ROZDZIAŁ 13. SUPLEMENT 1

BLOKADA PAULIEGO

Obliczenia metodą supermolekularną na poziomie metody Hartree–Focka (rozdz. 8 w podręczniku) wykonuje się zwykle w jeden sposób, a mianowicie, rozwiązuje się równania Focka i znajduje się orbitale kanoniczne. Z kształtu orbitali kanonicznych niewiele można powiedzieć o zmianach, jakie zachodzą w obu molekułach pod wpływem oddziaływania.

Okazuje się, że można to usunąć poprzez iteracje w metodzie Hartree–Focka w inny niż tradycyjny sposób[1], zorientowany na oddziaływanie molekuł zamkniętopowłokowych:

1. Startujemy z funkcji falowej odpowiadającej izolowanym molekułom ($n = 0$)

$$\psi^{(n,n)} = N_{n,n}\hat{\mathcal{A}}\big[\psi_a^{(n)}\psi_b^{(n)}\big]. \tag{1}$$

Jej właściwą symetrię zapewnia antysymetryzator $\hat{\mathcal{A}}$, N jest czynnikiem normalizacyjnym, $\psi_a^{(n)}$ i $\psi_b^{(n)}$ są znormalizowanymi funkcjami antysymetrycznymi względem zamiany elektronów *wewnątrz* odpowiedniej molekuły (wyznacznikami Slatera). Średnia wartość całkowitego hamiltonianu z tą funkcją to $E^{(n,n)}$.

2. „Zamrażamy" orbitale molekularne molekuły b (tzn. nie zmieniamy ich), a wariujemy orbitale molekuły a tak, aby uzyskać minimum energii całkowitej. Wariacja nie jest swobodna: żądamy, aby nowe orbitale a były znormalizowane i ortogonalne do orbitali molekuły b. Nowa funkcja falowa ma postać

$$\psi^{(n+1,n)} = N_{n+1,n}\hat{\mathcal{A}}\big[\tilde{\psi}_a^{(n+1)}\psi_b^{(n)}\big]. \tag{2}$$

Średnia wartość hamiltonianu z tą funkcją to $E^{(n+1,n)}$.

3. Robimy to samo, lecz na odwrót: molekuła a zostaje „zamrożona", a molekuła b dostosowuje swój rozkład ładunku w polu „zamrożonej" molekuły a, ale tak, aby nowe orbitale b były znormalizowane i ortogonalne do orbitali a (sprzed ich ostatniej zmiany). Funkcja falowa, to

$$\psi^{(n,n+1)} = N_{n,n+1}\hat{\mathcal{A}}\big[\psi_a^{(n)}\tilde{\psi}_b^{(n+1)}\big]. \tag{3}$$

Średnia wartość hamiltonianu z tą funkcją to $E^{(n,n+1)}$.

4. Zmienione w ten sposób orbitale obu molekuł nie są ortogonalne. Ortogonalizujemy je przez ortogonalizację symetryczną (patrz dodatek J). Wyznaczniki $\tilde{\psi}_a^{(n+1)}$ i $\tilde{\psi}_b^{(n+1)}$ przechodzą przy tym odpowiednio w $\psi_a^{(n+1)}$ i $\psi_b^{(n+1)}$. Obliczamy średnią wartość hamiltonianu ($E^{(n+1,n+1)}$) z funkcją

$$\psi^{(n+1,n+1)} = N_{n+1,n+1}\hat{\mathcal{A}}\big[\psi_a^{(n+1)}\psi_b^{(n+1)}\big]. \tag{4}$$

5. Przechodzimy do następnej iteracji przez powrót do punktu pierwszego.

[1] M. Gutowski, L. Piela, *Mol. Phys.*, **64** (1988) 337.

Zmiana orbitali jednej molekuły tak, aby były one ortogonalne do przestrzeni rozpiętej przez orbitale drugiej molekuły, jest równoznaczna z nieobsadzaniem elektronami molekuły a zajętych orbitali molekuły b i *vice versa*, a to jest istotą zakazu Pauliego. Stąd nazwa metody.

Nawiasem mówiąc, osiągnęliśmy to przez stosowanie funkcji kary (dodatek O). Jest to tak pożyteczny chwyt o tysiącu możliwych zastosowań, że zachęcam do zapoznania się z nim. Idea jest znowu bardzo prosta. Optymalizacji funkcji, przy koniecznie spełnionym warunku $f(x) - C = 0$, możemy dokonać na kilka sposobów:

1. Możemy używać tylko takich obiektów matematycznych (np. funkcji), dla których warunek jest spełniony. Jest to bardzo uciążliwe lub niewykonalne, bo wyrażenia na funkcję optymalizowaną mogą się stać monstrualnie skomplikowane.

2. Możemy stosować nieoznaczone mnożniki Lagrange'a.

3. Możemy nie stawiać żadnego warunku, lecz dodać do minimalizowanej funkcji funkcję kary $K(f - C)^2$ z $K \gg 0$. Funkcja ta jest skonstruowana tak, że nie opłaca się warunku łamać. Wolno łamać, lecz się nie opłaca. Jest to podstawa prawodawstwa represyjnego systemu karnego!

Jedynym arbitralnym elementem metody blokady Pauliego jest ortogonalizacja symetryczna (zob. dodatek J), choć niewątpliwie jest to najbardziej naturalna z wszystkich ortogonalizacji, gdyż najmniej zmienia orbitale i zmienia je, nie wyróżniając sztucznie żadnego z nich.

Uzyskany obraz jest dość klarowny, bo oddziaływanie międzycząsteczkowe traktowane jest jako sekwencja kilku etapów, każdy zrozumiały pod względem fizycznym:

1. W zerowej iteracji energia $E^{(0,0)}$ jest tzw. energią Heitlera–Londona, która zawiera człony: oddziaływania elektrostatycznego niezaburzonych molekuł i odpychania walencyjnego. Gęstość elektronowa już jest zdeformowana (rys. 13.7b w podręczniku) wskutek deformacji Pauliego (dodatek W).

2. W pierwszej iteracji energia $E^{(1,0)} - (E_a + E_b)$ mówi nam, jak bardzo obniżyła się energia całkowita po spolaryzowaniu molekuły a w polu niezaburzonej molekuły b.

3. Z kolei $E^{(0,1)}$ jest podobną energią po zamianie roli molekuł.

4. W końcu $E^{(1,1)}$ jest energią układu molekuł, z których każda już się dostosowała do obecności swojego (niezaburzonego) partnera.

Tak wygląda pierwsza iteracja.

Teraz możemy zapomnieć, co zrobiliśmy, i przejść do drugiej iteracji, startując z rezultatów pierwszej itd. itd. W każdej iteracji spełniony jest zakaz Pauliego przez operator $\hat{\mathcal{A}}$. Okazuje się, że

1. Metoda jest szybko zbieżna (zwykle wystarcza $n = 1$).

2. Można analizować proces deformacji obu molekuł. Na przykład dwaj partnerzy w wiązaniu wodorowym polaryzują się z całkowicie odmiennych przyczyn: akceptor protonu polaryzuje się głównie wskutek pola elektrostatycznego donora, a donor po prostu wskutek mechanicznego pchania przez akceptor. Można analizować zmianę struktury elektronowej i geometrii molekuły wskutek mechanicznego pchania drugiej.

3. Może najciekawsze jest to, że udało się udowodnić, że rachunki zaburzeń o adaptowanej symetrii (charakteryzujące się słabym wymuszaniem symetrii, np. metoda MS–MA czy rachunek polaryzacyjny symetryzowany) prowadzą do katastrofy (w każdym razie, gdy baza funkcyjna jest dobra). Powód jest bardzo prosty: gdy zakaz Pauliego nie obowiązuje, a pole partnera działa, elektrony przeskakują tam, gdzie wolno i jest energetycznie korzystnie, np. na orbital $1s$ partnera, i na orbitalu $1s$ siedzą sobie w najlepsze ... 4 elektrony! Prowadzi to, oczywiście, do opłakanych skutków, co objawia się rozbieżnością szeregów perturbacyjnych.

Wynika z tego, że

> nie wystarczy zajmować się deformacją, trzeba *równocześnie* uwzględnić zakaz Pauliego, aby niefizycznie nie „przepolaryzować” układu.

Innymi słowy, deformacja musi uwzględniać wymianę, dlatego cała energia do drugiego rzędu rachunku zaburzeń, poza energią elektrostatyczną i dyspersyjną, nazywana bywa oddziaływaniem *deformacyjno-wymiennym*.