \\ -g & e & & \\ & & e-g & \\ & & & e-g \end{pmatrix}$$

(собственные значения  $e+g$ ,  $e-g$ ,  $e-g$ ,  $e-g$ ), или, выделив положение центра тяжести уровней энергии  $e_{bc} = e - g/2$ , записать

$$\widetilde{H} = e_{bc} - g \begin{pmatrix} -1/2 & 1 & & \\ 1 & -1/2 & & \\ & & 1/2 & \\ & & & 1/2 \end{pmatrix}$$

(мы подразумеваем, что скалярная величина  $e_{bc}$  домножается на единичную матрицу соответствующей размерности).

В модельном пространстве типа “один электрон на один сайт” определим трехкомпонентный оператор *спина электрона на сайте*  $A$  ( $\mathbf{s}_A$ ) следующим образом: при действии  $\xi$ -й компоненты этого оператора ( $\xi = x, y, z$  или  $0, +, -$ ) на базисный детерминант

- спинорбиталь, относящаяся к сайту  $A$ , заменяется на результат действия  $\xi$ -й компоненты обычного одноэлектронного оператора спина на эту спинорбиталь,

- прочее остается без изменения.

Можно убедиться, что численная матрица в последнем соотношении — это просто удвоенная матрица скалярного произведения спина электрона на сайте  $A$  и электрона на сайте  $B$  ( $\mathbf{s}_A \cdot \mathbf{s}_B$ ), то есть

$$\tilde{H} = e_{bc} - g(\mathbf{s}_A \cdot \mathbf{s}_B)$$

**Задача.** Постройте матрицу  $(\mathbf{s}_A \cdot \mathbf{s}_B)$  в базисе детерминантов  $|A\bar{B}\rangle$ ,  $|\bar{A}B\rangle$ ,  $|AB\rangle$ ,  $|\bar{A}\bar{B}\rangle$ . Будет удобно пользоваться очевидными соотношениями для сферических компонент спина:  $\mathbf{s}_{A+}|A\bar{B}\rangle = 0$ ,  $\mathbf{s}_{A+}|\bar{A}B\rangle = |AB\rangle$ ,  $\mathbf{s}_{Az}|A\bar{B}\rangle = \frac{1}{2}|A\bar{B}\rangle$ ,  $\mathbf{s}_{Az}|\bar{A}\bar{B}\rangle = -\frac{1}{2}|\bar{A}\bar{B}\rangle$  и т.д.

Такая форма приближенного эффективного гамильтониана давно и широко используется при описании магнитных свойств твердых тел (*магнитный гамильтониан Гайзенберга*). Свойственное  $\pi$ -подсистеме молекулы этилена отрицательное значение эффективного обменного интеграла  $g$  характерно для антиферромагнетиков (энергетически выгодно антипараллельное положение спинов электронов на соседних сайтах).

Ясно, что точный канонический эффективный гамильтониан имеет совершенно такую же форму (собственные векторы полностью определяются симметрией задачи), а значения параметра можно определить из “точных” (допустим, экспериментальных) значений энергии низших синглетного и триплетного состояний:  $g = (E_S - E_T)/2$  и  $e_{bc} = (E_S + 3E_T)/4$ .

Параметры  $e_{bc}$  и  $g$  зависят от относительного расположения атомных ядер — по крайней мере желательно учесть зависимость от расстояния между атомами C. Далее, подход можно распространить на скрученную конфигурацию молекулы (слова “ $2p\pi$ -орбитали” будут означать  $2p$ -орбитали с узловой поверхностью, в которой лежит атом C и соседние атомы водорода). Располагая соответствующими сечениями потенциальных поверхностей низших синглетного и триплетного состояний, можно найти функции

$$e_{bc}(r, \theta) = (E_S(r, \theta) + 3E_T(r, \theta))/4, \quad g(r, \theta) = (E_S(r, \theta) - E_T(r, \theta))/2$$

■ **Моделирование.** Аналогичным образом можно определить модельное пространство “один электрон на один сайт” для молекулы сложного сопряженного углеводорода и построить соответствующий эффективный гамильтониан. Интереснее, однако, попробовать аппроксимировать эффективный гамильтониан, описывающий основное и низколежащие возбужденные состояния такой молекулы суммой гайзенберговских двухчастичных магнитных гамильтонианов для пар сайтов (углеродных атомов)

$$\tilde{H} = \sum_{A>B} \tilde{H}_{AB} = \sum_{A>B} (e_{bc}(r_{AB}, \theta_{AB}) - g(r_{AB}, \theta_{AB})(\mathbf{s}_A \cdot \mathbf{s}_B))$$

Подход, основанный на использовании такой аппроксиманты, оказался вполне успешным. Его вариант, основанный на определении функций  $e_{bc}(r, \theta)$  и  $g(r, \theta)$  из экспериментальных и надежных расчетных данных *только о молекуле этилена* — одно из наиболее точных средств определения геометрий и исследования колебаний (в том числе с большими амплитудами) молекул сопряженных углеводородов; разумно воспроизводятся и характеристики низколежащих возбужденных состояний.

Для плоских структур пользуются и совсем незатейливой топологической моделью —  $e_{bc}(r) = \bar{e}$ ,  $g(r) = \bar{g}$  для пар соседних сайтов,  $e_{bc}(r) = 0$ ,  $g(r) = 0$  во всех остальных случаях

Тогда матрица гамильтониана считается предельно просто:

- диагональные матричные элементы (помимо очевидного вклада от  $e_{bc}$ ) получают вклад  $g/2$  от каждой пары соседних сайтов с антипаралельными спинами и  $-g/2$  — от каждой пары соседних сайтов с параллельными спинами
- ненулевые недиагональные матричные элементы появляются только в том случае, если детерминанты отличаются ориентацией пары соседних спинов (тогда матричный элемент равен  $-g$ ).

**Задача.** Оцените положение низшего возбужденного состояния молекулы бутадиена в рамках упрощенной модели Гайзенберга.

■ **Ограничения.** Из общих соображений можно ожидать, что модель Гайзенберга должна работать плохо в следующих случаях:

- при попытках описания состояний с малыми проекциями волновых функций на модельное пространство (так называемых состояний с переносом заряда),
- когда особенно важны отброшенные трех- и четырехчастичные слагаемые (попросту когда тесно — например, имеются мелкие и сильно сконденсированные циклы).

Это и происходит в действительности.

**Задача.** Модельный гамильтониан Хаббарда для сопряженной  $\pi$ -электронной системы записывается как

$$\tilde{H}_H = \sum_{AB} h_{AB} (\hat{E}_{\varphi_A}^{\varphi_B} + \hat{E}_{\bar{\varphi}_A}^{\bar{\varphi}_B}) + G \sum_A \hat{E}_{\varphi_A \bar{\varphi}_A}^{\varphi_A \bar{\varphi}_A}$$

Первая составляющая — сумма не зависящих от спина одноэлектронных операторов с матричными элементами  $h_{AB}$  между  $2p\pi$ -орбиталями на сайтах А и В; для соседних сайтов  $h_{AB} = h$ , для остальных —  $h_{AB} = 0$ . Оператор  $\hat{E}_{\varphi_A \bar{\varphi}_A}^{\varphi_A \bar{\varphi}_A}$  во второй компоненте служит просто индикатором двукратной занятости  $2p\pi$ -орбитали. В отличие от магнитного гамильтониана, модельный гамильтониан Хаббарда может описывать перенос заряда с сайта на сайт.

Какой эффективный гамильтониан имитируется в модели Хаббарда? Какая информация об электронных состояниях молекулы этилена необходима для его параметризации?

**Задача.** Покажите, что гайзенберговский гамильтониан является предельным случаем  $\tilde{H}_H$  при  $|G| \gg |h|$  и найдите связь его параметра  $g$  с  $G$  и  $h$ .

## Сухой остаток:

Модельные пространства: чаще всего

$$\text{span}\{\Phi_m\}_{m=1,\dots,M}, \quad \Phi_m = |\varphi_r \varphi_s \dots \varphi_t|$$

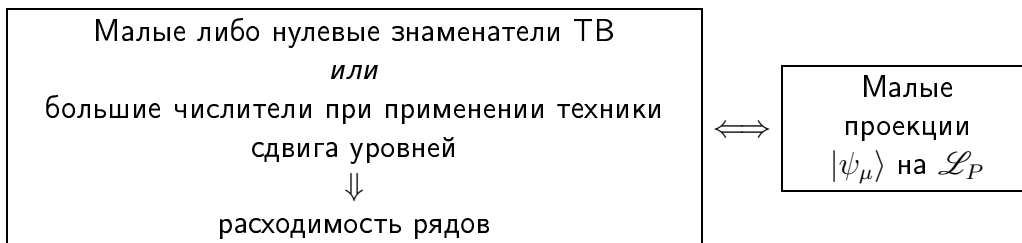
Многочастичная теория возмущений

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i f(i) \quad f\varphi_r = \varepsilon_r \varphi_r, \text{ или } f = \sum_r |\varphi_r\rangle \varepsilon_r \langle \varphi_r|$$

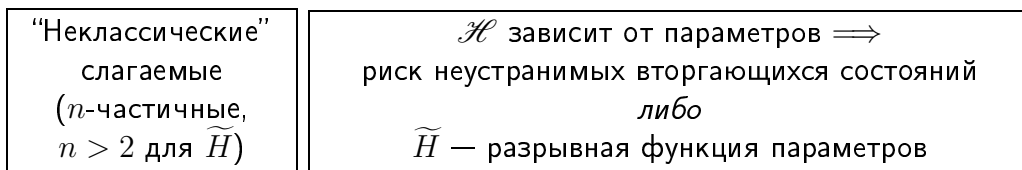
$$|k\rangle = \Phi_k = |\varphi_r \varphi_s \dots \varphi_t| \longrightarrow \mathcal{H}_0 |k\rangle = e_k |k\rangle, \quad e_k = \varepsilon_r + \varepsilon_s + \dots + \varepsilon_t$$

$$|j\rangle = \hat{E}_{rs\dots}^{r's'\dots} |m\rangle \longrightarrow e_m - e_j = \varepsilon_r + \varepsilon_s + \dots - \varepsilon_{r'} - \varepsilon_{s'} - \dots$$

Проблема вторгающихся состояний



Свойства эффективных операторов



$$\text{Инактивные двукратные возбуждения } \hat{E}_{hh'}^{pp'}$$

$$\Delta E = \sum_{pp'hh'} \frac{(\langle \varphi_h \varphi_{h'} | \varphi_p \varphi_{p'} \rangle - \langle \varphi_h \varphi_{h'} | \varphi_{p'} \varphi_p \rangle)^2}{\varepsilon_h + \varepsilon_{h'} - \varepsilon_p - \varepsilon_{p'}}$$

Модельный гамильтониан Гайзенберга для сопряженной  $\pi$ -электронной системы

$$\tilde{H} = \sum_{A>B} \tilde{H}_{AB} = \sum_{A>B} (e_{bc}(r_{AB}, \theta_{AB}) - g(r_{AB}, \theta_{AB})(\mathbf{s}_A \cdot \mathbf{s}_B))$$

$$e_{bc}(r_{AB}, \theta_{AB}) = (E_S(r_{AB}, \theta_{AB}) + 3E_T(r_{AB}, \theta_{AB}))/4,$$

$$g(r_{AB}, \theta_{AB}) = (E_S(r_{AB}, \theta_{AB}) - E_T(r_{AB}, \theta_{AB}))/2$$

$E_S, E_T$  — энергии триплетного и синглетного состояний молекулы этилена как функции расстояния С—С и торсионного угла.

## Список литературы

- [1] Ph.Durand, J.P.Malrieu. Effective Hamiltonians and pseudo-operators as tools for rigorous modelling. In: *Ab initio methods in quantum chemistry. V.I. Ed. K.P.Lawley.* Wiley, 1987, 321-412.
- [2] V.Hurtubise, K.F.Freed. The algebra of effective Hamiltonians and operators. *Adv.Chem.Phys.* **83**, 465-541 (1993)
- [3] J.P.Malrieu, J.L.Heully, A.Zaitsevskii. Multiconfigurational second-order perturbative methods: overview and comperison of basic properties. *Theor. Chim. Acta* **90**, 167-187 (1995)
- [4] А.В.Зайцевский. Методы теории многочастичных систем в квантовой химии. Методическое пособие. М., химфак МГУ, 1993