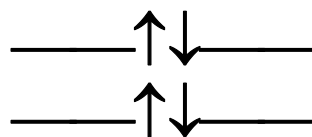
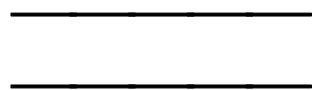
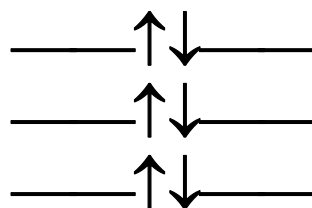


# Методы псевдопотенциала

$$A(N_c + N_v)$$



**v**

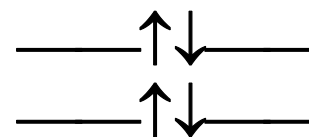
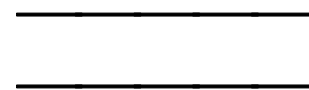


**c**

$$H_{AE} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2} p_i^2 + V_{en}(i) \right] + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

$\Rightarrow$

$$A(N_v)$$



**v**

$$H_{ps} = \sum_{i=1}^{N_v} \left[ \frac{1}{2} p_i^2 + V_{ps}(i) \right] + \sum_{i < j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}}$$

- Отличие от метода Хузинаги: псевдоорбитали без узлов в осто́ве

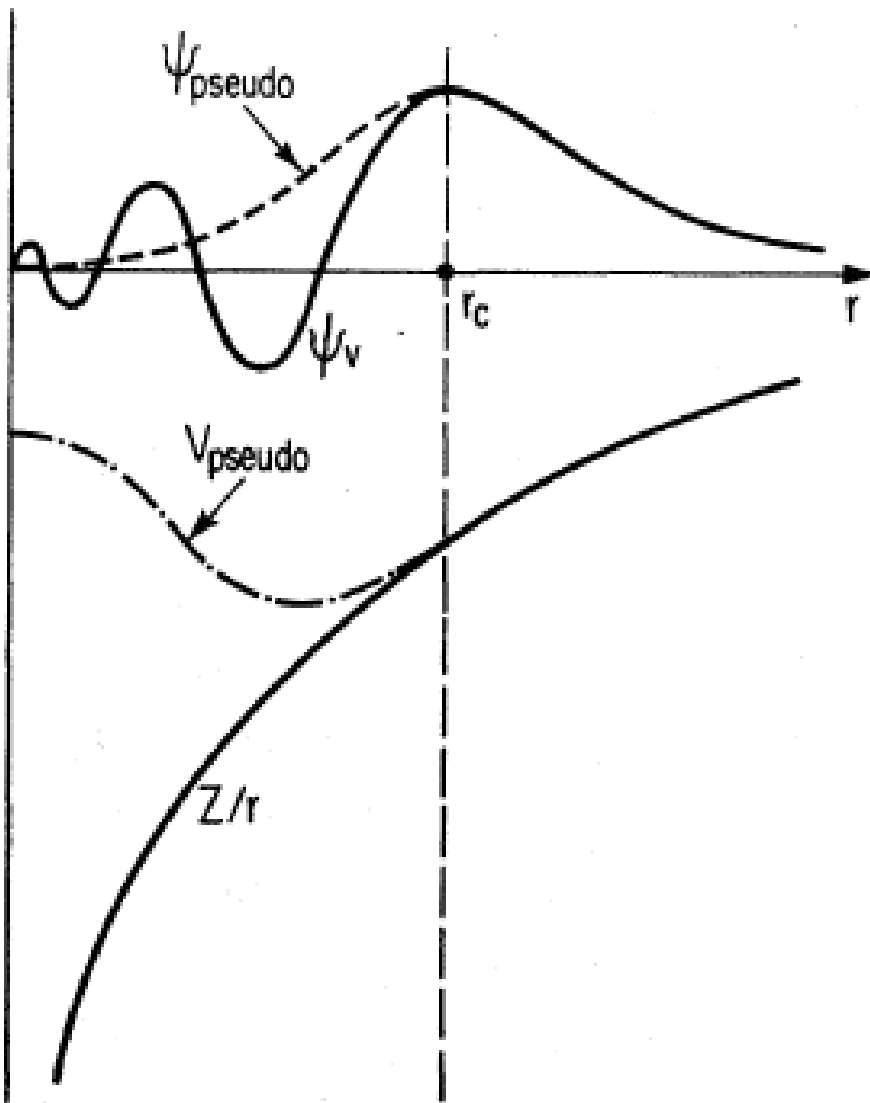


Иллюстрация псевдовалентного преобразования орбитали

Пример: один валентный электрон

$$\varepsilon_v = \langle \psi_v | \hat{T} | \psi_v \rangle + \langle \psi_v | \hat{V} | \psi_v \rangle = T_v + V_v$$

$$\hat{V} = -Z/r + \hat{V}_{core}^{HF}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_v &= \langle \psi_{ps} | \hat{T} | \psi_{ps} \rangle + \langle \psi_{ps} | \hat{V}_{ps} | \psi_{ps} \rangle = \\ &= T_{ps} + V_{ps} \end{aligned}$$

Из условия  $\tilde{\varepsilon}_v = \varepsilon_v$  следует:

$$T_{ps} < T_v \Rightarrow V_{ps} > V_v \Rightarrow$$

$$\hat{V}_{ps} = \hat{V} + \hat{V}_R = -Z/r + \hat{V}_{core}^{HF} + \hat{V}_R,$$

$\hat{V}_R \geq 0$  – аналог оператора

$$\sum_c B_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \text{ в методе Хузинаги}$$

(“Pauli repulsion”)

## Терминология:

- $\hat{V}_{ps} = \hat{V} + \hat{V}_R = -Z/r + \hat{V}_{core}^{HF} + \hat{V}_R$  – псевдопотенциал (pseudopotential, PP)
- $\hat{V}_{ps} = \hat{V} + \hat{V}_R = -Z/r + \hat{V}_{core}^{HF} + \hat{V}_R$  – эффективный потенциал остова  
(Effective core potential, ECP);  $\hat{V}_R$  – псевдопотенциал

# Классификация псевдопотенциалов

- По источникам данных, используемых при построении:
  - Эмпирические
  - Неэмпирические
- По способу получения:
  - Модельные псевдопотенциалы (*устар назв.* – *не путать с МСР!*)
  - Псевдопотенциалы типа Филипса–Клейнмана
  - Согласованные по форме орбиталей (*shape-consistent*)
  - Согласованные по энергии (*energy-consistent, energy-adjusted*)
- По характеру поведения в осто́ве:
  - Осциллирующие в осто́ве
  - Мягкие в осто́ве (*soft-core*)
  - Жесткие в осто́ве (*hard-core*)

## Иллюстрация поведения псевдопотенциала в осто́ве

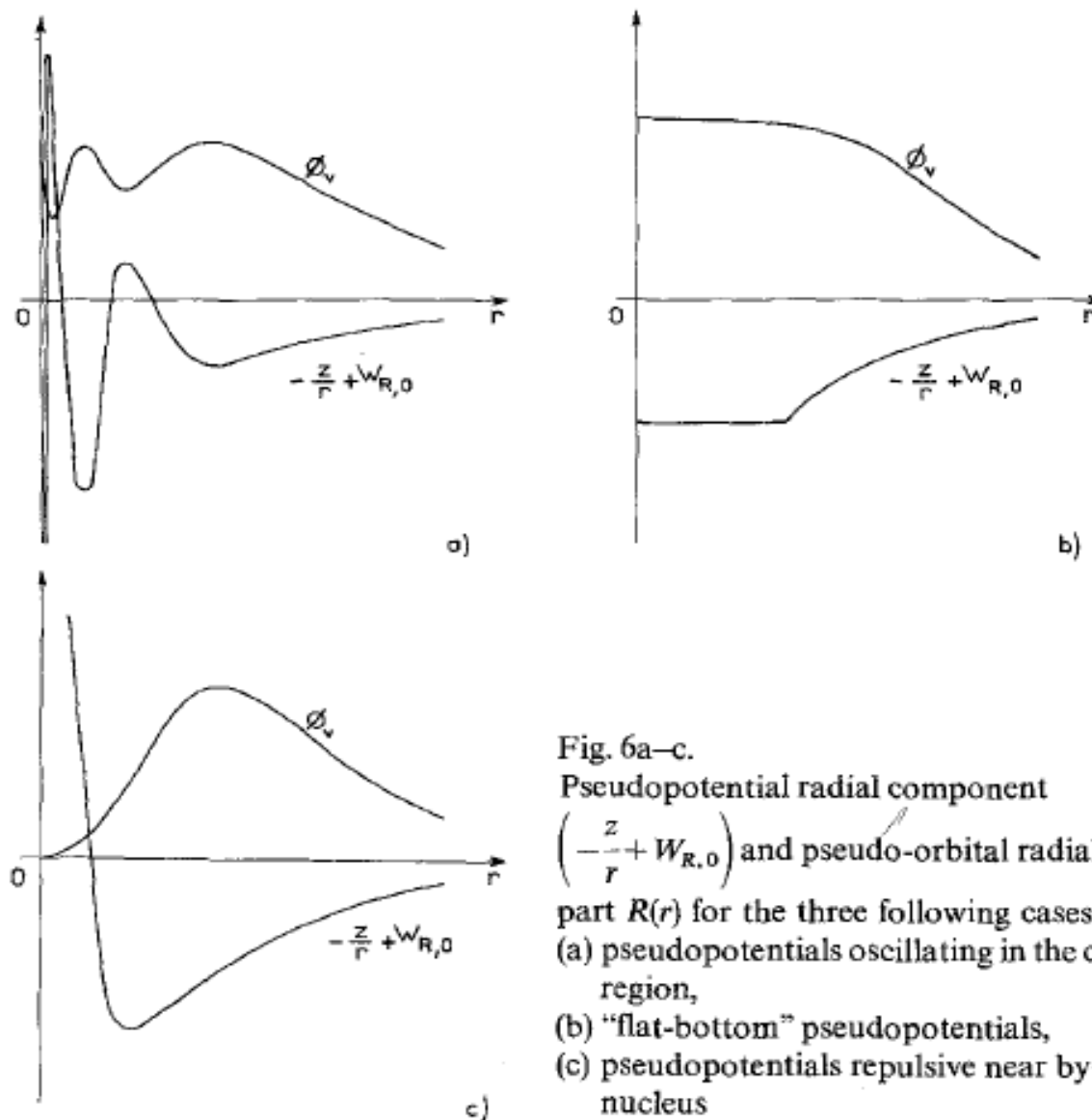


Fig. 6a–c.  
Pseudopotential radial component  
 $\left(-\frac{z}{r} + W_{R,0}\right)$  and pseudo-orbital radial  
part  $R(r)$  for the three following cases  
(a) pseudopotentials oscillating in the core  
region,  
(b) “flat-bottom” pseudopotentials,  
(c) pseudopotentials repulsive near by the 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

# Модельные псевдопотенциалы

- Псевдопотенциал Гельмана (1935):

$$V_{ps} = -\frac{(Z - N_c)}{r} + \frac{A}{r} e^{-2kr}$$

*H. Hellmann /Journal of Chemical Physics 3 (1935) 61*

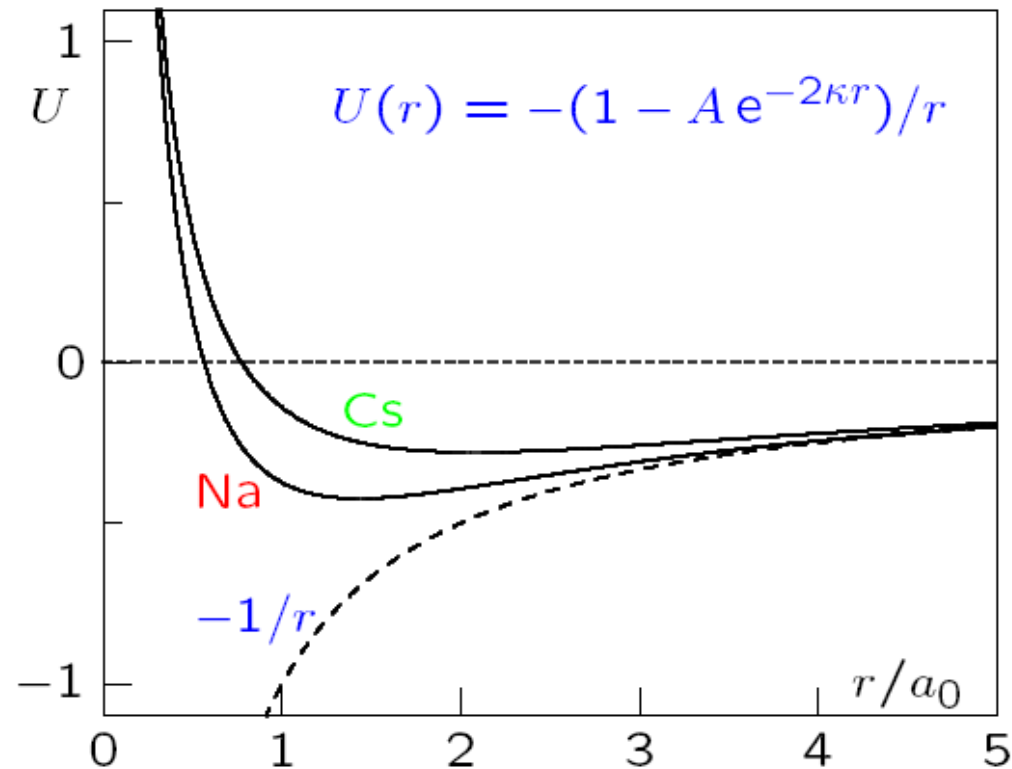
Очевидно, относится к типу 'hard-core'

Явный вид – из теории Томаса–Ферми

Для атома К: 
$$V_{ps} = -\frac{1}{r} + \frac{2.74}{r} e^{-1.16r}$$

$$\phi_{4s} \sim e^{-0.29r} \quad (\text{вариационная оценка})$$

Молекула K<sub>2</sub> (метод Гайтлера–Лондона):  $r_e \sim 4 \text{ \AA}$  (эксп. 3.9 Å)



Effective core potential  $U(r)$ , in atomic units, for **sodium** (Na:  $A = 1.826$ ;  $\kappa = 0.536$ ) and **cesium** (Cs:  $A = 1.672$ ;  $\kappa = 0.333$ ), used in this form by Hellmann and Kassatochkin in a study of metallic binding in alkali metals [ H. Hellmann, W. Kassatotschkin: Die metallische Bindung nach dem kombinierten Näherungsverfahren. *Acta Physicochim. U. R. S. S.* 5 (1936) 23–44; parameters adjusted to experimental term energies ].

- **Псевдопотенциал Шварца–Швительского (1972):**

Более поздний аналог потенциала Гельмана (тип 'hard-core'):

$$V_{ps} = -\frac{(Z - N_c)}{r} + \frac{A}{r} e^{-\gamma r^2}$$

*M.E. Schwartz, J.D. Switalsky / Journal of Chemical Physics 57 (1972) 4125*

Удобство при расчетах с использованием АО гауссова типа (ср. с MCP)

- **Note: зависимость от орбитального момента электрона !**

$$\hat{V}_{ps} = -\frac{(Z - N_c)}{r} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{A_l}{r} e^{-\gamma_l r^2} \hat{P}_l, \quad \hat{P}_l = |l\rangle\langle l| = \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}|$$

— **полулокальный псевдопотенциал**



- Псевдопотенциал Абаренкова–Хайне (1965):

$$V_{ps} = \begin{cases} -A_l, & r < R_c \\ -\frac{(Z - N_c)}{r}, & r > R_c \end{cases}$$

*I.V. Abarenkov, V. Heine /Phil. Mag. 12 (1965) 529*

Относится к типу 'soft-core' ('flat-bottom')  $\Rightarrow$  зонные расчеты

- **Псевдопотенциал Саймонса (1971):**

*G. Simons /Journal of Chemical Physics 55 (1971) 756*

$$V_{ps} = -\frac{(Z - N_c)}{r} + \sum_l \frac{B_l}{r^2} |l\rangle\langle l| \quad (\text{«потенциал Кратцера»})$$

**Преимущество:** аналитически решаемое радиальное уравнение:

$$-\frac{1}{2} \left[ R'' + \frac{2}{r} R' \right] + \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{B_l}{r^2} - \frac{(Z - N_c)}{r} \right] R = ER$$

$$l(l+1) + 2B_l = l^*(l^*+1) \Rightarrow \text{сводится к водородоподобному.}$$

Удобно дополнительно ввести  $n^*$  так, чтобы  $n^* - l^* - 1 = n_r = 0, 1, \dots$ :

$$R_{nl} = r^{l^*} L_{n_r}^{2l^*+1} \left( \frac{2(Z - N_c)r}{n^*} \right) \exp \left( -\frac{(Z - N_c)r}{n^*} \right), \quad E = E_n = -\frac{(Z - N_c)^2}{2(n^*)^2}$$

Можно положить  $n^* = n + \Delta_l$ ,  $\Delta_l$  – поправка Ридберга (квантовый дефект)

## Экспериментальные термы атомов с одним валентным электроном:

$$T(n, l) = \frac{R}{(n + \Delta_l)^2} \text{ (формула Ридберга)}$$

Беря фактические значения квантовых чисел и экспериментальные значения  $\Delta_l$  для данного атома, можно определить параметры  $B_l$ :

$$2B_l = l^*(l^* + 1) - l(l + 1), \quad l^* = n^* - n_r - 1 = n - n_r - 1 + \Delta_l$$

и построить эмпирический псевдопотенциал Саймонса для данного атома.

Например, из экспериментальных термов атома Na:

$$\Delta_s = -1.35, \quad \Delta_p = -0.87, \quad \Delta_d = -0.01, \quad \Delta_f = 0.00,$$

получим параметры эмпирического псевдопотенциала:

$$B_s = 0.54, \quad B_p = 0.20, \quad B_d = -0.02, \quad B_f = 0.00$$

Видно, что  $B_l$  сильно зависит от  $l$ !

**Замечание:** В работе Саймонса параметры  $B_l$  определялись не по экспериментальным термам, а по потенциалам ионизации атомов.

TABLE I. Parameters  $B_l$  for the atomic Fues potential.<sup>a, b</sup>

Atom	$Z$	$B_s$	$B_p$	$B_D$	$B_F$
Li	1	0.46768	-0.05970	-0.00232	0.00448
Na	1	0.51047	0.18288	-0.02450	-0.00000
K	1	0.68234	0.37829	-0.35380	-0.02233
Rb	1	0.72657	0.47095	-0.55508	-0.04008
Cs	1	0.81277	0.57809	-1.02026	-0.07531
Be <sup>+</sup>	2	0.63018	-0.06735	-0.00333	0.00112
Mg <sup>+</sup>	2	0.85894	0.43336	-0.07455	-0.00671
Ca <sup>+</sup>	2	1.22213	0.86815	-1.48144	-0.06269
Sr <sup>+</sup>	2	1.35694	1.08377	-1.25970	-0.13286
Ba <sup>+</sup>	2	1.55449	1.32740	-1.29532	-1.04950
Ra <sup>+</sup>	2	1.52345	1.40605	-1.07693	-1.12080
Zn <sup>+</sup>	2	0.64480	0.21803	0.06495	-0.04727
Cd <sup>+</sup>	2	0.71265	0.31424	0.17566	-0.12693
Hg <sup>+</sup>	2	0.59937	0.23166	0.22630	-0.13931

<sup>a</sup> The parameters are defined by Eq. (9) and are in atomic units.

<sup>b</sup> Experimental energies used in Eq. (9) and quoted in following tables are from C. Moore, Natl. Bur. Std. (U.S.) Circ. No. 467 (1949, 1952, 1958).

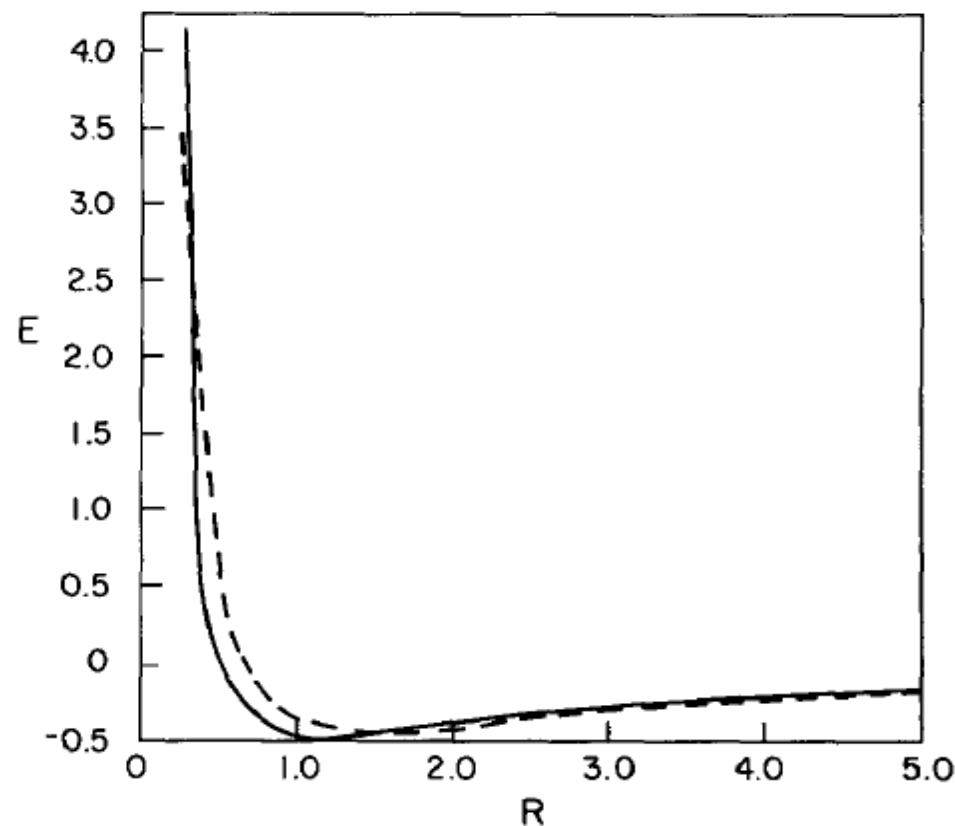
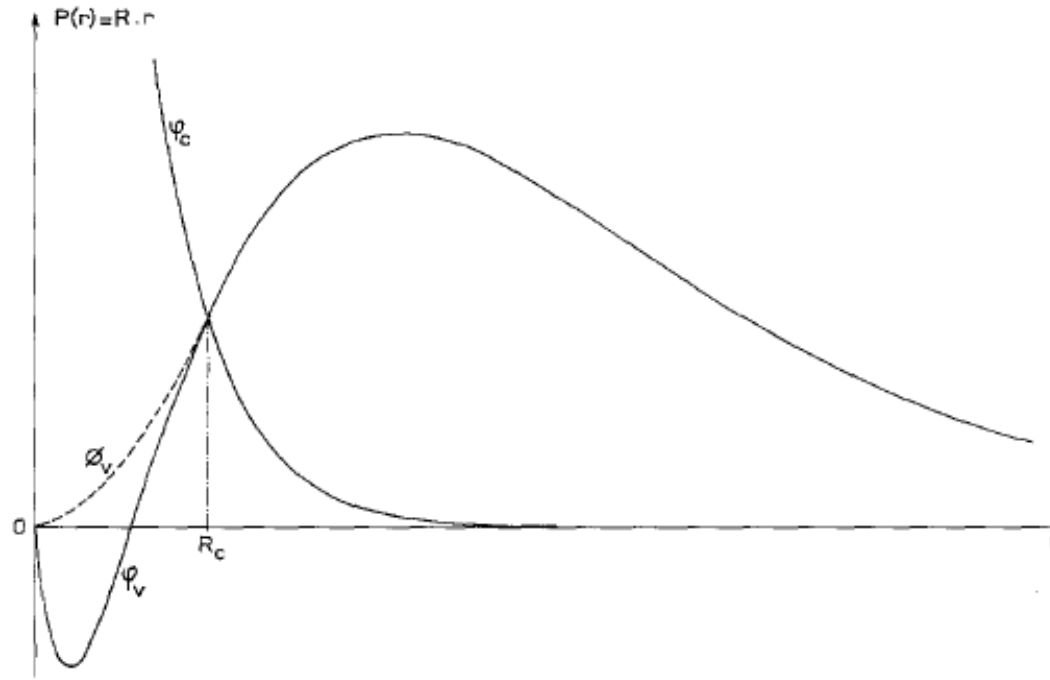


FIG. 1. A comparison of the Hellmann potential (---) and the AFP (—) for  $S$  states of Na. The Hellmann potential parameters are from Ref. 10.  $E$  and  $R$  are in atomic units.

- Возвращаясь к задаче построения безузловых псевдоорбиталей:



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

В случае псевдопотенциала Саймонса низшее по энергии решение для

каждого  $l$ :  $n_r = 0$ ,  $n^* = l^* + 1$ :

$$R_{l+1,l} = r^{n^*-1} \exp\left(-\frac{(Z - N_c)r}{n^*}\right) - \text{орбиталь слэтеровского типа!}$$