Метод псевдопотенциала: практические аспекты

Метод псевдопотенциала: практические аспекты

- Способ генерации псевдовалентных орбиталей

Метод псевдопотенциала: практические аспекты

- **Способ генерации псевдовалентных орбиталей**

Метод Филипса–Клейнмана и его обобщения:

$$\chi_v = \varphi_v + \sum_c \lambda_c \varphi_c \qquad \textbf{(7.1)}$$

$\Rightarrow$ Вопрос сводится к выбору коэффициентов смешивания λ_c

Метод псевдопотенциала: практические аспекты

- **Способ генерации псевдовалентных орбиталей**

Метод Филипса–Клейнмана и его обобщения:

$$\chi_v = \varphi_v + \sum_c \lambda_c \varphi_c \tag{7.1}$$

$\Rightarrow$ Вопрос сводится к выбору коэффициентов смешивания λ_c

- **Способ генерации остовного псевдопотенциала**

Метод Годдарда–Кана: «обращение» уравнения для псевдоорбитали:

$$U_l^{\text{core}} = \varepsilon_{nl} - \frac{\hat{h}\chi_{nl}}{\chi_{nl}} \tag{7.2}$$

Метод псевдопотенциала: практические аспекты

- **Способ генерации псевдовалентных орбиталей**

Метод Филипса–Клейнмана и его обобщения:

$$\chi_v = \varphi_v + \sum_c \lambda_c \varphi_c \tag{7.1}$$

$\Rightarrow$ Вопрос сводится к выбору коэффициентов смешивания λ_c

- **Способ генерации остовного псевдопотенциала**

Метод Годдарда–Кана: «обращение» уравнения для псевдоорбитали:

$$U_l^{\text{core}} = \varepsilon_{nl} - \frac{\hat{h}\chi_{nl}}{\chi_{nl}} \tag{7.2}$$

Альтернативные конструкции – отказ от представления **(7.1)** или **(7.2)**

- **Начнем со способов генерации псевдовалентных орбиталей**

Из прошлой лекции (№6):

Хартри-фоковские орбитали атома можно представить в виде:

$$\varphi_{nlm} = R_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\theta,\phi)$$

С учетом этого, псевдовалентные орбитали записываются как

$$\chi_{nlm} = \varphi_{nlm} + \sum_{n_c<n} \lambda_{nl,n_cl}\,\varphi_{n_clm} = \left[R_{nl} + \sum_{n_c<n} \lambda_{nl,n_cl}\,R_{n_cl}\right](r)\cdot Y_{lm}(\theta,\phi)$$

(пока остаемся в рамках схемы Филипса–Клейнмана !)

Т.е. псевдовалентному преобразованию подвергаются только $R_{nl}(r)$:

$$R_{nl}(r) \mapsto \tilde{R}_{nl}(r) = \left[R_{nl} + \sum_{n_c<n} \lambda_{nl,n_cl}\,R_{n_cl}\right](r) \qquad \textbf{(7.3)}$$

(что естественно – нам нужно устранить именно радиальные узлы!)

- **Общие требования к радиальной части псевдоорбитали $\tilde{R}_{nl}(r)$:**

L. R. Kahn, P. Baybutt and D. G. Truhlar / Journal of Chemical Physics 65 (1976) 3826

(I) $\tilde{R}_{nl}(r)$ не имеет радиальных узлов (кроме $r = 0$);

(II) $\tilde{R}_{nl}(r)$ минимально уклоняется от «истинной» $R_{nl}(r)$;

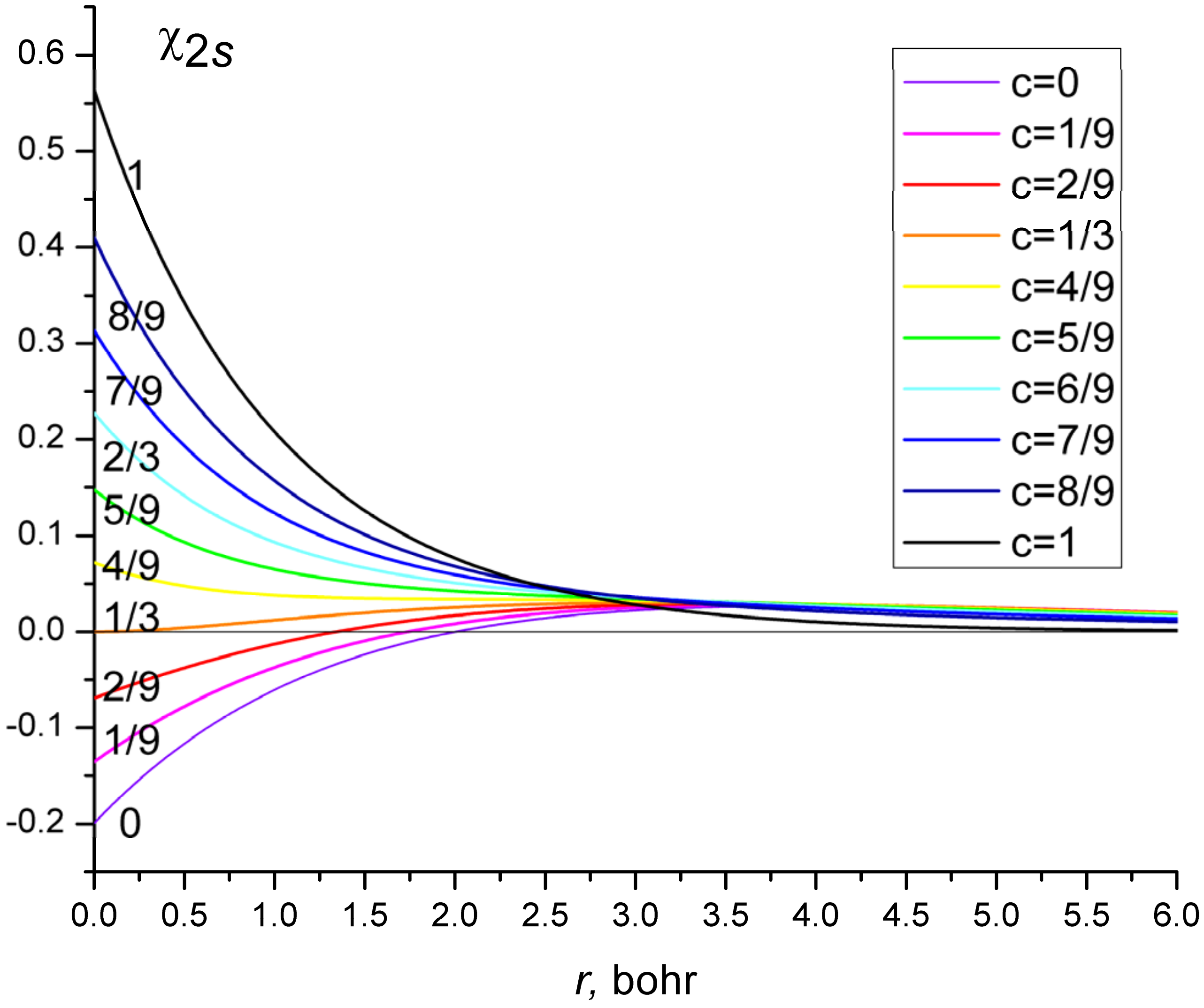
(III) $\tilde{R}_{nl}(r)$ по возможности не имеет волнообразного поведения в остове

Уже на примере атома водорода мы видели, что:

- Одновременное удовлетворения поставленных условий невозможно

$\Rightarrow$ возможны только компромиссные решения.

- Иллюстрация на примере атома водорода (лекция №5):



- **Поиск компромисса в общем случае – задача вариационного типа.**

Рассмотрим сначала первые два условия:

(I) $\tilde{R}_{nl}(r)$ не имеет радиальных узлов (кроме $r = 0$);

(II) $\tilde{R}_{nl}(r)$ минимально уклоняется от «истинной» $R_{nl}(r)$

Компромисс: минимизация целевого функционала относительно λ_c:

$$F_\mu(\lambda_c) = \left(\frac{1}{1+\mu}\right)\left\langle \chi_{nlm} \middle| \hat{P}_c \middle| \chi_{nlm} \right\rangle + \left(\frac{\mu}{1+\mu}\right) \int_0^\infty \left[\frac{d}{dr}\left(\frac{\tilde{R}_{nl}}{r^l}\right)\right]^2 dr \quad \Rightarrow \quad \min$$

Первое слагаемое – условие (II); второе слагаемое – условие (I)

Параметр μ – относительная значимость этих условий (*подбор*)

L. R. Kahn, P. Baybutt and D. G. Truhlar / Journal of Chemical Physics 65 (1976) 3826

- **Общие требования к радиальной части псевдоорбитали $\tilde{R}_{nl}(r)$:**

Третье условие:

(III) $\tilde{R}_{nl}(r)$ по возможности не имеет волнообразного поведения в остове

На примере s-состояний атома водорода мы видели, что волны в остовной части псевдоорбитали возникают вследствие смены знака радиальной производной от окрестности ядра, где $\dfrac{R'_{ns}}{R_{ns}} \to -1, \quad r \to 0$

(условие Като), до левого склона максимума валентной орбитали, где должно быть $\dfrac{R'_{ns}}{R_{ns}} > 0$.

$\Rightarrow$ Условие (III) для s-состояний: $\tilde{R}'_{ns}(0) = 0$

$\Rightarrow$ В силу условия Като: $\tilde{R}_{ns}(0) = 0$

- Иллюстрация на примере атома водорода (лекция №5):

$$\varphi_{1s}(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}(1-r+\ldots);\quad \varphi_{2s}(r)=\frac{1}{\sqrt{8\pi}}(1-r+\ldots)$$

«Компромиссная» псевдоорбиталь:

$$\chi_{2s}=1/3\,\varphi_{1s}-\sqrt{8}/3\,\varphi_{2s}=C\,r^{2}+\ldots\quad(r\to 0) \qquad \textbf{(7.3)}$$

Т.е. в самом деле: $\chi_{2s}(0)=0$ и одновременно $\chi'_{2s}(0)=0$

- **Для произвольного значения l и заряда ядра Z:**

L. R. Kahn, P. Baybutt and D. G. Truhlar / Journal of Chemical Physics 65 (1976) 3826

Условие Като: $$\frac{d\left(r^{-l}R_{nl}\right)/dr}{r^{-l}R_{nl}} \to -\frac{Z}{l+1}, \quad r \to 0 \qquad \textbf{(7.4)}$$

$\Rightarrow$ Условие (III) для l -состояний: $$\lim_{r\to 0} d\left(r^{-l}\tilde{R}_{nl}\right)/dr = 0$$

$\Rightarrow$ В силу условия Като: $$\lim_{r\to 0} r^{-l}\tilde{R}_{nl} = 0$$

Другими словами, мы требуем, чтобы:

$$\tilde{R}_{nl}(r) \sim C\,r^{l+2}, \quad r \to 0 \qquad \textbf{(7.5)}$$

Частный случай (7.5) для s-состояний – см. **(7.3)**

Заметим, что для «истинных» АО:

$$R_{nl}(r) \sim C\,r^{l}, \quad r \to 0 \qquad \textbf{(7.6)}$$

- **Теперь рассмотрим способы получения остовного потенциала**

Метод Годдарда–Кана: «обращение» уравнения для псевдоорбитали

$$U_l^{\text{core}} = \varepsilon_{nl} - \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r}\right] + \frac{\frac{1}{2}\tilde{R}''_{nl} + \frac{1}{r}\tilde{R}'_{nl}}{\tilde{R}_{nl}} \qquad \textbf{(6.13)}$$

(**W.A. Goddard III, 1968**) $\Rightarrow$ явное выражение при заданной $\tilde{R}_{nl}(r)$.

Пусть $\tilde{R}_{nl}(r)$ задана степенным рядом (с учётом асимптотики **(7.5)**):

$$\tilde{R}_{nl}(r) = r^{l+2}\left(\tilde{C}_0 + \tilde{C}_1 r + \ldots\right) \qquad \textbf{(7.7)}$$

Подставляем в **(6.13)** и «делим» степенные ряды:

$$U_l^{\text{core}}(r) = \frac{2l+3}{r^2} + \left[Z + (l+3)\frac{\tilde{C}_1}{\tilde{C}_0}\right]\frac{1}{r} + \ \ldots \qquad \textbf{(7.8)}$$

L. R. Kahn, P. Baybutt and D. G. Truhlar / Journal of Chemical Physics 65 (1976) 3826

- **Мораль:** условие обращение псевдоорбитали в нуль по закону

$$\tilde{R}_{nl}(r) \sim C\, r^{l+2}, \quad r \to 0 \tag{7.5}$$

приводит к сильно отталкивательному вблизи ядра остовному потенциалу типа модельного псевдопотенциала Саймонса (лекция №4, “hard-core”)

- **Замечание:** на прошлой лекции (№6) мы получили соотношение:

$$U_v^{\text{core}} = \varepsilon_v - \frac{\hat{h}\chi_v}{\chi_v} = \frac{\left\{\sum_c \left(2\hat{J}_c - \hat{K}_c\right) + \hat{V}^{\text{GPK}}\right\}\chi_v}{\chi_v} \tag{6.7}$$

Поскольку хартри-фоковский потенциал остова не является сингулярным на ядре, видно, что причиной сингулярности порядка $1/r^2$ в **(7.8)** является именно обобщенный потенциал Филипса–Клейнмана $\hat{V}^{\text{GPK}}$.

- **Проблема *l*-зависимости (лекция №6):**

Пример: атом Rb: $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6](nl)^1$

Приближение Хартри–Фока позволяет описывать только низшее состояние в каждом типе симметрии $\Rightarrow$ актуальны только следующие валентные орбитали: 5s, 5p, 4d, 4f, 5g, 6h,…

- **Зеленые:** не имеют партнёров в остове $\Rightarrow$ не имеют радиальных узлов (кроме $r = 0$) $\Rightarrow$ не требуется псевдовалентного преобразования:

$$\chi_{4f} = \varphi_{4f}\ ; \quad \chi_{5g} = \varphi_{5g}\ ; \qquad \chi_{6h} = \varphi_{6h}\ ; \quad \cdots$$

В общем случае:

$$l > l_c^{\max}: \quad \chi_{nl} = \varphi_{nl} \qquad \textbf{(6.10)}$$

$$\left(n = n_{\min}(l) = l+1\right)$$

В этом случае, очевидно,

$$U_l^{\text{core}} = \varepsilon_{nl} - \frac{\hat{h}\varphi_{nl}}{\varphi_{nl}} \qquad \left(l > l_c^{\max}\right)$$

и после отделения угловых переменных вместо **(6.13)** имеем:

$$U_l^{\text{core}} = \varepsilon_{nl} - \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r}\right] + \frac{\frac{1}{2}R''_{nl} + \frac{1}{r}R'_{nl}}{R_{nl}} \qquad \left(l > l_c^{\max}\right) \tag{7.9}$$

с обычной (*безузловой!*) валентной радиальной функцией (см. **(7.6)**):

$$R_{nl}(r) = r^l\left(C_0 - \frac{Z}{l+1}C_0\, r + \ldots\right) \tag{7.10}$$

Замечание: пропорциональность коэффициентов C_0 и C_1 – следствие условия Като в форме **(7.4)**.

Подстановка **(7.10)** в **(7.9)** дает:

$$U_l^{\text{core}}(r) = \left[\varepsilon_{nl} - \frac{Z^2}{l+1} + (2l+3)\frac{C_2}{C_0}\right] +$$

$$+\left[-\frac{Z^3}{(l+1)^2} + Z\left(\frac{3l+4}{l+1}\right)\frac{C_2}{C_0} + 3(l+2)\frac{C_3}{C_0}\right] r + \ldots$$

$$\left(l > l_c^{\max}\right) \qquad \textbf{(7.11)}$$

L. R. Kahn, P. Baybutt and D. G. Truhlar / Journal of Chemical Physics 65 (1976) 3826

Видим, что потенциал в данном случае – регулярный в нуле.

Причина: Поскольку $\hat{V}^{\text{GPK}}$ отсутствует в уравнении для «истинной» хартри-фоковской орбитали, потенциал остова **(7.11)** является, по сути, локальным представлением оператора $\sum_c \left(2\hat{J}_c - \hat{K}_c\right)$ (ср. *метод МСР*)

- **Полулокальное представление остовного потенциала:**

С учётом явной l –зависимости:

$$\hat{U}^{\text{core}} = \sum_{l=0}^{\infty} U_l^{\text{core}}(r)\,\hat{P}_l \quad , \qquad \hat{P}_l = |l\rangle\langle l| = \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}| \tag{7.12}$$

На практике обычно его обрывают на слагаемом с номером $L = l_c^{\max} + 1$ и преобразуют к виду:

$$\hat{U}^{\text{core}} \approx \sum_{l=0}^{L} U_l^{\text{core}}(r)\,\hat{P}_l \approx U_L^{\text{core}}(r) + \sum_{l=0}^{L-1}\left[U_l^{\text{core}} - U_L^{\text{core}}\right](r)\,\hat{P}_l \tag{7.13}$$

где первое слагаемое содержит *приблизительно общий* для всех валентных оболочек хартри-фоковский потенциал остова $\sum_c \left(2\hat{J}_c - \hat{K}_c\right)$, регулярный в нуле, а «разностные» потенциалы содержат сингулярные $\left(\sim 1/r^2\right)$ вклады от $\hat{V}^{\text{GPK}}$, **специфические для разных оболочек.**