

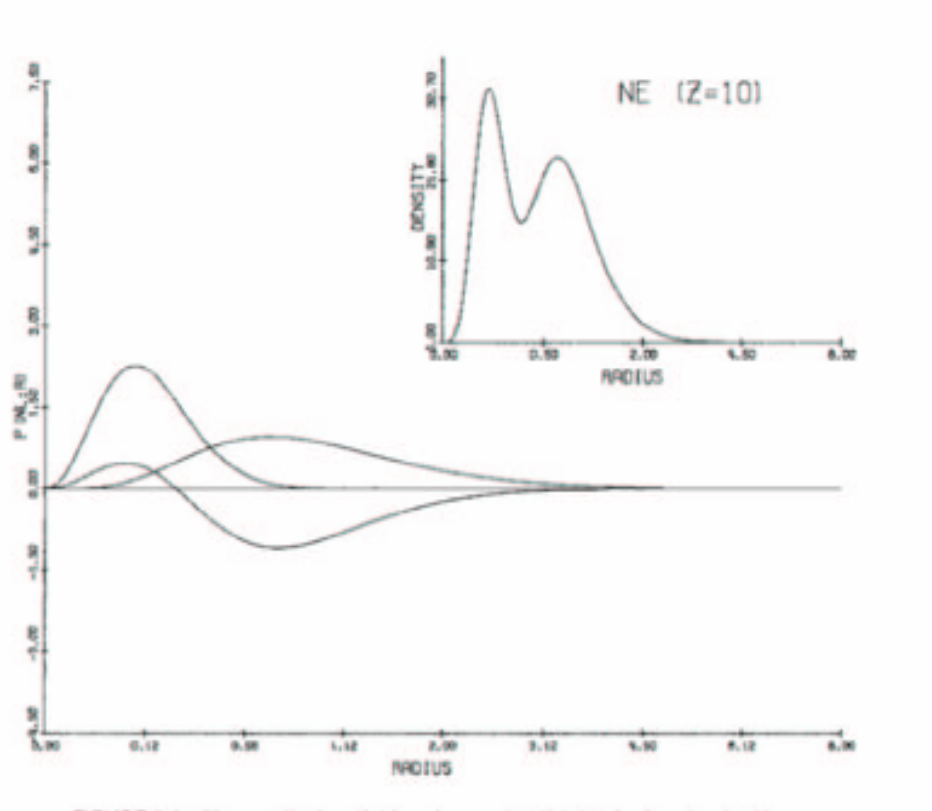
Введение

«Остовные» и «валентные» электроны

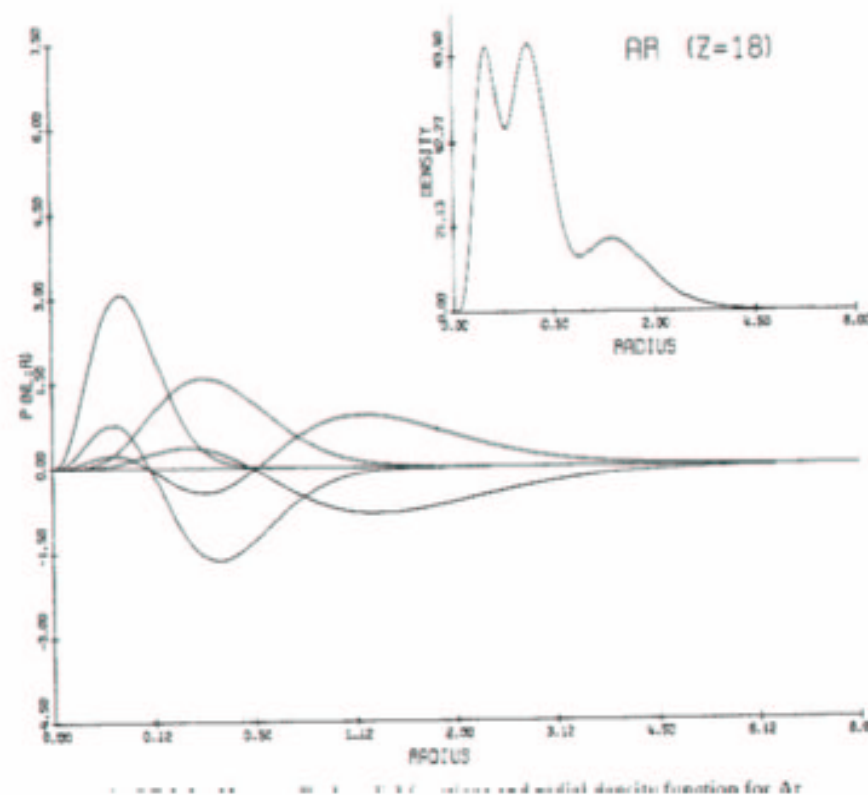
- Химические и большинство спектроскопических свойств атомов и молекул определяются в основном «валентными» электронами
- Физическая предпосылка: энергетическая и пространственная разделенность остовных и валентных оболочек.
- Энергетическая разделенность: энергии связи «валентных» электронов $\sim 10^0 - 10^1$ эВ, «остовных» $\sim 10^2 - 10^3$ эВ и более \Rightarrow остовные оболочки «более жесткие».
- Пространственная разделенность?

Радиальные хартри–фоковские орбитали некоторых атомов

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = r^{-1} P_{nl}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$$



Ne [₂He] $2s^2 2p^6 1S$



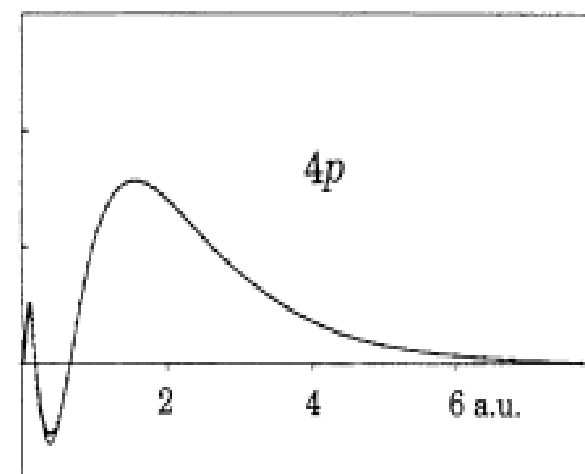
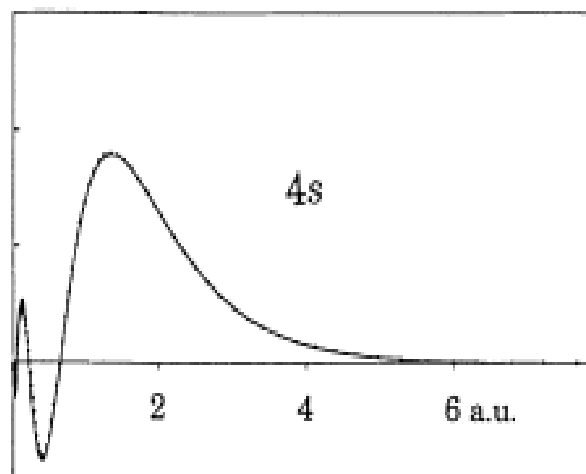
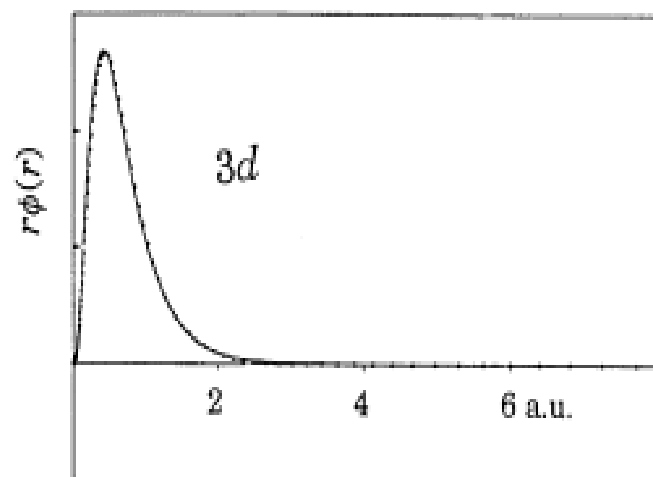
Ar [₁₀Ne] $3s^2 3p^6 1S$

From: Charlotte Froese Fischer: *The Hartree-Fock method for atoms*.
Wiley, New York, 1977

Kr

$Z = 36$

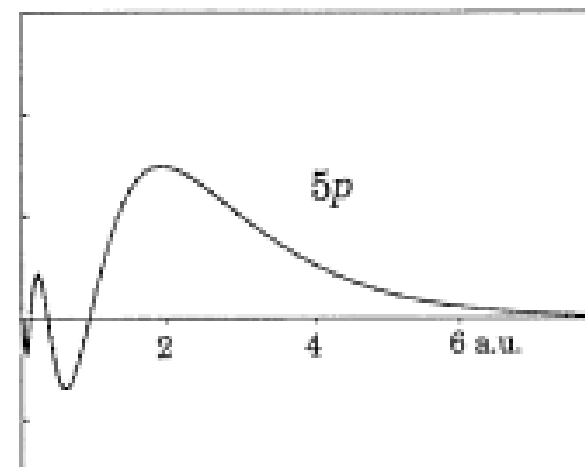
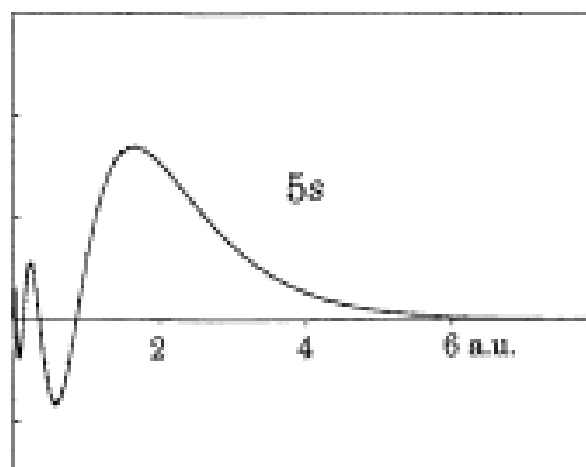
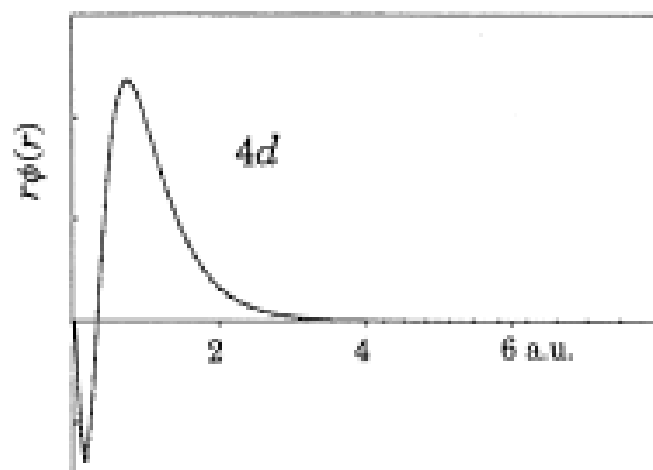
$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$



Xe

$Z = 54$

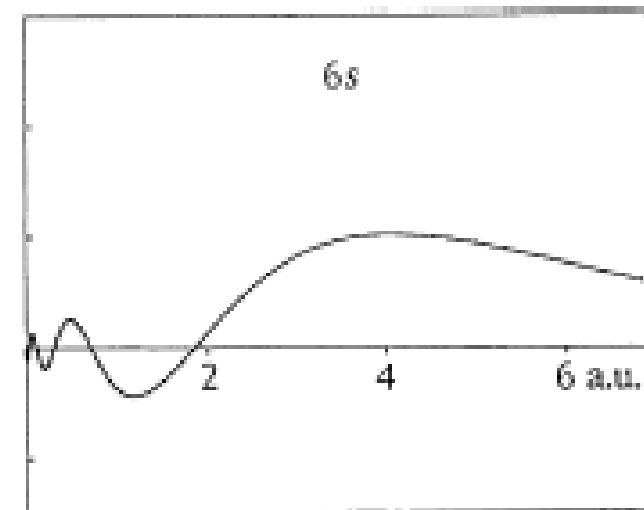
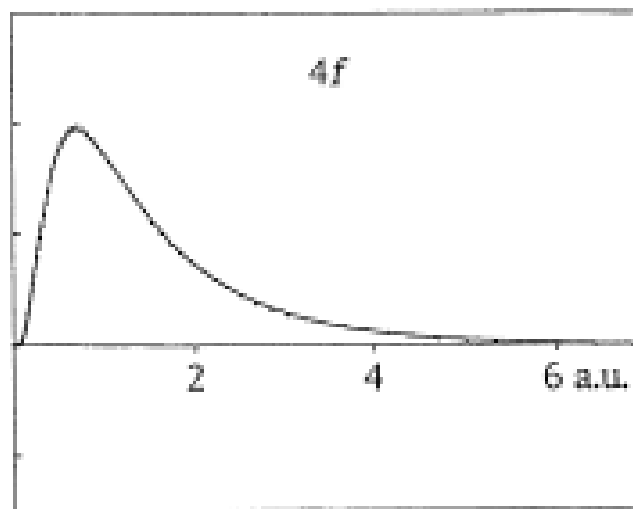
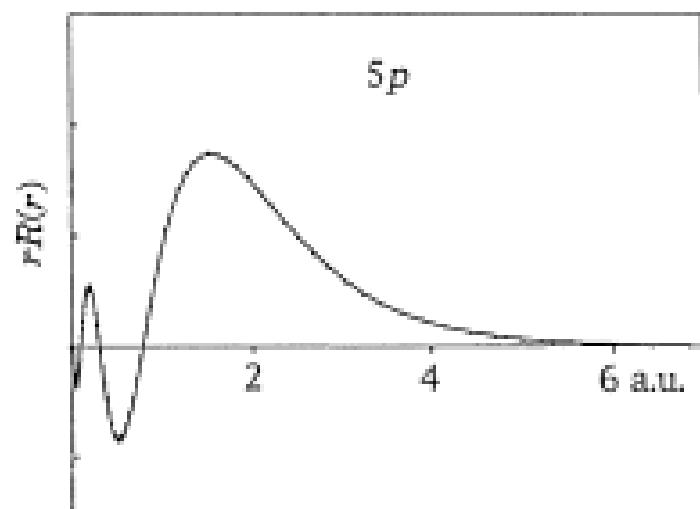
$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$



Pr

$Z = 59$

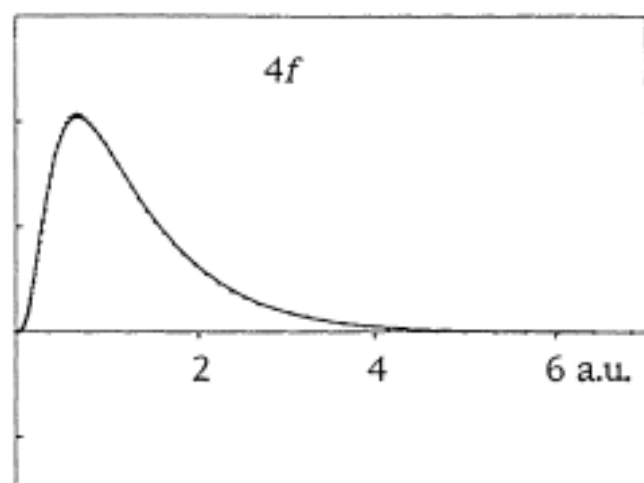
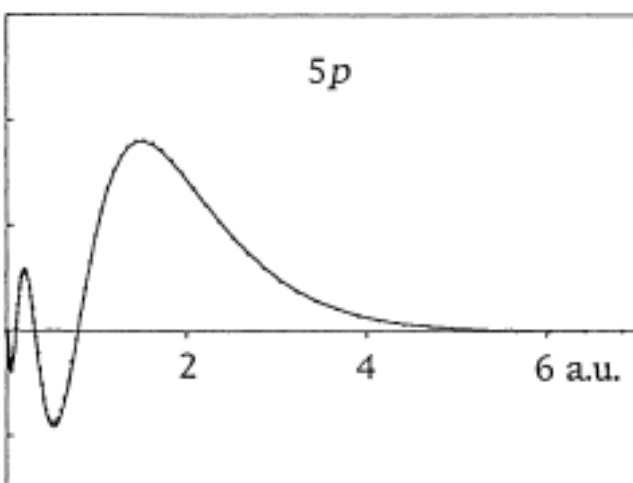
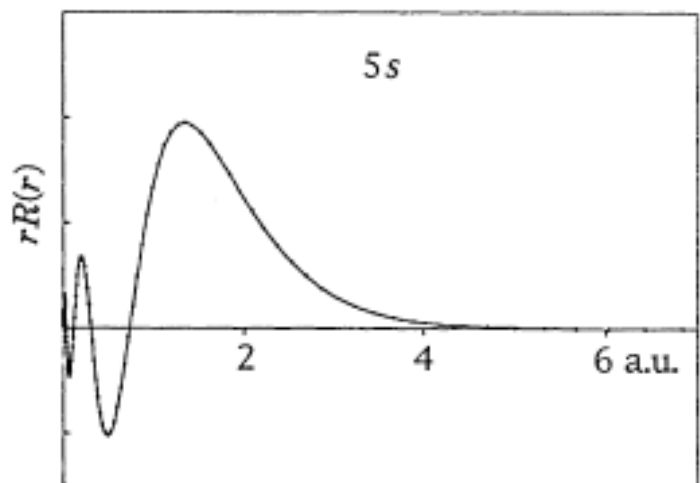
$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^3 6s^2$



Pr³⁺

$Z = 59$

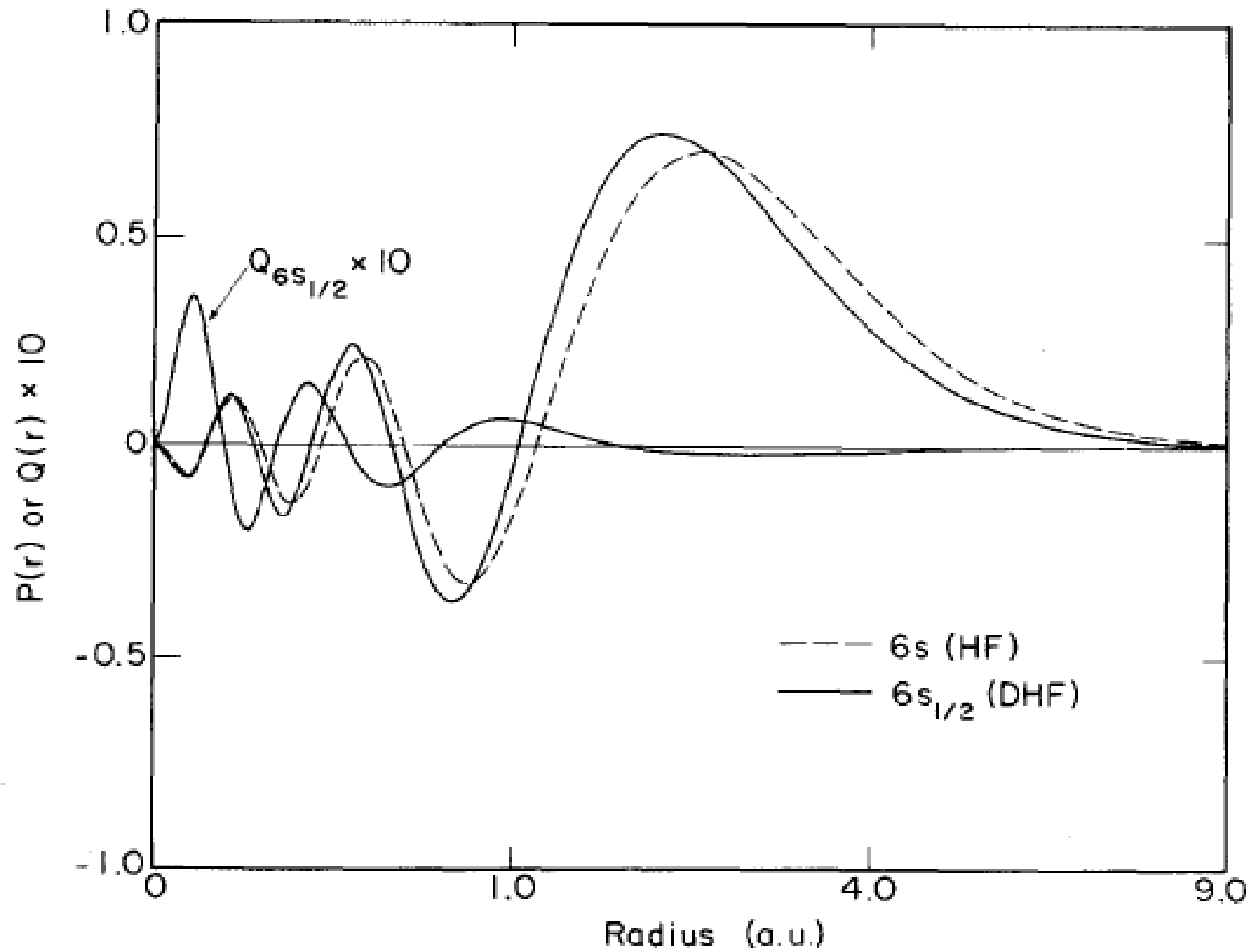
$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^2$



Pb

Z = 82

[Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p²



Остовное приближение

Иерархия приближений для «остовных» электронов

- Корреляция «остовных» электронов на менее строгом уровне теории (например, MP2)
- Полное пренебрежение остовными корреляциями (описание остова в приближении Хартри–Фока)
- Приближение «замороженного остова»
- **Исключение «остовных» электронов и введение остовного потенциала для «валентных» электронов**

Идея метода остовных потенциалов (чего хочется?)

- 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

Практические резоны (зачем хочется?):

- Уменьшение числа переменных в задаче ($N \rightarrow N_v$)
- Возможность сокращение числа базисных функций
- Переносимость остовных потенциалов:
 - 😊 остовные свойства не зависят от химического окружения;
 - 😊 построение остовных потенциалов для атомов и дальнейшее использование в молекулярных расчетов !
- Возможность учета релятивистских эффектов
 - 😊 «Релятивистский остов» \Rightarrow влияние на «валентные» электроны можно включить в остовный потенциал
 - 😊 \Rightarrow возможность описания «валентных» электронов на основе привычного формализма нерелятивистской квантовой химии

Проблемы обоснования (почему этого **нельзя** сделать):

- Неявно предполагается «остовно-валентная» факторизация:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \hat{\mathcal{A}} \Psi_{core}(1,2,\dots,N_c) \times \Psi_{val}(N_c + 1, \dots, N_c + N_v)$$

$$E = E_{core} + E_{val}$$



Строго говоря, это не так ($1/r_{ij}$)...



Но: можно обосновать в приближении Хартри–Фока (*ниже*)



В дальнейшем можно учесть эффекты валентной корреляции



остовно-валентные корреляции, остовная поляризация...

Возможно ли их неявно учесть при построении V_A – по аналогии с релятивистскими остовными взаимодействиями?

(уместна также аналогия с теорией Кона–Шэма)

Разделение остовных и валентных состояний в приближении Хартри–Фока для атома с замкнутыми оболочками

- Полная N -электронная волновая функция ($N = N_c + N_v$) – определитель Слэтера:

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

Полная N -электронная энергия – по правилам Слэтера:

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

– сумма остовной и валентной энергии (по определению!)

Учитывая очевидные соотношения (*очевидные ли?*):

$$J_{cv} = \langle \varphi_v | \hat{J}_c | \varphi_v \rangle; \quad K_{cv} = \langle \varphi_v | \hat{K}_c | \varphi_v \rangle,$$

можно переписать выражение для *валентной* энергии:

$$\begin{aligned} E_{val} &= 2 \sum_v \langle \varphi_v | \underbrace{\hat{h} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c)}_{\hat{h}^c} | \varphi_v \rangle + \sum_{v,v'} (2J_{vv'} - K_{vv'}) = \\ &= 2 \sum_v h_{vv}^c + \sum_{v,v'} (2J_{vv'} - K_{vv'}) \end{aligned} \quad (1.3)$$

- По правилам Слэтера, выражение (1.3) отвечает среднему значению

$$E_{val} = \langle \Psi_{val} | H_{val} | \Psi_{val} \rangle \quad (1.4)$$

где

$$\Psi_{val} = \frac{1}{\sqrt{N_v!}} \det \{ \varphi_v \alpha; \varphi_v \beta \}$$

– валентный определитель Слэтера, а

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^{N_v} \hat{h}^c(i) + \sum_{i < j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

– валентный гамильтониан искомого вида (1.2), в котором:

$$V_A(\mathbf{r}) = -\frac{Z_A}{r} + \sum_{c \in A} (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) \quad (1.6)$$

– **остовный потенциал атома А.**

Физический смысл (1.6) очевиден: потенциал остова есть потенциал ядра плюс хартри-фоковский потенциал остовных электронов.

- Пусть теперь **остовные** и **валентные орбитали** – решения одного и того же уравнения Хартри-Фока:

$$\hat{F} \varphi_c = \varepsilon_c \varphi_c \quad (1.7c)$$

$$\hat{F} \varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v \quad (1.7v)$$

$$\begin{aligned} \hat{F} &= \hat{h} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) + \sum_{v'} (2\hat{J}_{v'} - \hat{K}_{v'}) = \hat{h}^c + \sum_{v'} (2\hat{J}_{v'} - \hat{K}_{v'}) = \\ &= -\frac{1}{2}\Delta + V_A + \sum_{v'} (2\hat{J}_{v'} - \hat{K}_{v'}) \end{aligned} \quad (1.8)$$

Можно *формально* зафиксировать в фокиане (1.8) **остовные орбитали** и рассматривать уравнение (1.7v) как определяющее *только* **валентные орбитали** (**приближение замороженного остова**).

«Замороженные» **остовные орбитали** при этом можно вообще исключить из рассмотрения – достаточно знать $\sum_{c \in A} (2\hat{J}_c - \hat{K}_c)$.

Проблема: учет остовно-валентной ортогональности.

- В силу (1.7с-v), остовные и валентные орбитали атома с замкнутыми оболочками – собственные функции **одного и того же** фокиана с разными собственными значениями $\Rightarrow \langle \varphi_c | \varphi_v \rangle = 0$.
- При возбуждении, ионизации, изменении химического окружения **фокиан изменяется** \Rightarrow «замороженные» остовные орбитали *перестают быть* его собственными функциями \Rightarrow условие $\langle \varphi_c | \varphi_v \rangle = 0$, вообще говоря, перестает выполняться.
- \Rightarrow возможно примешивание остовных состояний к валентным в процессе поиска самосогласованного решения \Rightarrow вариационный коллапс.

Возможные выходы из затруднения:

- Принудительно накладывать условия ортогональности валентных орбиталей основным орбиталям в процессе самосогласования \Rightarrow неудобно, т.к. на это удовлетворение этих условий тратится много вариационных параметров \Rightarrow не получило распространения.
- Ввести операторы сдвига для основных уровней \Rightarrow **метод модельного основного потенциала Хузинаги (1974)**.
- Перейти от «истинных» валентных орбиталей с узловыми поверхностями в основной области к «гладким» (безузловым) псевдоорбиталям \Rightarrow **методы псевдопотенциала: Гельмана (1935), Филипса–Клейнмана (1959), Дюрана и соавт. (1975), Кана и соавт. (1976), Кристиансена и соавт. (1979) и др.**
Популярны также в зонных расчетах твердых тел.