

Резюме: Идея метода остовных потенциалов

- Уравнение Шредингера для «валентных» электронов:

$$H_{val} \Psi_{val}(1,2,\dots,N_v) = E_{val} \Psi_{val}(1,2,\dots,N_v) \quad (1.1)$$

- Эффективный гамильтониан для «валентных» электронов:

$$H_{val} = \sum_{i=1}^{N_v} \left[\frac{1}{2} p_i^2 + \sum_A V_A(i) \right] + \sum_{i<j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

V_A – остовный потенциал атома A

Приближение Хартри–Фока для замкнутых оболочек

Полная электронная волновая функция – определитель Слэтера:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\varphi_c\alpha; \varphi_c\beta; \varphi_v\alpha; \varphi_v\beta\}$$

Полная электронная энергия:

$$E = \underbrace{2 \sum_c h_{cc} + \sum_{c,c'} (2J_{cc'} - K_{cc'})}_{E_{core}} + \underbrace{2 \sum_v h_{vv} + 2 \sum_{c,v} (2J_{cv} - K_{cv}) + \sum_{v,v'} (2J_{vv'} - K_{vv'})}_{E_{val}}$$

– сумма остовной и валентной энергии (*по определению!*)

- **Канонические уравнения Хартри–Фока (замкнутые оболочки):**

$$\hat{F}\varphi_c = \varepsilon_c\varphi_c, \quad \hat{F}\varphi_v = \varepsilon_v\varphi_v,$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) + \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) - \text{единый оператор Фока.}$$

- **Валентная энергия в случае замкнутых оболочек:**

$$E_{val} = \langle \Psi_{val} | H_{val} | \Psi_{val} \rangle,$$

где $\Psi_{val} = \frac{1}{\sqrt{N_v!}} \det \{ \varphi_v \alpha; \varphi_v \beta \}$ – валентная волновая функция,

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^{N_v} \hat{h}^c(i) + \sum_{i < j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} - \text{эффективный валентный гамильтониан,}$$

$$\hat{h}^c = \hat{h} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) = -\frac{1}{2}\Delta + -\frac{Z_A}{r} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) - \text{оператор остова}$$

- **Приближение «замороженного остова» (“frozen core”)**

С вариационной точки зрения: $\delta\varphi_c \equiv 0$.

Экстремали валентной энергии относительно *только* вариаций $\delta\varphi_v$:

$$\left[\hat{h}^c + \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) \right] \varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v \quad (2.1)$$

– уравнение Хартри–Фока в приближении замороженного остова.

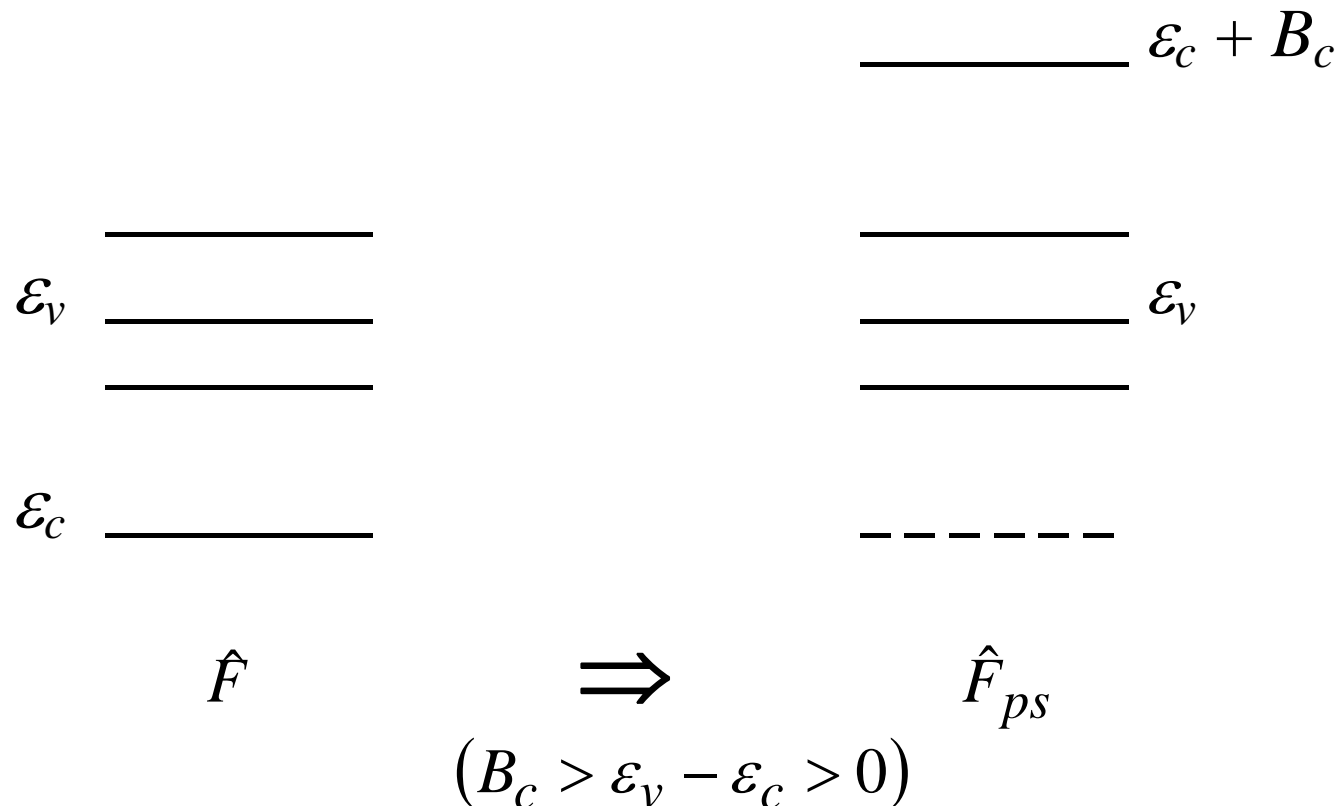
- **Можно искать только валентные орбитали, зная остовный оператор.**
- **Остовный оператор для любого атома А можно рассчитать один раз**
(и в дальнейшем использовать для молекулярных расчетов).
- **Проблема:** уравнение (2.1) имеет «остово-подобные» решения,
более низкие по энергии, чем искомые валентные –
опасность вариационного коллапса в процессе ССП.

- Пути решения проблемы вариационного коллапса.
- Принудительная ортогонализация валентных и «замороженных» остовных орбиталей (\Leftrightarrow **проектирование**) в процессе ССП:
$$\langle \varphi_{fc} | \varphi_v \rangle = 0$$
- Сдвиг остовных уровней вверх проекционными операторами \Rightarrow **методы модельного потенциала (Model Potential methods, MP).**
- Преобразование валентных орбиталей с узловыми поверхностями в «гладкие» (безузловые) псевдоорбитали \Rightarrow **методы псевдопотенциала (Pseudopotential methods, PP)**
Другое название – **методы эффективного остовного потенциала (Effective Core Potential methods, ECP)**

Методы модельного потенциала Хузинаги

Оператор сдвига остовных уровней: $\sum_c B_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|$ (2.2)

Псевдооператор Фока: $\hat{F}_{ps} = \hat{h}^c + \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) + \sum_c B_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|$ (2.3)



- **Пример: атом Be ($1s^2 2s^2$)**

F.Bonifacic, S.Huzinaga /Journal of Chemical Physics 60 (1974) 2779–2786

Y.Sakai, S.Huzinaga /Journal of Chemical Physics 76 (1982) 2537–2551

Полноэлектронное приближение Хартри–Фока (All-Electron, AE):

$$\hat{F}\varphi_{1s} = \varepsilon_{1s}\varphi_{1s}, \quad \hat{F}\varphi_{2s} = \varepsilon_{2s}\varphi_{2s},$$

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{4}{r} + (2\hat{J}_{1s} - \hat{K}_{1s}) + (2\hat{J}_{2s} - \hat{K}_{2s})$$

$$\varphi_{ns} = R_{ns}(r) \cdot Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{ns}(r)$$

⇒ Можно свести задачу к решению радиального уравнения.

Альтернатива: Искать радиальные орбитали в виде разложений по ГФ:

$$R_{ns}(r) = \sum_i C_i N_i \exp(-\zeta_i r^2), \quad N_i = (\zeta_i/\pi)^{3/4}$$

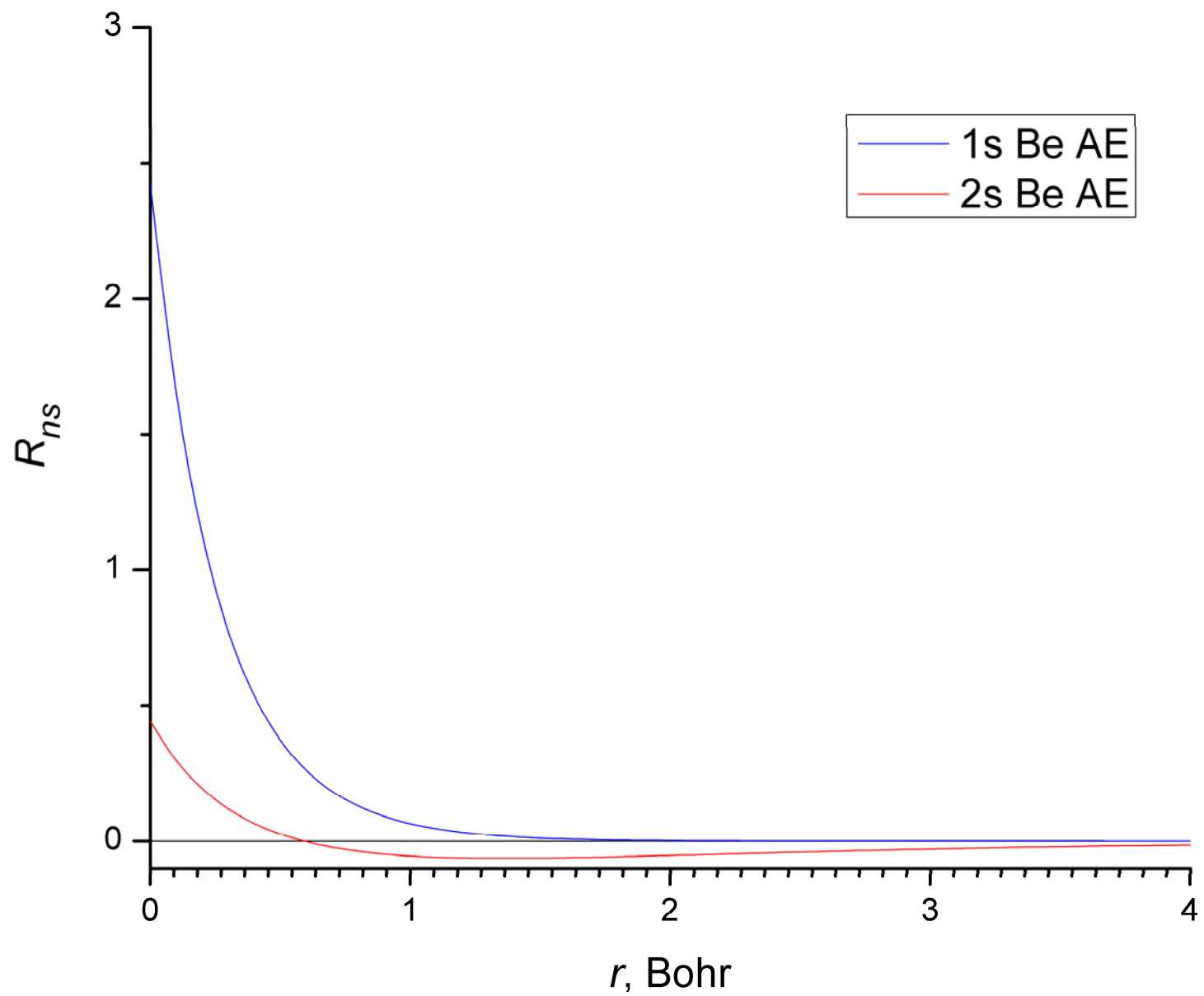
Коэффициенты C_i – из уравнений Хартри–Фока–Рутана (ХФР).

- Пример: атом Be ($1s^2 2s^2$)

Базис гауссовых функций (11s)

R_{ns}	1s	2s
ε (a.u.)	−4.7326	−0.3093
6224.2707	0.000267	0.000049
929.64434	0.002086	0.000379
209.18580	0.011022	0.002031
58.118390	0.045396	0.008377
18.473156	0.144402	0.028189
6.4412781	0.325841	0.068310
2.4098300	0.428220	0.128130
0.95027815	0.195428	0.112731
0.24498654	0.006474	−0.289253
0.098435410	−0.001438	−0.587491
0.040469770	0.000316	−0.254391

F.Bonifacic, S.Huzinaga /Journal of Chemical Physics 60 (1974) 2779–2786



- Пример: атом Be ($1s^2 2s^2$)

«Заморозим» основную орбиталь: $\varphi_{1s} \mapsto \varphi_{1s}^f$ и введем псевдооператор

Фока для валентной орбитали $2s$:

$$\hat{F}_{ps} = \underbrace{\left[-\frac{1}{2}\Delta - \frac{4}{r} + (2\hat{J}_{1s}^f - \hat{K}_{1s}^f) + B \left| \varphi_{1s}^f \right\rangle \left\langle \varphi_{1s}^f \right| \right]}_{\hat{h}_{ps}} + (2\hat{J}_{2s} - \hat{K}_{2s}) \quad (2.4)$$

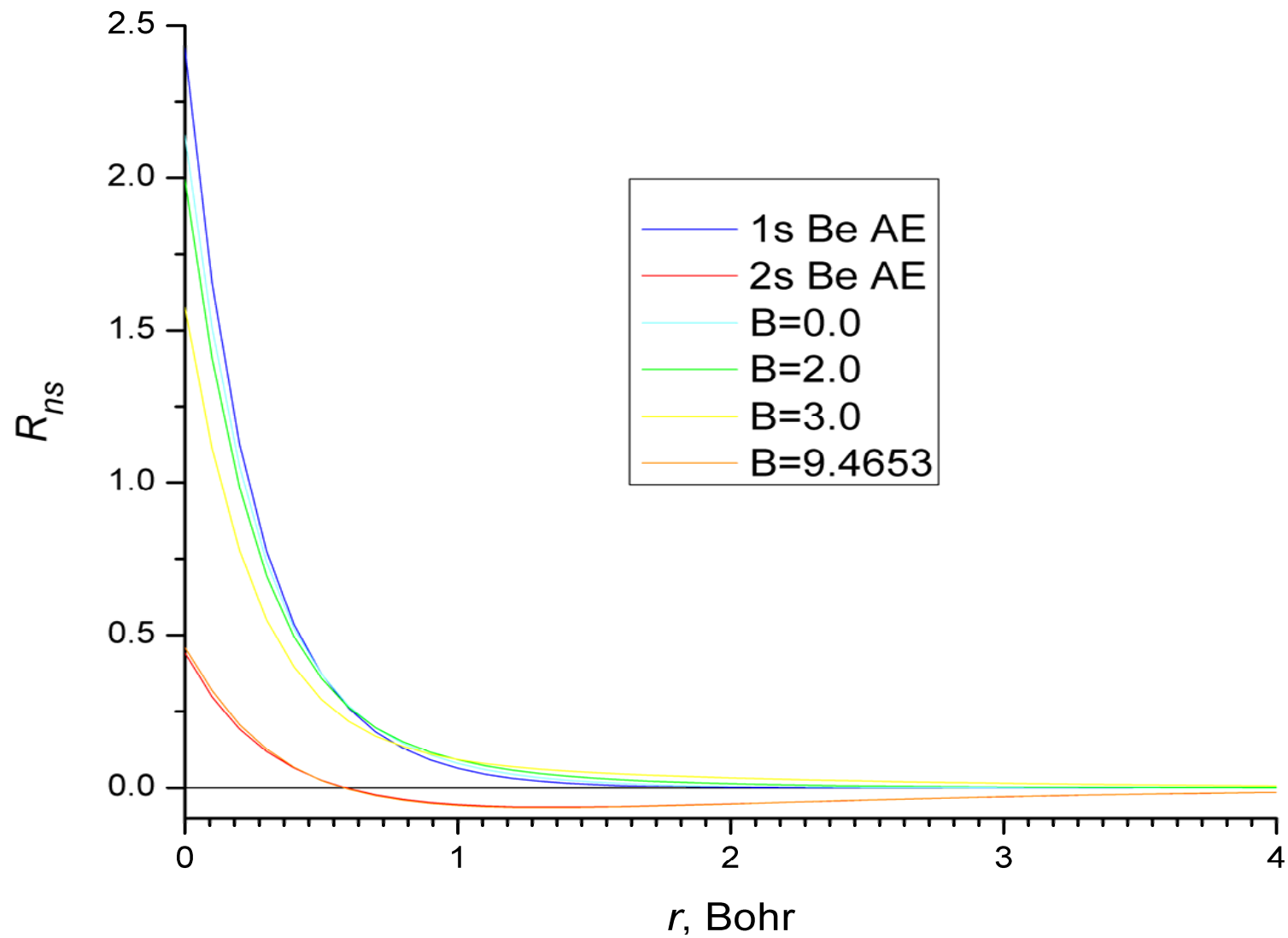
Будем искать методом ССП низшее по энергии решение задачи:

$$\hat{F}_{ps} \tilde{\varphi}_{2s} = \tilde{\varepsilon}_{2s} \tilde{\varphi}_{2s} \quad (2.5)$$

$\tilde{\varphi}_{2s}$ – псевдовалентная орбиталь

Псевдоорбитальная энергия $\tilde{\varepsilon}_{2s}$ атома Be при различных параметрах B

ε_{1s} (АЕ)	$\tilde{\varepsilon}_{2s}$				ε_{2s} (АЕ)
	$B = 0.0$	$B = 3.0$	$B = 4.0$	$B = 9.0$	
-4.7326	-3.5513	-0.7592	-0.3273	-0.3093	-0.3093



$$B = 9.4653 = 2|\varepsilon_{1s}| \quad (\text{AE})$$

- **Пример: атом Be ($1s^2 2s^2$)**

😞 Почему $\tilde{\varphi}_{2s} \neq \varphi_{2s}$?

- Строгая ортогональность $\langle \varphi_{1s}^f | \tilde{\varphi}_{2s} \rangle = 0$ **только в пределе** $B \rightarrow \infty$
- При конечных значениях B псевдовалентная орбиталь $\tilde{\varphi}_{2s}$ содержит некоторую примесь основной компоненты:

$$\tilde{\varphi}_{2s} = C \varphi_{2s} + c \varphi_{1s},$$

которая возникает вследствие (а) нелинейности псевдооператора Фока («обратная связь») и (б) вариационного принципа.

(оператор сдвига основного уровня – «штрафная функция»)

- Это **плюс**, т.к. позволяет несколько ослабить приближение «замороженного остова» при изменении валентного состояния атома.
- **Вопрос:** каким взять параметр сдвига основного уровня B ?

- Другой пример: атом Li ($1s^2 2s^1$)

F.Bonifacic, S.Huzinaga /Journal of Chemical Physics 60 (1974) 2779–2786

Полная электронная волновая функция – определитель Слэтера:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \det\{\varphi_{1s}\alpha; \varphi_{1s}\beta; \varphi_{2s}\alpha\} \quad (2.6)$$

Полная электронная энергия:

$$E = \underbrace{2h_{1s,1s} + (2J_{1s,1s} - K_{1s,1s})}_{E_{core}} + \underbrace{h_{2s,2s} + (2J_{1s,2s} - K_{1s,2s})}_{E_{val}} \quad (2.7)$$

$$h_{ij} = \langle \varphi_i | h | \varphi_j \rangle, \quad J_{ij} = \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle, \quad K_{ij} = \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle,$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{3}{r}$$

Задание: вывести (2.7) из правил Слэтера

- Другой пример: атом Li ($1s^2 2s^1$)
- Канонические уравнения Хартри–Фока (ограниченный метод для открытых оболочек – ROHF)

$$|\varphi_{1s}\rangle \mapsto |\varphi_{1s}\rangle + |\delta\varphi_{1s}\rangle; \quad |\varphi_{2s}\rangle \mapsto |\varphi_{2s}\rangle + |\delta\varphi_{2s}\rangle$$

$$\langle\varphi_{1s}|\varphi_{1s}\rangle = \langle\varphi_{2s}|\varphi_{2s}\rangle = 1; \quad \langle\varphi_{1s}|\varphi_{2s}\rangle = 0$$

Метод множителей Лагранжа:

$$\delta\{E - 2\varepsilon_{11}\langle\varphi_{1s}|\varphi_{1s}\rangle - 2\varepsilon_{22}\langle\varphi_{2s}|\varphi_{2s}\rangle - 4\varepsilon_{12}\langle\varphi_{1s}|\varphi_{2s}\rangle\} = 0$$

$$\Rightarrow \hat{F}_1 |\varphi_{1s}\rangle = \varepsilon_{11} |\varphi_{1s}\rangle + \varepsilon_{12} |\varphi_{2s}\rangle \quad (2.8)$$

$$\hat{F}_2 |\varphi_{2s}\rangle = 2\varepsilon_{12} |\varphi_{1s}\rangle + 2\varepsilon_{22} |\varphi_{2s}\rangle \quad (2.9)$$

где

$$\hat{F}_1 = \hat{h} + (2\hat{J}_{1s} - \hat{K}_{1s}) + (\hat{J}_{2s} - \hat{K}_{2s}/2); \quad \hat{F}_2 = \hat{h} + (2\hat{J}_{1s} - \hat{K}_{1s}). \quad (2.10)$$

Задание: вывести (2.8–2.10) (орбитали для простоты вещественные)

- Другой пример: атом Li ($1s^2 2s^1$)
- Уравнения Хартри–Фока (2.8)–(2.9) не являются каноническими (в них фигурирует недиагональная матрица множителей Лагранжа)
Преобразуем их в канонические уравнения ROHF.

- «Искусственный приём» – метод связывающего оператора:

Умножим $\hat{F}_1 |\varphi_{1s}\rangle = \varepsilon_{11} |\varphi_{1s}\rangle + \varepsilon_{12} |\varphi_{2s}\rangle$ (2.8) слева (скалярно) на $\langle \varphi_{2s} |$:

$$\langle \varphi_{2s} | \hat{F}_1 | \varphi_{1s} \rangle = \varepsilon_{11} \langle \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \rangle + \varepsilon_{12} \langle \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \rangle = \varepsilon_{12} \quad (2.11)$$

и домножим (в обычном смысле) на $|\varphi_{2s}\rangle$:

$$|\varphi_{2s}\rangle \langle \varphi_{2s} | \hat{F}_1 | \varphi_{1s} \rangle = \varepsilon_{12} |\varphi_{2s}\rangle \quad (2.12)$$

Подставляя в (2.8), получим:

$$\hat{F}_1 |\varphi_{1s}\rangle = \varepsilon_{11} |\varphi_{1s}\rangle + |\varphi_{2s}\rangle \langle \varphi_{2s} | \hat{F}_1 | \varphi_{1s} \rangle \quad (2.13)$$

- Другой пример: атом Li ($1s^2 2s^1$)

$$\{ \hat{F}_1 - |\varphi_{2s}\rangle\langle\varphi_{2s}| \hat{F}_1 \} |\varphi_{1s}\rangle = \varepsilon_{11} |\varphi_{1s}\rangle \quad (2.14)$$

Можно симметризовать оператор в фигурных скобках в (2.14):

$$\{ \hat{F}_1 - |\varphi_{2s}\rangle\langle\varphi_{2s}| \hat{F}_1 - \hat{F}_1 |\varphi_{2s}\rangle\langle\varphi_{2s}| \} |\varphi_{1s}\rangle = \varepsilon_{1s} |\varphi_{1s}\rangle, \quad (2.15)$$

где $\varepsilon_{1s} = \langle\varphi_{1s}| \hat{F}_1 |\varphi_{1s}\rangle = \varepsilon_{11}$ – **орбитальная энергия**, а выражение:

$$|\varphi_{2s}\rangle\langle\varphi_{2s}| \hat{F}_1 + \hat{F}_1 |\varphi_{2s}\rangle\langle\varphi_{2s}| = \hat{R}_1 \text{ – связывающий оператор.}$$

Поступаем аналогично с уравнением $\hat{F}_2 |\varphi_{2s}\rangle = 2\varepsilon_{12} |\varphi_{1s}\rangle + 2\varepsilon_{22} |\varphi_{2s}\rangle$ (2.9):

$$\{ \hat{F}_2 - |\varphi_{1s}\rangle\langle\varphi_{1s}| \hat{F}_2 - \hat{F}_2 |\varphi_{1s}\rangle\langle\varphi_{1s}| \} |\varphi_{2s}\rangle = \varepsilon_{2s} |\varphi_{2s}\rangle, \quad (2.16)$$

где $\varepsilon_{2s} = \langle\varphi_{2s}| \hat{F}_2 |\varphi_{2s}\rangle = 2\varepsilon_{22}$ и $\hat{R}_2 = |\varphi_{1s}\rangle\langle\varphi_{1s}| \hat{F}_2 + \hat{F}_2 |\varphi_{1s}\rangle\langle\varphi_{1s}|$ – орбитальная энергия и связывающий оператор в этом уравнении.

- Уравнения (2.15)–(2.16) – один из вариантов ROHF (**неединственный!**).

Задание: проверить выкладки (2.11)–(2.16)

- Другой пример: атом Li ($1s^2 2s^1$)
- Структура уравнения (2.16) подсказывает путь к введению основного приближения для атома Li.

$$\hat{F}_2 |\varphi_{1s}\rangle = \{\hat{h} + (2\hat{J}_{1s} - \hat{K}_{1s})\} |\varphi_{1s}\rangle \approx \varepsilon_{1s} |\varphi_{1s}\rangle.$$

(Это—точное равенство для иона Li^+ !)

Тогда связывающий оператор в уравнении (2.16):

$$\hat{R}_2 = |\varphi_{1s}\rangle\langle\varphi_{1s}| \hat{F}_2 + \hat{F}_2 |\varphi_{1s}\rangle\langle\varphi_{1s}| \approx 2\varepsilon_{1s} |\varphi_{1s}\rangle\langle\varphi_{1s}|$$

Уравнение (2.16) преобразуется к виду:

$$\{\hat{F}_2 - 2\varepsilon_{1s} |\varphi_{1s}\rangle\langle\varphi_{1s}|\} |\varphi_{2s}\rangle = \varepsilon_{2s} |\varphi_{2s}\rangle$$

$$\underbrace{\{\hat{h} + (2\hat{J}_{1s} - \hat{K}_{1s}) + B |\varphi_{1s}\rangle\langle\varphi_{1s}|\}}_{\hat{F}_{ps}} |\varphi_{2s}\rangle = \varepsilon_{2s} |\varphi_{2s}\rangle, \quad B = 2\varepsilon_{1s} \quad (!)$$

Получили псевдовалентное уравнение метода Хузинаги.