

Метод псевдопотенциала: практические аспекты

(продолжение)

Ключевые слова, концепции и результаты

- «Точный» остовный потенциал (псевдопотенциал, ПП) –

нелокальный оператор \hat{U}^{core} в уравнении Филипса–Клейнмана:

$$\left(\hat{h} + \hat{U}^{\text{core}} \right) \chi_{nl} = \varepsilon_{nl} \chi_{nl} \quad (8.1)$$

$$\hat{U}^{\text{core}} = \sum_c \left(2\hat{J}_c - \hat{K}_c \right)_+ \hat{V}^{\text{GPK}} \quad (8.2)$$

$$l \leq l_c^{\text{max}}: \quad \chi_{nl} = \varphi_{nl} + \sum_{n_c < n} \lambda_{nl, n_cl} \varphi_{n_cl} - \text{псевдовалентная орбиталь (ПО)}$$

$$l > l_c^{\text{max}}: \quad \chi_{nl} = \varphi_{nl} - \text{истинная валентная орбиталь} \left(\hat{V}^{\text{GPK}} \varphi_{nl} \equiv 0 \right)$$

Замечание: пока рассматривается атом с одним валентным электроном!

Ключевые слова, концепции и результаты

- Полулокальное представление:

$$\hat{U}^{\text{core}} = \sum_{l=0}^{\infty} U_l^{\text{core}}(r) \hat{P}_l, \quad \hat{P}_l = |l\rangle\langle l| = \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}| \quad (8.3)$$

- Локальные потенциалы $U_l^{\text{core}}(r)$ определены так, чтобы при каждом l χ_{nl} совпадала с низшим по энергии ($\chi_{nl} \neq 0$) решением уравнения:

$$\left(\hat{h} + U_l^{\text{core}}(r) \right) \chi_{nl} = \varepsilon_{nl} \chi_{nl} \quad (8.4)$$

- На практике:

$$\hat{U}^{\text{core}} \approx U_L^{\text{core}}(r) + \sum_{l=0}^{L-1} \left[U_l^{\text{core}} - U_L^{\text{core}} \right](r) \hat{P}_l \quad (8.5)$$

(здесь и далее $L = l_c^{\text{max}} + 1$)

- **Точные асимптотики локальных остовных потенциалов**

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

При $l \leq l_c^{\max}$:

$$U_l^{\text{core}} = \sum_c \left(2J_c - \frac{\hat{K}_c \chi_{nl}}{\chi_{nl}} \right) + \frac{\hat{V}^{\text{GPK}} \chi_{nl}}{\chi_{nl}} = \begin{cases} \frac{2l+3}{r^2} + O\left(\frac{1}{r}\right), & r \rightarrow 0 \\ N_c/r, & r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (8.6)$$

При $l > l_c^{\max}$:

$$U_l^{\text{core}} = \sum_c \left(2J_c - \frac{\hat{K}_c \varphi_{nl}}{\varphi_{nl}} \right) = \begin{cases} a_0 + a_1 r + \dots, & r \rightarrow 0 \\ N_c/r, & r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (8.7)$$

– аналоги МСР в методе Хузинаги – слабая l -зависимость (ср. (8.5))

• Практические приемы генерации остовных потенциалов

• «Обращение» уравнения для ПО на сетке $\{r_i\}$ (**метод Кана**)

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

- ✓ Из атомных ХФ расчетов \Rightarrow численные АО: $R_{nl}(r_i)$
- ✓ псевдовалентное преобразование \Rightarrow численные ПО: $\tilde{R}_{nl}(r_i)$
- ✓ «обращение» уравнения для ПО \Rightarrow численные ПП $U_l^{\text{core}}(r_i)$
- ✓ аналитическая аппроксимация $U_l^{\text{core}}(r_i)$ в виде:

$$r^2 \left[U_L^{\text{core}} - N_c/r \right] = \sum_k d_{kL} r^{n_{kL}} e^{-\zeta_{kL} r^2}, \quad n_{kL} = 1, 2, \dots \quad (8.8)$$

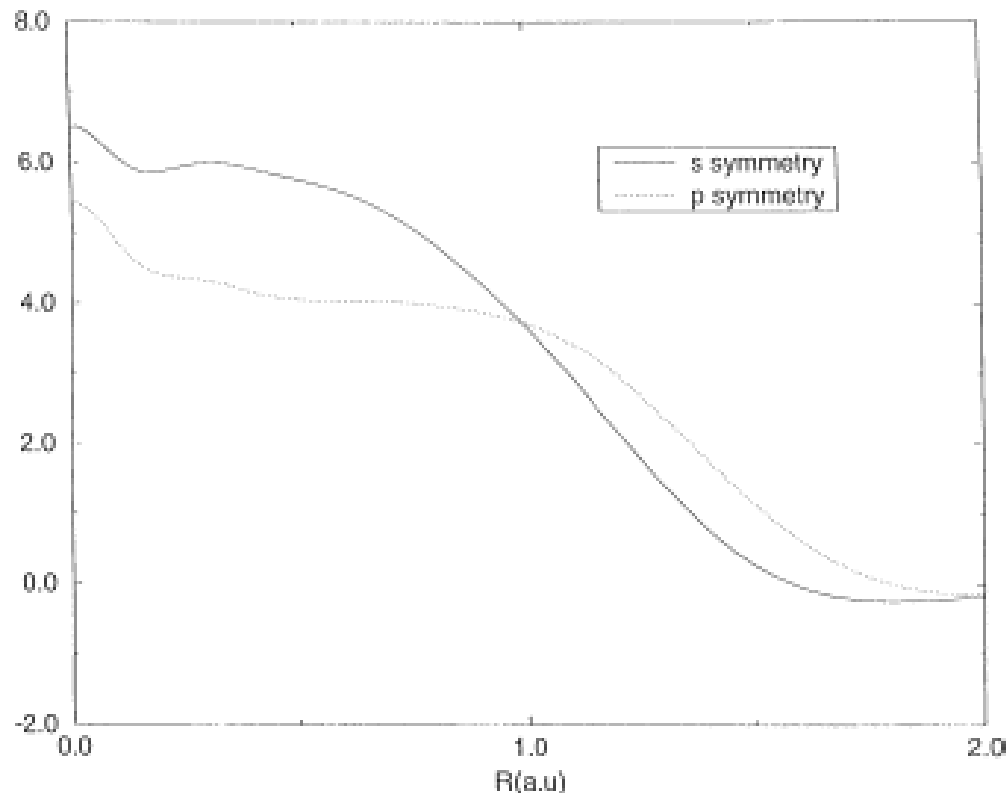
$$r^2 \left[U_l^{\text{core}} - U_L^{\text{core}} \right] = \sum_k d_{kl} r^{n_{kl}} e^{-\zeta_{kl} r^2}, \quad n_{kl} = 0, 1, 2, \dots \quad (l \leq L-1) \quad (8.9)$$

\Rightarrow подгонка параметров $\{d_{kl}; \zeta_{kl}\}$ по МНК



Недостатки поточечной аппроксимации:

- ✓ Для хорошего поточечного описания ПП требуется большое число членов в разложении (8.8), (8.9)
- ✓ Накопление ошибок, возникающих на различных численных стадиях (АО \Rightarrow ПО \Rightarrow ПП \Rightarrow МНК)



• Практические приемы генерации остовных потенциалов

• Аппроксимация в конечном базисном представлении

✓ базисные атомные ХФ расчеты \Rightarrow АО $\{\varphi_{nl}\}$ в виде разложений

по базису $\left\{ f_{l\alpha}^G = N_{l\alpha}^G r^l e^{-\alpha r^2} Y_l \right\}$ или $\left\{ f_{l\alpha}^S = N_{l\alpha}^S r^l e^{-\alpha r} Y_l \right\}$

✓ псевдовалентное преобразование \Rightarrow ПО $\{\chi_{nl}\}$ в том же базисе

✓ подгонка (МНК) $U_l^{\text{core}} = N_c/r + \sum_k d_{kl} r^{n_{kl}-2} e^{-\zeta_{kl} r^2}$ из условия:

$$\langle f_{l\alpha} | U_l^{\text{core}} | f_{l\beta} \rangle \approx \langle f_{l\alpha} | \hat{U}^{\text{core}} | f_{l\beta} \rangle \text{ или } \langle f_{l\alpha} | \left(\hat{h} + U_l^{\text{core}}(r) - \varepsilon_{nl} \right) \chi_{nl} \rangle \approx 0$$

• **Преимущества:** нет необходимости «обращать» уравнение для ПО;

• Можно включать в подгонку несколько ПО или даже ПО с узлами (!)

- **Практические приемы генерации остовных потенциалов**

- Аппроксимация «точного» одночастичного псевдогамильтониана в смысле подходящей операторной нормы:

$$(\hat{h} + \hat{U}^{\text{core}}) \chi_{nl} = \varepsilon_{nl} \chi_{nl} \text{ — точное уравнение}$$

$$(\hat{h} + U_l^{\text{core}}(r)) \chi'_{nl} = \varepsilon'_{nl} \chi'_{nl} \text{ — приближенное уравнение, где:}$$

$$U_l^{\text{core}} = N_c/r + \sum_k d_{kl} r^{n_{kl}-2} e^{-\zeta_{kl} r^2} \quad (8.10)$$

✓ подгонка параметров $\{d_{kl}; \zeta_{kl}\}$ из условия:

$$\langle \chi_{nl} | \mathbf{O}^2 | \chi_{nl} \rangle \Rightarrow \min, \text{ где } \mathbf{O} = \varepsilon'_{nl} |\chi'_{nl} \rangle \langle \chi'_{nl}| - \varepsilon_{nl} |\chi_{nl} \rangle \langle \chi_{nl}| \quad (8.11)$$

- **Преимущества** те же, что и в методе Мелиуса–Годдарда.

Методы псевдопотенциала для случая нескольких валентных электронов

Вернемся к самому началу и вспомним основные концепции (лекция №2)

Методы псевдопотенциала для случая нескольких валентных электронов

Вернемся к самому началу и вспомним основные концепции (лекция №2)

- Полная волновая функция в случае замкнутых оболочек:

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

- Полная электронная энергия:

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

- Валентная энергия в случае замкнутых оболочек:**

$$E_{val} = \langle \Psi_{val} | H_{val} | \Psi_{val} \rangle, \quad (8.12)$$

где $\Psi_{val} = \frac{1}{\sqrt{N_v!}} \det \{ \varphi_v \alpha; \varphi_v \beta \}$ – валентная волновая функция,

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^{N_v} \hat{h}^c(i) + \sum_{i < j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} - \text{эффективный валентный гамильтониан,}$$

$$\hat{h}^c = \hat{h} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) = -\frac{1}{2}\Delta + -\frac{Z_A}{r} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) - \text{одноэлектронный}$$

оператор остова.

- Канонические уравнения Хартри–Фока (замкнутые оболочки):**

$$\hat{F} \varphi_c = \varepsilon_c \varphi_c, \quad \hat{F} \varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v,$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) + \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) - \text{единый оператор Фока.}$$

- **Приближение «замороженного остова» (“frozen core”)**

С вариационной точки зрения: $\delta\varphi_c \equiv 0$.

Экстремали валентной энергии относительно *только* вариаций $\delta\varphi_v$:

$$\left[\hat{h}^c + \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) \right] \varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v \quad (8.13)$$

– уравнение Хартри–Фока в приближении замороженного остова.

- **Проблема:** уравнение (8.13) имеет «остово-подобные» решения, более низкие по энергии, чем искомые валентные – *опасность вариационного коллапса* в процессе ССП.

Концепция псевдопотенциала – один из способов модификации оператора

\hat{h}^c с целью предотвращения вариационного коллапса: $\hat{h}^c \mapsto \hat{h}^{ps}$.

- Первая мысль – воспользоваться методом Филипса–Клейнмана:

$$\chi_v = \varphi_v + \sum_c \lambda_c \varphi_c \quad (8.14)$$

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 (8.13):

$$\left[\hat{h}^c + \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) \right] (1 - P_c)\chi_v = \varepsilon_v (1 - P_c)\chi_v$$

Обозначим для краткости $\sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) = \hat{W}^{val} = \hat{W}[\varphi_v]$

Умножаем слева на $(1 - P_c)$:

$$\left(\underbrace{\hat{h}^c + \hat{W}^{val}}_{\hat{F}^{val}} + \hat{V}^{\text{GPK}} \right) \chi_v = \varepsilon_v \chi_v \quad (8.15)$$

$$\hat{V}^{\text{GPK}} = -\hat{F}^{\text{val}} \hat{P}_c - \hat{P}_c \hat{F}^{\text{val}} + \hat{P}_c \hat{F}^{\text{val}} \hat{P}_c + \varepsilon_v \hat{P}_c \quad (8.16)$$

Проблема состоит в том, что теперь $\hat{W}[\varphi_v] = \hat{W}[(1 - P_c)\chi_v]$

⇒ по сути дела, мы неявно модифицируем оператор валентного межэлектронного взаимодействия:

$$\sum_{i < j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \mapsto \sum_{i < j}^{N_v} (1 - \hat{P}_c(i))(1 - \hat{P}_c(j)) \frac{1}{r_{ij}} (1 - \hat{P}_c(i))(1 - \hat{P}_c(j)) \quad (8.17)$$

Чего, конечно, хотелось бы избежать ввиду громоздкости.

Замечание: в релятивистской теории приём, аналогичный (8.17), также используется в целях борьбы с вариационным коллапсом (сваливанием в «отрицательный континуум»), однако там причиной коллапса является именно включение взаимодействия между частицами. В нашем случае причина коллапса – наличие узлов у валентных орбиталей, чем можно пытаться управлять, модифицируя *только одноэлектронные* операторы.

- **Идея – сохранить структуру оператора** $\hat{W}^{val} = \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v)$ **при псевдовалентном преобразовании:**

$$\hat{W}^{val} \mapsto \hat{W}^{ps} = \hat{W}[\tilde{\chi}_v] = \sum_v (2\hat{J}_v^{ps} - \hat{K}_v^{ps})$$

где кулоновский и обменный операторы определяются обычными

формулами: $\hat{J}_v^{ps} = \int \frac{\tilde{\chi}_v^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ и аналогично для \hat{K}_v^{ps} .

Однако в них должны фигурировать нормированные псевдоорбитали:

$$\tilde{\chi}_v = \left(\varphi_v + \sum_c \lambda_c \varphi_c \right) \left(1 + \sum_c \lambda_c^2 \right)^{-1/2} = \tilde{\lambda}_v \varphi_v + \sum_c \tilde{\lambda}_c \varphi_c \quad (8.18)$$

Перенормировка псевдоорбиталей – источник новых затруднений.

С учетом сказанного, уравнение для псевдоорбитали **(8.15)**:

$$\left(\hat{h}^c + \hat{W}^{val} + \hat{V}^{GPK} \right) \chi_v = \varepsilon_v \chi_v \quad (8.15)$$

переписывается в виде:

$$\left(\hat{h} + \hat{U}^{core} + \hat{W}^{ps} \right) \chi_v = \varepsilon_v \chi_v \quad (8.19)$$

где нелокальный остовный псевдопотенциал включает в себя:

$$\hat{U}^{core} = \sum_c \left(2\hat{J}_c - \hat{K}_c \right) + \hat{V}^{GPK} + \left(\hat{W}[(1 - P_c)\chi_v] - \hat{W}[\chi_v] \right) \quad (8.20)$$

последнее слагаемое – разность операторов «истинного» валентного и псевдовалентного межэлектронного взаимодействия.

Проблема: если эту разницу и удастся скомпенсировать за счет выбора псевдопотенциала **(8.20)**, то *лишь для данного валентного состояния* атома. При использовании того же псевдопотенциала для описания *другого* валентного состояния атома компенсация уже не будет полной.

- Данная проблема впервые систематически рассмотрена в работе Кристиансена и соавторов (P.A. Christiansen et al, 1979)

P. A. Christiansen, Y. S. Lee, K. S. Pitzer / J. Chem. Phys. 71 (1979) 4445

На больших расстояниях от ядра нормированная псевдоорбиталь (8.18):

$$\tilde{\chi}_v \approx \tilde{\lambda}_v \varphi_v \quad (8.21)$$

Можно получить отсюда следующую оценку:

$$J_v(r) - J_v^{ps}(r) \approx \frac{1}{r} \left(\tilde{\lambda}_v^2 - 1 \right) \int_r^\infty \varphi_v^2(r') (r'^2 - rr') dr', \quad r > R_c \quad (8.22)$$

Поскольку $\tilde{\lambda}_v < 1$, интеграл в (8.22) неотрицателен, «истинный» хартри-фоковский потенциал в валентной области меньше, чем псевдовалентный \Rightarrow компенсирующее слагаемое в (8.20) **отрицательное** \Rightarrow при изменении валентного состояния атома псевдопотенциал (8.20) будет содержать нефизический отрицательный «компенсирующий» вклад (**overbinding**).