Обобщенный формализм Филипса–Клейнмана для атомов с одним валентным электроном

Неканонические уравнения Хартри–Фока для атома Li (лекция № 2):

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

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

где $\varepsilon_{11} = \left\langle \varphi_{1s} \middle| \hat{F}_1 \middle| \varphi_{1s} \right\rangle = \varepsilon_{1s}$, $2\varepsilon_{22} = \left\langle \varphi_{2s} \middle| \hat{F}_2 \middle| \varphi_{2s} \right\rangle = \varepsilon_{2s}$;

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

После введения связывающих операторов первое и второе уравнения превращаются в *разные* канонические уравнения для $\varphi_c = \varphi_{1s}$ и $\varphi_v = \varphi_{2s}$.

- **Аналог уравнения (2.9) для произвольного одновалентного атома:**

$c = 1,\ldots, N_c/2$ – индексы остовных орбиталей; v – индекс валентной:

$$\hat{F}_v \varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v + 2\sum_c \varepsilon_{cv} \varphi_c \,; \qquad \textbf{(6.1)}$$

$$\hat{F}_v = \hat{h} + \sum_c \left(2\hat{J}_c - \hat{K}_c\right) \qquad \textbf{(6.2)}$$

– валентный фокиан.

- **Уравнение для псевдовалентной орбитали**

$$\chi_v = \varphi_v + \sum_c \lambda_c \varphi_c \qquad \textbf{(6.3)}$$

Как и в примере про атом Li, φ_c не являются собственными функциями валентного фокиана $\Rightarrow$ применим обобщенный формализм Филипса–Клейнмана **(Weeks, Rice, 1968)** из прошлой лекции (№5).

- **Введем остовный проектор:** $P_c = \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|$

Тогда $\varphi_v = (1 - P_c)\chi_v$ (Задача 2 из лекции 5) и подставляем в (6.1):

$$\hat{F}_v (1 - P_c)\chi_v = \varepsilon_v (1 - P_c)\chi_v + 2\sum_c \varepsilon_{cv} \varphi_c$$

Умножаем слева на $(1 - P_c)$:

$$(1 - P_c)\hat{F}_v (1 - P_c)\chi_v = \varepsilon_v (1 - P_c)\chi_v$$

Учли, что: $(1 - P_c)^2 = (1 - P_c)$; $\quad (1 - P_c)\varphi_c = 0$.

Раскрывая скобки и перегруппировывая, получаем

$$\left(\hat{F}_v + \hat{V}^{\mathrm{GPK}}\right)\chi_v = \varepsilon_v \chi_v \qquad \textbf{(6.4)}$$

$$\hat{V}^{\mathrm{GPK}} = -\hat{F}_v\hat{P}_c - \hat{P}_c\hat{F}_v + \hat{P}_c\hat{F}_v\hat{P}_c + \varepsilon_v\hat{P}_c \qquad \textbf{(6.5)}$$

- **Замечание:** нормировка псевдоорбитали χ_v по-прежнему не важна!

(уравнение **(6.4)** – линейное относительно χ_v)

- **Локальный эффективный остовный потенциал (Kahn *et al*, 1976)**

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

$$\left(\hat{F}_v + \hat{V}^{\mathrm{GPK}}\right)\chi_v = \varepsilon_v \chi_v \qquad \textbf{(6.4)}$$

Подставляем $\hat{F}_v = \hat{h} + \sum_c \left(2\hat{J}_c - \hat{K}_c\right)$ из **(6.2)** и группируем слагаемые:

$$\left\{\sum_c \left(2\hat{J}_c - \hat{K}_c\right) + \hat{V}^{\mathrm{GPK}}\right\}\chi_v = \left(\varepsilon_v - \hat{h}\right)\chi_v \qquad \textbf{(6.6)}$$

$$\chi_v \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\left\{\sum_c \left(2\hat{J}_c - \hat{K}_c\right) + \hat{V}^{\mathrm{GPK}}\right\}\chi_v}{\chi_v} = \varepsilon_v - \frac{\hat{h}\chi_v}{\chi_v} = U_v^{\mathrm{core}} \qquad \textbf{(6.7)}$$

U_v^{core} – эффективный остовный потенциал (effective core potential, ECP)

В силу **(6.6)–(6.7),** χ_v удовлетворяет уравнению:

$$\left(\hat{h} + U_v^{\mathrm{core}}\right)\chi_v = \varepsilon_v \chi_v \qquad \textbf{(6.8)}$$

- **Преимущества концепции эффективных остовных потенциалов:**

Локальный потенциал U_v^{core}, *по построению*, включает все остовные эффекты, не входящие в $h = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r}$.

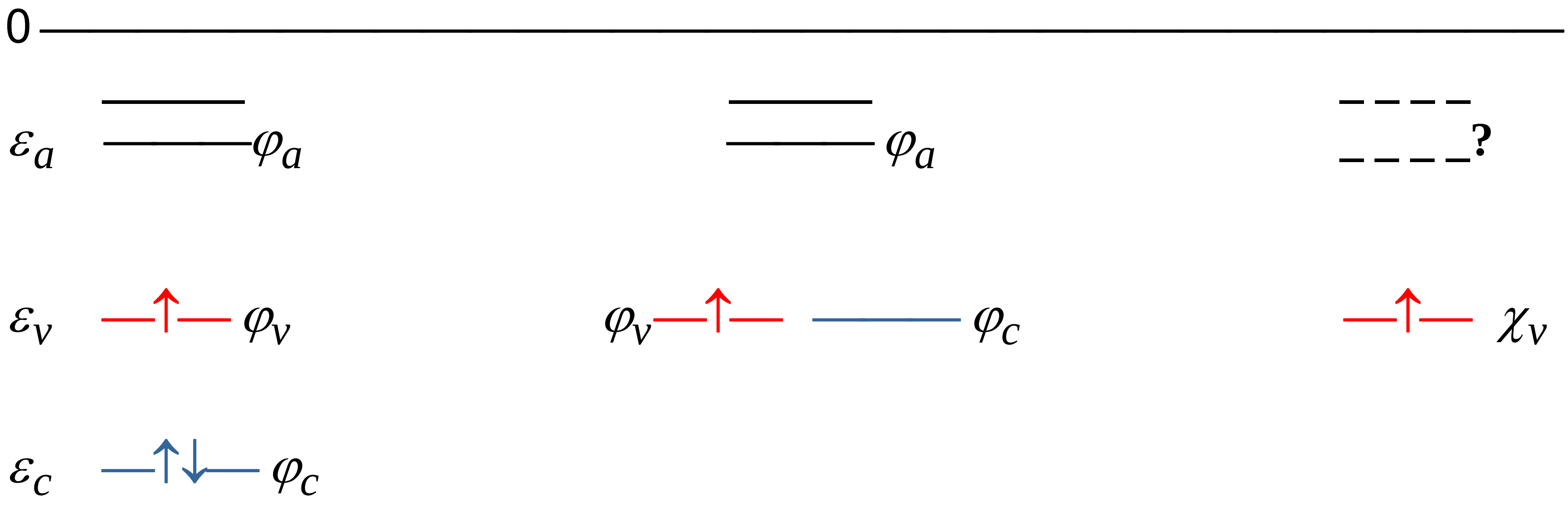
$\Rightarrow$ в частности, не нужно по раздельности аппроксимировать нелокальный потенциал $\hat{V}^{\text{GPK}}$ и потенциал $\sum_c \left(2\hat{J}_c - \hat{K}_c\right)$ (*как в методе МСР Хузинаги*)

достаточно *один раз* построить псевдовалентную орбиталь χ_v и выразить через нее потенциал U_v^{core} по уравнению **(6.7).**

- **Но при этом:**

каждой псевдовалентной орбитали χ_v отвечает *свой* U_v^{core}.

Одновалентный атом: HF → GPK → local ECP



All-electron

$$\hat{F}_v \varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v + 2\sum_c \varepsilon_{cv} \varphi_c$$

$$\hat{F}_c \varphi_c = \varepsilon_c \varphi_c + \varepsilon_{cv} \varphi_v$$

Non-local GPK

$$\left(\hat{F}_v + \hat{V}^{\mathrm{GPK}}\right)\varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v$$

$$\left(\hat{F}_v + \hat{V}^{\mathrm{GPK}}\right)\varphi_c = \varepsilon_v \varphi_c$$

$$\left(\forall \chi_v = \lambda_v \varphi_v + \sum_c \lambda_c \varphi_c\right)$$

Local ECP

$$\left(\hat{h} + U_v^{\mathrm{core}}\right)\chi_v = \varepsilon_v \chi_v$$

• Проблема *l*-зависимости

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,…

- Красные: имеют партнёров в остове $\Rightarrow$ должны быть им ортогональны $\Rightarrow$ имеют остовные узлы $\Rightarrow$ требуется псевдовалентное преобразование:

$$\chi_{5s} = \varphi_{5s} + \lambda_{5s,1s}\varphi_{1s} + \lambda_{5s,2s}\varphi_{2s} + \lambda_{5s,3s}\varphi_{3s} + \lambda_{5s,4s}\varphi_{4s}$$

$$\chi_{5p} = \varphi_{5p} + \lambda_{5p,2p}\varphi_{2p} + \lambda_{5p,3p}\varphi_{3p} + \lambda_{5p,4p}\varphi_{4p}$$

$$\chi_{4d} = \varphi_{4d} + \lambda_{4d,3d}\varphi_{3d}$$

В общем случае: $\forall l \le l_c^{\max}$: $$\chi_{nl} = \varphi_{nl} + \sum_{n_c<n} \lambda_{nl,n_c l}\varphi_{n_c l} \qquad \textbf{(6.9)}$$

- ## Проблема *l*-зависимости

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:

$\chi_{4f} = \varphi_{4f}$; $\chi_{5g} = \varphi_{5g}$; $\chi_{4f} = \varphi_{4f}$; …

В общем случае:

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

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

- **Проблема *l*-зависимости**

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,…

Каждое значение l в этом ряду встречается ровно один раз $\Rightarrow$ нужно построить ровно один эффективный остовный потенциал для каждого значения $l = 0, 1, 2, \ldots$:

$$U_l^{\mathrm{core}} = \varepsilon_{nl} - \frac{\hat{h}\chi_{nl}}{\chi_{nl}} \qquad \textbf{(6.11)}$$

где χ_{nl} определяется уравнениями **(6.9)** или **(6.10)** в зависимости от l.

- ## Проблема *l*-зависимости

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

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

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

$$R_{nl}(r) \mapsto \tilde{R}_{nl}(r) = \left[R_{nl} + \sum_{n_c<n} \lambda_{nl,n_c l}\, R_{n_c l} \right](r) \qquad \textbf{(6.12)}$$

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

Явный вид эффективного остовного потенциала:

W.A. Goddard III / Phys. Rev. 174 (1968) 659

$$\hat{h}\chi_{nlm} = \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r}\right)\tilde{R}_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\theta,\phi) =$$

$$= \left(-\frac{1}{2}\tilde{R}''_{nl} - \frac{1}{r}\tilde{R}'_{nl} + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r}\right]\tilde{R}_{nl}\right)(r)\cdot Y_{lm}(\theta,\phi)$$

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

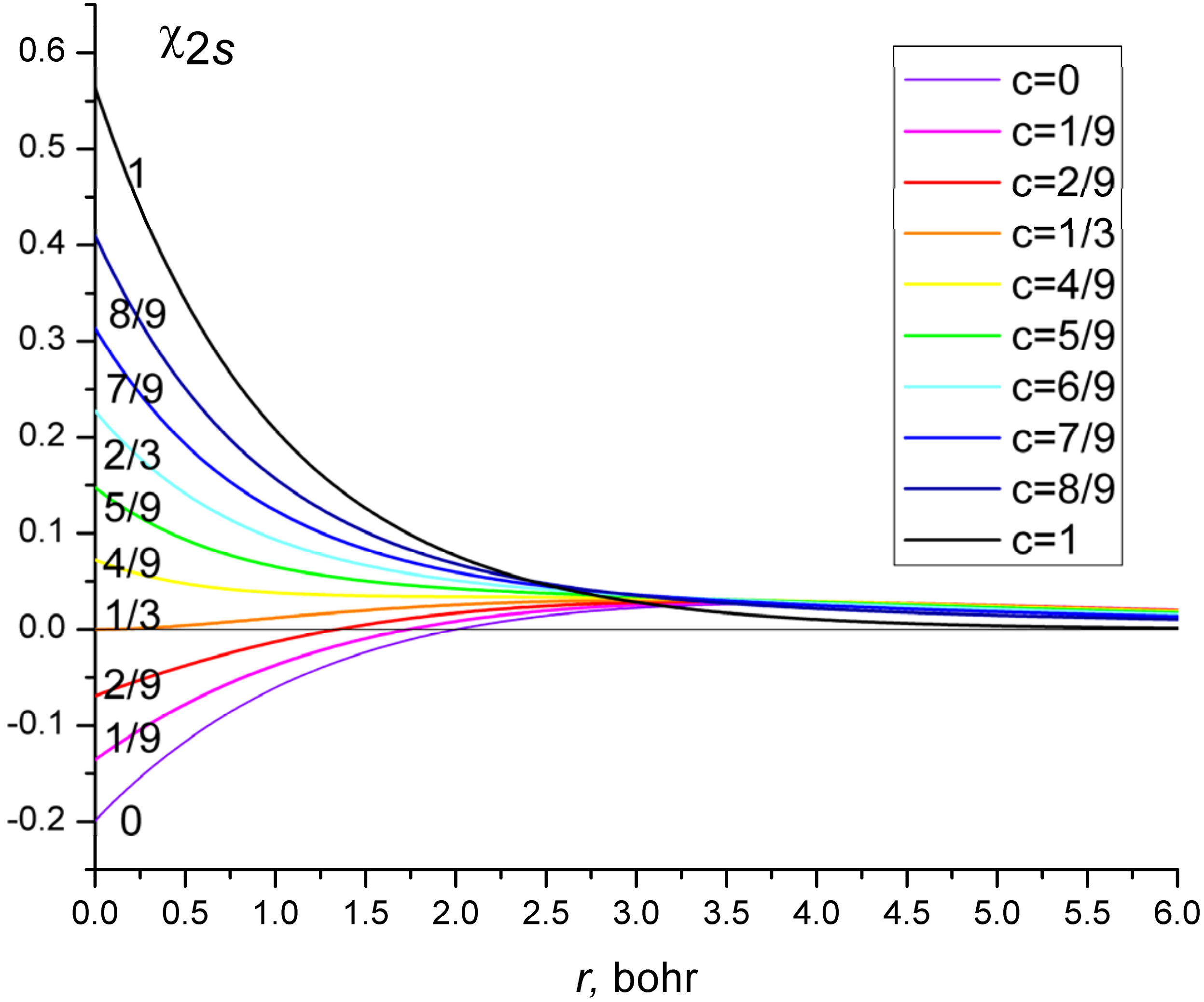
(**W.A. Goddard III, 1968**)

Важно, что $U_l^{\text{core}} = U_l^{\text{core}}(r)$ – сферически-симметричный!

Характер зависимости $U_l^{\text{core}} = U_l^{\text{core}}(r)$ от l и r определяется деталями устройства псевдовалентной орбитали $\chi_{nlm} = \tilde{R}_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\theta,\phi)$

(оно весьма разнообразно в силу произвола в коэффициентах λ_c!)

Разнообразие псевдовалентных орбиталей: пример атома водорода



- **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

Условия (I)– (II) достаточно естественны, условие (III) требует пояснений.

Волны $\tilde{R}_{nl}(r) \Rightarrow$ проблемы при построении валентного базиса АО

- **Пример волнообразного поведения псевдоорбитали: случай c=4/9 на предыдущей иллюстрации**

- **Отступление: условие Като (cusp-condition)**

В примере, посвященном атому водорода, мы видели, что:

$$\varphi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(1 - r + \ldots); \quad \varphi_{2s}(r) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}}(1 - r + \ldots) \quad (r \to 0)$$

Поскольку коэффициенты ряда Тейлора суть производные $\Rightarrow$

$$\frac{\varphi'_{ns}}{\varphi_{ns}} \to -1, \quad r \to 0$$

Это и есть условие Като для s-состояний.

Для произвольного значения l и заряда ядра Z:

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

Доказательство – разложение в ряд и подстановка в уравнение.

- **Еще одна иллюстрация волн у псевдоорбитали: случай (а)**

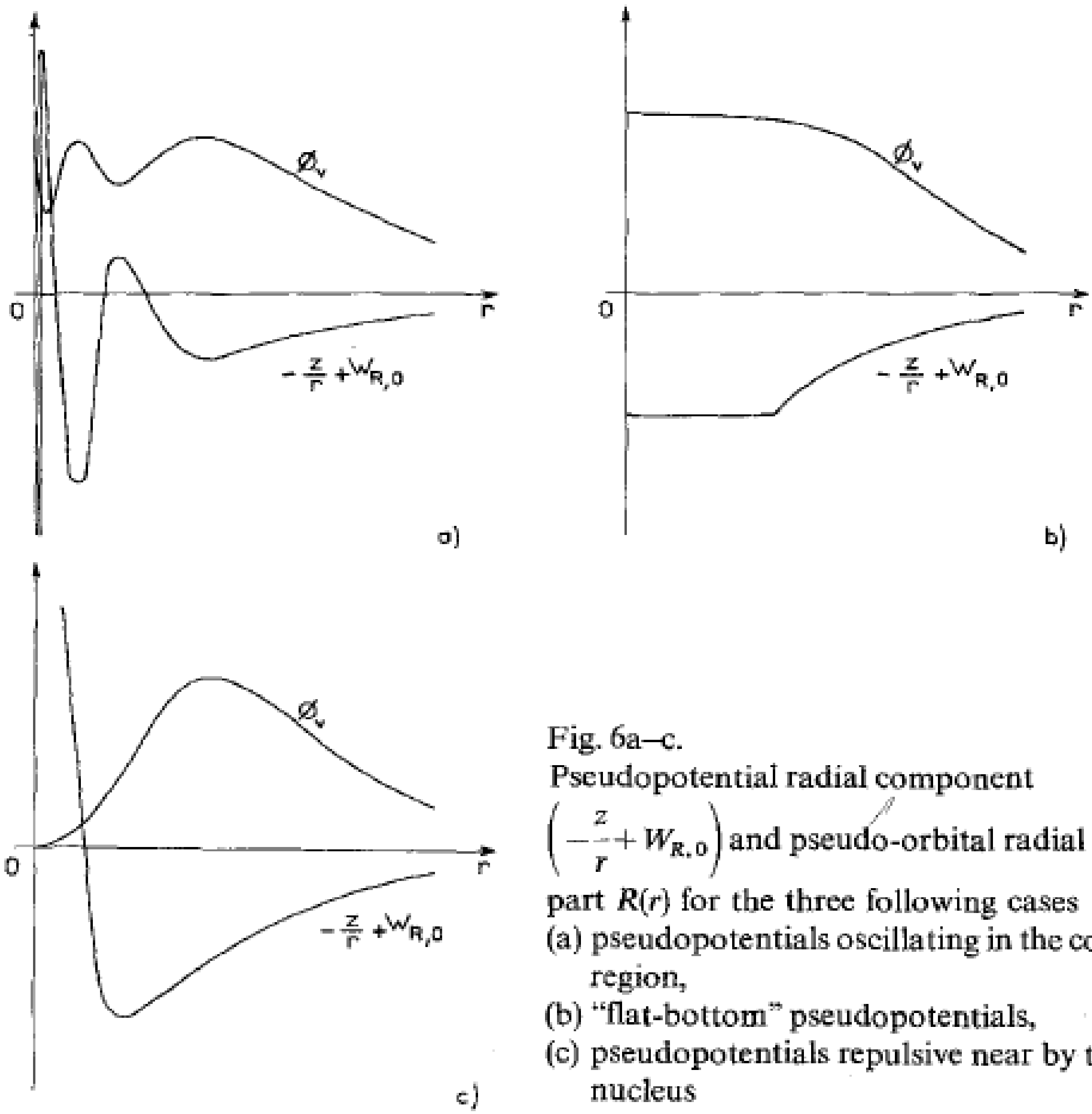


Fig. 6a–c.
Pseudopotential radial component $\left(-\frac{z}{r}+W_{R,0}\right)$ and pseudo-orbital radial part $R(r)$ for the three following cases
(a) pseudopotentials oscillating in the core region,
(b) "flat-bottom" pseudopotentials,
(c) pseudopotentials repulsive near by the nucleus

P. Durand, J.-P. Barthelat / Theoret. Chim. Acta (Berl.) 38 (1975) 283

- **2s-псевдоорбиталь атома водорода при $c=1/3$: отсутствие волн, остовный потенциал типа “repulsive” (“hard-core”):**