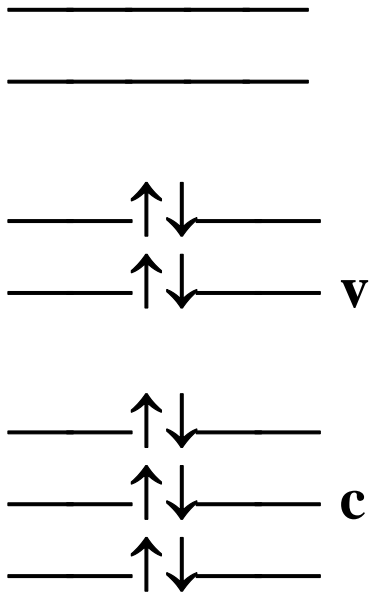
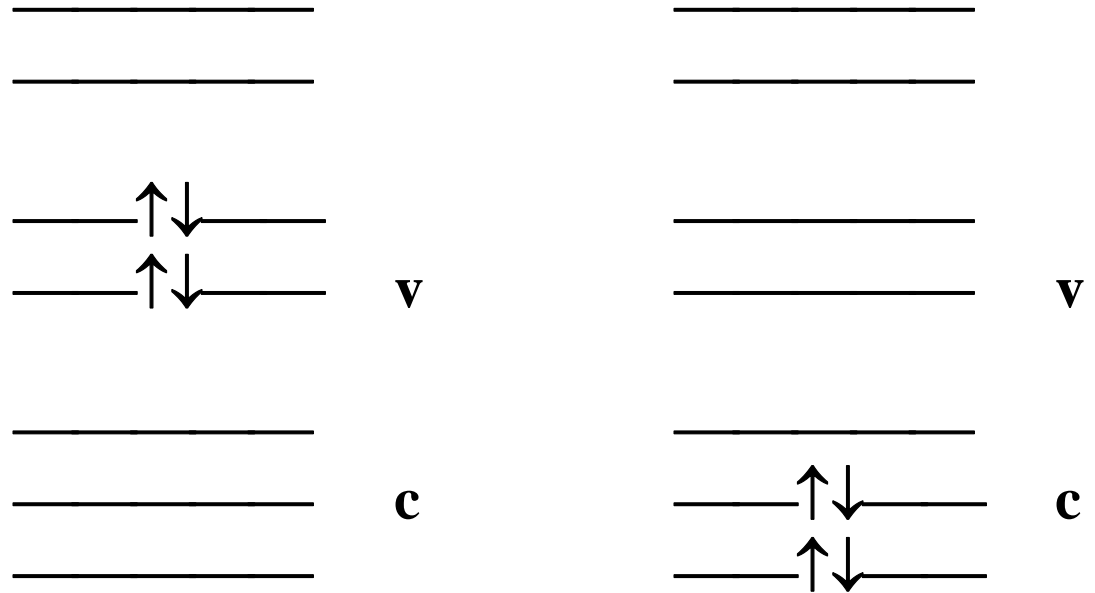


«Вариационный коллапс»

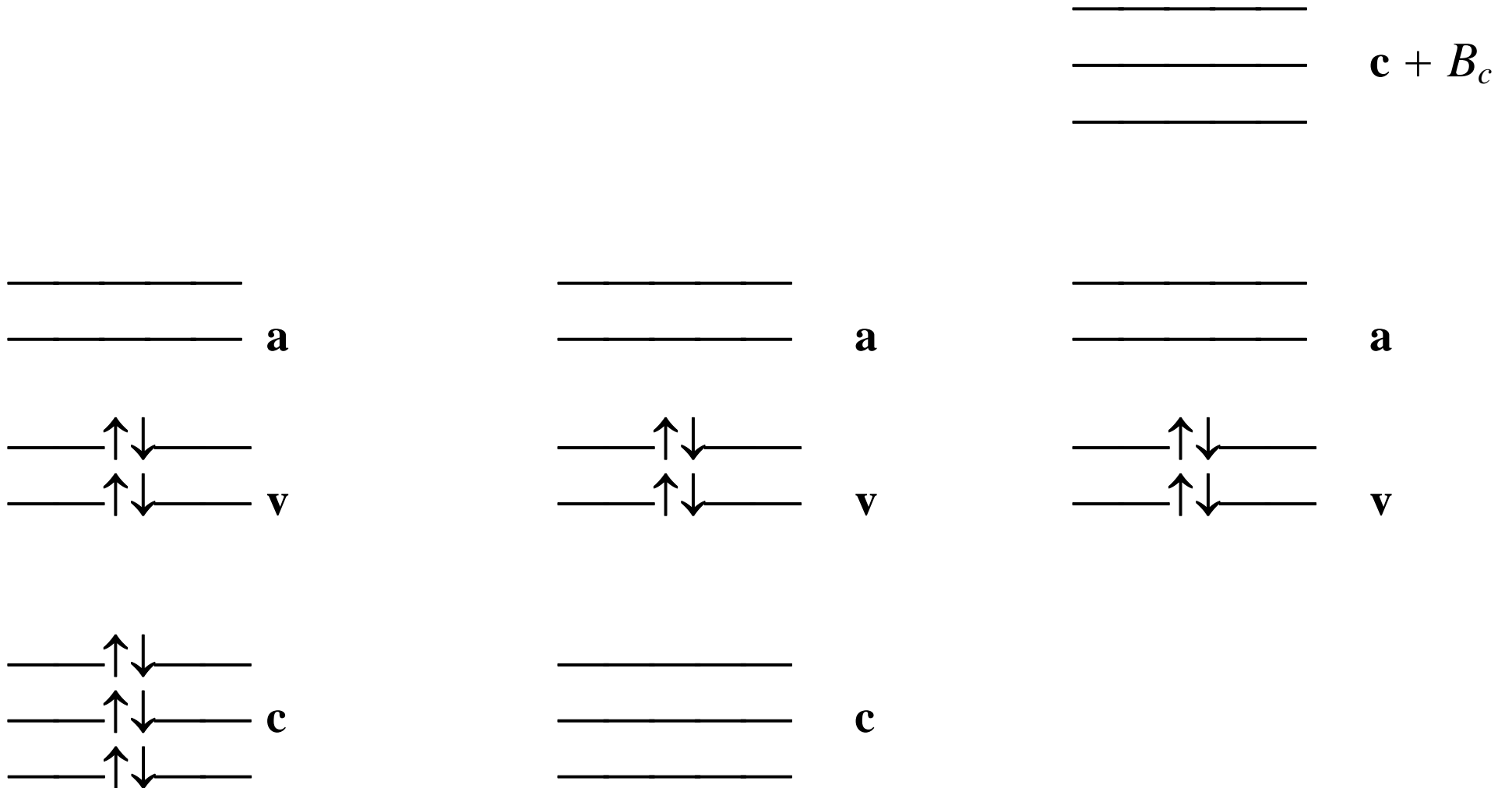
$$A(N_c + N_v)$$



$$A^{N_c+}(N_v)$$



Оператор сдвига основных уровней: $\sum_c B_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|$



Методы модельного потенциала Хузинаги

- Резюме предыдущих примеров – Li ($1s^2 2s^2$) и Be ($1s^2 2s^2$)
- «Замороженный остов» + сдвиг остовных уровней:

$$\hat{F}_{ps} \tilde{\varphi}_{2s} = \tilde{\varepsilon}_{2s} \tilde{\varphi}_{2s} \quad (3.1)$$

$$\hat{F}_{ps}(\text{Li}) = \underbrace{\left[-\frac{1}{2}\Delta - \frac{3}{r} + \left(2\hat{J}_{1s}^f - \hat{K}_{1s}^f \right) + B \left| \varphi_{1s}^f \right\rangle \left\langle \varphi_{1s}^f \right| \right]}_{\hat{h}_{ps}(\text{Li})}$$

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

$\hat{h}_{ps}(\text{A})$ – остовный псевдооператор

$$B = 2|\varepsilon_{1s}| \Rightarrow \tilde{\varphi}_{2s} \approx \varphi_{2s}; \quad \tilde{\varepsilon}_{2s} \approx \varepsilon_{2s}$$

- Обобщение на атомы второго периода ($A = \text{Li} - \text{Ne}$):

$$\hat{h}_{ps}(A) = ?$$

- Обобщение на атомы второго периода ($A = \text{Li} - \text{Ne}$):

$$\hat{h}_{ps}(A) = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_A}{r} + \left(2\hat{J}_{1s}^f - \hat{K}_{1s}^f\right) + 2|\varepsilon_{1s}| \left| \varphi_{1s}^f \right\rangle \left\langle \varphi_{1s}^f \right|$$

😊 Псевдооператор $\hat{h}_{ps}(A)$ определяется только остовом атома A

😊 \Rightarrow Можно предполагать наличие переносимости
(трансферабельности) \Rightarrow использование в молекулярных расчетах

😊 для построения $\hat{h}_{ps}(A)$ достаточно один раз выполнить
полноэлектронный расчет атома в приближении Хартри–Фока.

😞 **Неудобство:** наличие сложного по форме оператора $\left(2\hat{J}_{1s}^f - \hat{K}_{1s}^f\right)$

- **Модельные аппроксимации для остовного потенциала:**

$$-\frac{Z_A}{r} + \left(2\hat{J}_{1s}^f - \hat{K}_{1s}^f\right) \approx V_A^{\text{MP}} \quad (\text{MP – Model Potential})$$

- **Существуют несколько версий метода модельных потенциалов:**

I версия – локальная аппроксимация и для J , и для K

(модельный остовный потенциал – Model Core Potential, **MCP**)

II версия – локальная аппроксимация для J , нелокальная для K

(неэмпирический модельный потенциал – Ab Initio Model Potential, **AIMP**)

III версия – нелокальная аппроксимация и для J , и для K

- I версия – локальные аппроксимации остоного потенциала

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

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

$\varphi_{1s} = C e^{-\zeta r}$ – орбиталь слэтеровского типа

Кулоновский потенциал вычисляется в аналитическом виде:

$$\hat{J}_{1s}(r) = \int \frac{\varphi_{1s}^2(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \frac{1}{r} \left[1 - (1 + \zeta r) e^{-2\zeta r} \right] \approx \frac{1}{r}, \quad r \gg 1$$

Отсюда для кулоновского потенциала остова:

$$-\frac{Z}{r} + 2\hat{J}_{1s}(r) = -\frac{(Z-2)}{r} - \frac{2(1+\zeta r)}{r} e^{-2\zeta r}$$

Локальное приближение для обменного потенциала (“X- α ”)

$$\hat{K}_{1s} \approx \text{const } \rho_{1s}^{1/3} = \text{const}' e^{-2\zeta r/3} \quad (\text{J.C. Slater, 1951})$$

Возможная форма модельного представления остоного потенциала:

$$-\frac{Z}{r} + 2\hat{J}_{1s} - \hat{K}_{1s} \approx -\frac{(Z-2)}{r} \left(1 + \sum_i A_i \exp(-\alpha_i r) + r \sum_j B_j \exp(-\beta_j r) \right)$$

$A_i, B_j, \alpha_i, \beta_j$ – подгоночные параметры

• Метод модельного остовного потенциала (MCP)

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

$$V^{\text{MCP}} = -\frac{(Z - N_c)}{r} \left(1 + \sum_i A_i \exp(-\alpha_i r^2) + r \sum_j B_j \exp(-\beta_j r^2) \right)$$

Критерий аппроксимации:

$$\Delta(A_i, B_j, \alpha_i, \beta_j) = \sum_{p=1}^{N_v} w_p \left| \tilde{\varepsilon}_p - \varepsilon_p^{\text{AE}} \right| + \sum_{p=1}^{N_v} W_p \sum_k \left(\tilde{R}_p(r_k) - R_p^{\text{AE}}(r_k) \right)^2 \Rightarrow \min$$

	Li(² S)	Be (¹ S)	B (² P)	C (³ P)	N (⁴ S)	F(² P)	Ne (¹ S)
A_1	1.3345	0.6669	0.4655	0.3625	0.2930	0.2157	0.1999
A_2	0.1974	0.1023	0.0704	0.0508	0.0448	0.0352	0.0249
α_1	2.7897	5.3063	10.8802	18.4834	27.6393	52.9462	70.4399
α_2	1.0771	2.0686	2.8435	3.4580	5.0221	8.7557	8.8792
B_{1s}	4.941	9.443	15.357	22.602	31.191	52.650	65.400

Пример: стандартный ввод данных параметров MCP в GAMESS-US

Be MCP-dzp

2 1 7

2.00(5F14.7)

.6986059 .1061102

5.1889921 2.0239798

0 0

9.4653380

1311.6155000 191.3860500 45.2788330 13.5973200 4.7197013

1.8173441 .7340121

.0019699 .0145197 .0653428 .1982694 .3835307

.3845043 .1096769

Y.Sakai, E.Miyoshi, M.Klobukowski, S.Huzinaga /J. Chem. Phys. 106 (1997) 8084–8092

Общий случай: молекула из нескольких атомов

$$H_{\text{MCP}} = \sum_{i=1}^{N_v} \left[\frac{1}{2} p_i^2 + \sum_A V_{\text{MCP}}^A(i) + \sum_A \sum_{c \in A} B_c |\varphi_c \rangle \langle \varphi_c| \right] + \sum_{i < j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$V_{\text{MCP}} = -\frac{(Z - N_c)}{r} \left(1 + \sum_i A_i \exp(-\alpha_i r^2) + r \sum_j B_j \exp(-\beta_j r^2) \right)$$

Задача: расписать явным образом $\sum_c B_c |\varphi_c \rangle \langle \varphi_c|$ для атомов Na–Ar

Аналог межъядерного отталкивания – отталкивание остовов:

$$V_{\text{core-core}} = \sum_{A < B} \frac{(Z_A - N_{c,A})(Z_B - N_{c,B})}{R_{AB}}$$

TABLE I. Valence and core electrons in the MP method.

Atom	Valence electrons		Core electrons
Second series	(Li, Be)	$2s^n$	$K(2)$
	(B–Ne)	$2s^n 2p^m$	$K(2)$
Third series	(Na, Mg)	$2p^6 3s^n$	$K(2) 2s^2$
	(Al–Ar)	$3s^n 3p^m$	$K(2)L(8)$
Fourth series	(K, Ca)	$3p^6 4s^n$	$K(2)L(8) 3s^2$
	(Ga–Kr)	$4s^n 4p^m$	$K(2)L(8)M(18)$
Fifth series	(Rb, Sr)	$4p^6 5s^n$	$K(2)L(8)M(18) 4s^2$
	(In–Xe)	$5s^n 5p^m$	$K(2)L(8)M(18) 4s^2 4p^6 4d^{10}$
Sixth series	(Cs, Ba)	$5p^6 6s^n$	$K(2)L(8)M(18) 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$
	(Tl–Rn)	$6s^n 6p^m$	$K(2)L(8)M(18) N(32) 5s^2 5p^6 5d^{10}$

Atoms	Valence basis sets ^a		Core basis sets ^b
Reference=Nonrelativistic numerical HF			
Second series	(Li, Be)	(4s)	(7)
	(B–Ne)	(4s/4p)	(7)
Third series	(Na, Mg)	(4s/4p)	(7,7)
	(Al–Ar)	(4s/4p)	(7,7/5)
Fourth series	(K, Ca)	(6s/4p)	(10,10,10/7)
	(Ga–Kr)	(5s/5p)	(12,12,12/9,9/4)
Reference=Cowan and Griffin's quasi-relativistic HF (QRHF)			
Fifth series	(Rb, Sr)	(7s/5p)	(13,13,13,13/10,10/4)
	(In–Xe)	(6s/5p)	(13,13,13,13/10,10,10/7,7)
Sixth series	(Cs, Ba)	(8s/6p)	(14,14,14,14,14/10,10,10/7,7)
	(Tl–Rn)	(7s/5p)	(14,14,14,14,14/10,10,10,10/ 10,10,10/4)

^aFor example, (5s/5p) indicates that 5 *s*-type and 5 *p*-type primitive GTFs are used to describe the *s* and *p* valence orbitals, respectively.^bFor example, (12,12,12/9,9/4) indicates that 12 *s*-type and 9 *p*-type and 4 *d*-type primitive GTFs are used to describe the *s*-, *p*-, and *d*-type core orbitals, respectively.

TABLE III. Valence orbital energies, excitation energies, ionization energies, and electron affinities for Br, I, and At atoms.

		ϵ_s (a.u.)	ϵ_p (a.u.)	Energy ^a (eV)	ϵ_s (a.u.)	ϵ_p (a.u.)	Energy ^a (eV)	ϵ_s (a.u.)	ϵ_p (a.u.)	Energy ^a (eV)
		Br (Z=35)			I (Z=53)			At (Z=85)		
$s^2p^5(^2P)$	NRHF/QRHF	-0.9927	-0.4571	0.0	-0.8768	-0.4021	0.0	-0.9393	-0.3785	0.0
	MP	-0.9927	-0.4571	0.0	-0.8763	-0.4016	0.0	-0.9392	-0.3785	0.0
$sp^6(^2S)$	NRHF/QRHF	-1.0899	-0.4550	14.42	-0.9622	-0.4020	12.70	-1.0292	-0.3842	14.88
	MP	-1.0895	-0.4548	14.42	-0.9652	-0.4014	12.71	-1.0342	-0.3845	14.82
		Br ⁺			I ⁺			At ⁺		
$s^2p^4(^3P)$	NRHF/QRHF	-1.3467	-0.8379	10.78	-1.1830	-0.7286	9.57	-1.2352	-0.6878	8.99
	MP	-1.3509	-0.8401	10.85	-1.1893	-0.7340	9.58	-1.2383	-0.6906	9.05
$sp^5(^3P)$	NRHF/QRHF	-1.4960	-0.8272	24.36	-1.3124	-0.7216	21.64	-1.3913	-0.6922	23.40
	MP	-1.5002	-0.8306	24.46	-1.3236	-0.7278	21.66	-1.3751	-0.6915	23.51
		Br ⁻			I ⁻			At ⁻		
$s^2p^6(^1S)$	NRHF/QRHF	-0.6860	-0.1393	-2.58	-0.6080	-0.1262	-2.48	-0.6794	-0.1164	-2.32
	MP	-0.6864	-0.1398	-2.61	-0.6049	-0.1228	-2.39	-0.6783	-0.1154	-2.30

^aTotal energies relative to that of the ground state of each atom are given.

Валентный базис АО: Br–(311/311); I–(411/311); At–(511/311)

+ 1 диффузная *p*-оболочка для анионов Br[–] At[–]

TABLE IV. Correlation energies (E_{corr}), ionization energies (IP), and electron affinities (EA) given by the SDCI+Q calculations for Cl and Br atoms (in eV).

	$E_{\text{corr}}(X^-)$	$E_{\text{corr}}(X)$	$E_{\text{corr}}(X^+)$	IP	EA
$X=\text{Cl}$					
AE-WT** ^{a,d}	5.10	4.32	3.61	12.50	3.33
MP**/full ^{b,d}	5.18	4.38	3.67	12.45	3.30
MP**/trun. ^{c,d}	4.83	4.00	3.30	12.44	3.32
Exptl. ^e				12.91	3.62
$X=\text{Br}$					
AE-WT** ^{a,d}	4.21	3.52	2.91	11.38	3.26
MP**/full ^{b,d}	4.20	3.50	2.89	11.45	3.31
MP**/trun. ^{c,d}	4.03	3.34	2.76	11.43	3.30
Exptl. ^e				11.81	3.36

^aAE-WT**: Cl—(58881111/3661111/1*1*); Br—(6,10,10,10,10,1111/10,10,10,1111/91*1*).

^bMP**/full: C—(211/211/1*1*); Br—(311/311/1*1*).

^cMP**/trun.: Basis set is same as above. Virtual space is truncated. See text for detail.

^d1* indicates a *d*-type polarization function. For X^- ions, one diffuse *p*-type function is added to each of the basis sets.

^eSee A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions* (Springer, Berlin, 1985).