

# Неэмпирические псевдопотенциалы

## Метод Филипса–Клейнмана

- Построение безузловой псевдовалентной орбитали в виде линейной комбинации валентной и остовных орбиталей:

$$\chi_v = \varphi_v + \sum_c \lambda_c \varphi_c$$

- Вывод явного вида псевдопотенциала в уравнении для псевдоорбитали из уравнений Хартри–Фока
- $\hat{V}^{\text{ECP}} = \hat{V} + \hat{V}_R = -Z/r + \hat{V}_{\text{core}}^{\text{HF}} + \hat{V}_R$  – эффективный потенциал остова  
 $\hat{V}_R$  – оператор псевдопотенциала (вообще говоря, нелокальный!)



## Пример: атом водорода

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

Построим из орбитали 2s безузловую псевдовалентную орбиталь вида:

$$\chi_{2s} = c_1 \varphi_{1s} + c_2 \varphi_{2s}$$

$$\varphi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

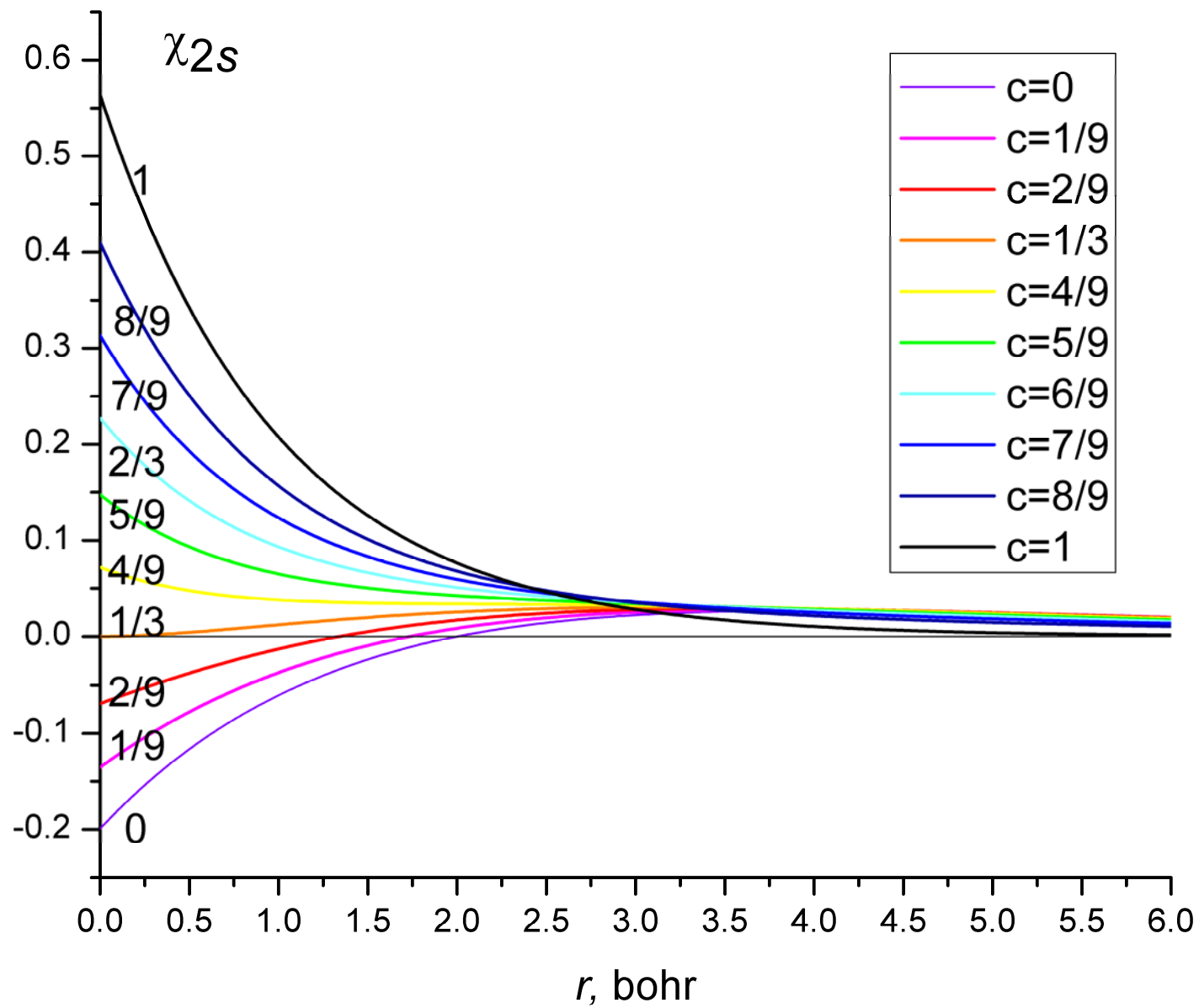
$$\varphi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \left(1 - \frac{r}{2}\right) e^{-r/2}$$

Сразу позаботимся о ее нормировке (не принципиально, но удобно):

$$\chi_{2s} = c \varphi_{1s} - \sqrt{1 - c^2} \varphi_{2s}$$

Легко установить, при каком  $c$  псевдоорбиталь имеет узел при  $r = 0$ :

$$\chi_{2s}(0) = c \varphi_{1s}(0) - \sqrt{1 - c^2} \varphi_{2s}(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( c - \sqrt{\frac{1 - c^2}{8}} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad c = 1/3$$



- **Обсуждение примера атома водорода:**

Только при  $c \geq 1/3 \quad \Rightarrow \quad$  псевдоорбиталь безузловая

- **Асимптотика в валентной области** (при  $r \gg R_c \sim 1$ ):

$$\chi_{2s} \approx -\sqrt{1-c^2} \varphi_{2s}$$

Это – следствие нормировки псевдоорбитали! (важно в дальнейшем)

$\Rightarrow$  Чем меньше  $c$ , тем лучше.

Видимо, пограничное значение  $c = 1/3$  – компромисс.

- **Асимптотика при малых  $r$**  ( $c = 1/3$ )

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

$$\chi_{2s} = 1/3 \varphi_{1s} - \sqrt{8}/3 \varphi_{2s} = C r^2 + \dots \quad (r \rightarrow 0)$$

- Рассмотрим абстрактное одноэлектронное приближение:

$$\hat{H}(1) \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1)$$

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Упорядочим орбитали в порядке неубывания их энергий:

- первые  $N_c/2$  орбиталей – «**основные**»  $\{\varphi_c\}$ :

$$\hat{H}(1) \varphi_c(1) = \varepsilon_c \varphi_c(1), \quad c = 1, \dots, N_c/2;$$

- следующая за ними – «**валентная**»:

$$\hat{H}(1) \varphi_v(1) = \varepsilon_v \varphi_v(1);$$

(пока что пускай она **одна**)

- более высокие по энергии – «**виртуальные**»:

$$\hat{H}(1) \varphi_a(1) = \varepsilon_a \varphi_a(1)$$

- Составим многоэлектронную функцию в виде определителя:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_c(1)\alpha(1) & \varphi_c(1)\beta(1) & \dots & \varphi_v(1)\alpha(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_c(N)\alpha(N) & \varphi_c(N)\beta(N) & \dots & \varphi_v(N)\alpha(N) \end{vmatrix}$$

- Важное свойство инвариантности: допустимы любые неособенные линейные преобразования занятых спин-орбиталей.
- $\Rightarrow$  всегда можно перейти от «истинной» валентной орбитали  $\varphi_v$  к произвольной псевдовалентной орбитали вида:

$$\chi_v = \varphi_v + \sum_c \lambda_c \varphi_c$$

- Она не ортогональна остовным орбиталям и пока не нормирована:

$$\lambda_c = \langle \varphi_c | \chi_v \rangle, \quad \langle \chi_v | \chi_v \rangle = 1 + \sum_c \lambda_c^2 > 1$$

**Критерии:** 1) отсутствие узлов; 2) максимальная близость к  $\varphi_v$

- **Выведем уравнение для псевдовалентной орбитали**

*J. C. Phillips and L. Kleinman / Phys. Rev. 116, 287(1959)*

Выразим валентную орбиталь через псевдовалентную:

$\varphi_v = \chi_v - \sum_c \lambda_c \varphi_c$  и подставим в наше одночастичное уравнение:

$$\hat{H}(1) \left[ \chi_v - \sum_c \lambda_c \varphi_c \right] (1) = \varepsilon_v \left[ \chi_v - \sum_c \lambda_c \varphi_c \right] (1)$$

После тривиальных преобразований получим:

$$\hat{H}(1) \chi_v(1) + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) \lambda_c \varphi_c(1) = \varepsilon_v \chi_v(1);$$

*Если псевдоорбиталь не имеет узлов, то на нее можно делить:*

$$\sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) \lambda_c \varphi_c(1) = \left[ \sum_c \frac{(\varepsilon_v - \varepsilon_c) \lambda_c \varphi_c(1)}{\chi_v(1)} \right] \chi_v(1) = U_v(1) \chi_v(1)$$

## Получили основное уравнение метода Филипса–Клейнмана (1959):

$$(\hat{H} + U_v) \chi_v(1) = \varepsilon_v \chi_v(1) \quad (5.1)$$

где фигурирует локальный псевдопотенциал:

$$U_v(1) = \sum_c \frac{(\varepsilon_v - \varepsilon_c) \lambda_c \varphi_c(1)}{\chi_v(1)} \quad (5.2)$$

Нормировка псевдоорбитали при этом не важна (она сокращается)!

### Замечания:

- Потенциал (5.2) – свой для каждой орбитали (orbital-specific);
- Важно отсутствие узлов у псевдоорбитали;
- **Уравнение (5.1) не эквивалентно исходным уравнениям!**

Например, исходные орбитали  $\varphi_c$  и  $\varphi_v$  ему не удовлетворяют.



- Продолжение примера про атом водорода ( $2s$ -псевдоорбиталь)

$$U_{2s}(r) = \sum_c \frac{(\varepsilon_v - \varepsilon_c) \lambda_c \varphi_c(r)}{\chi_v(r)} = \frac{(\varepsilon_{2s} - \varepsilon_{1s}) c \varphi_{1s}(r)}{c \varphi_{1s}(r) - \sqrt{1 - c^2} \varphi_{2s}(r)}$$

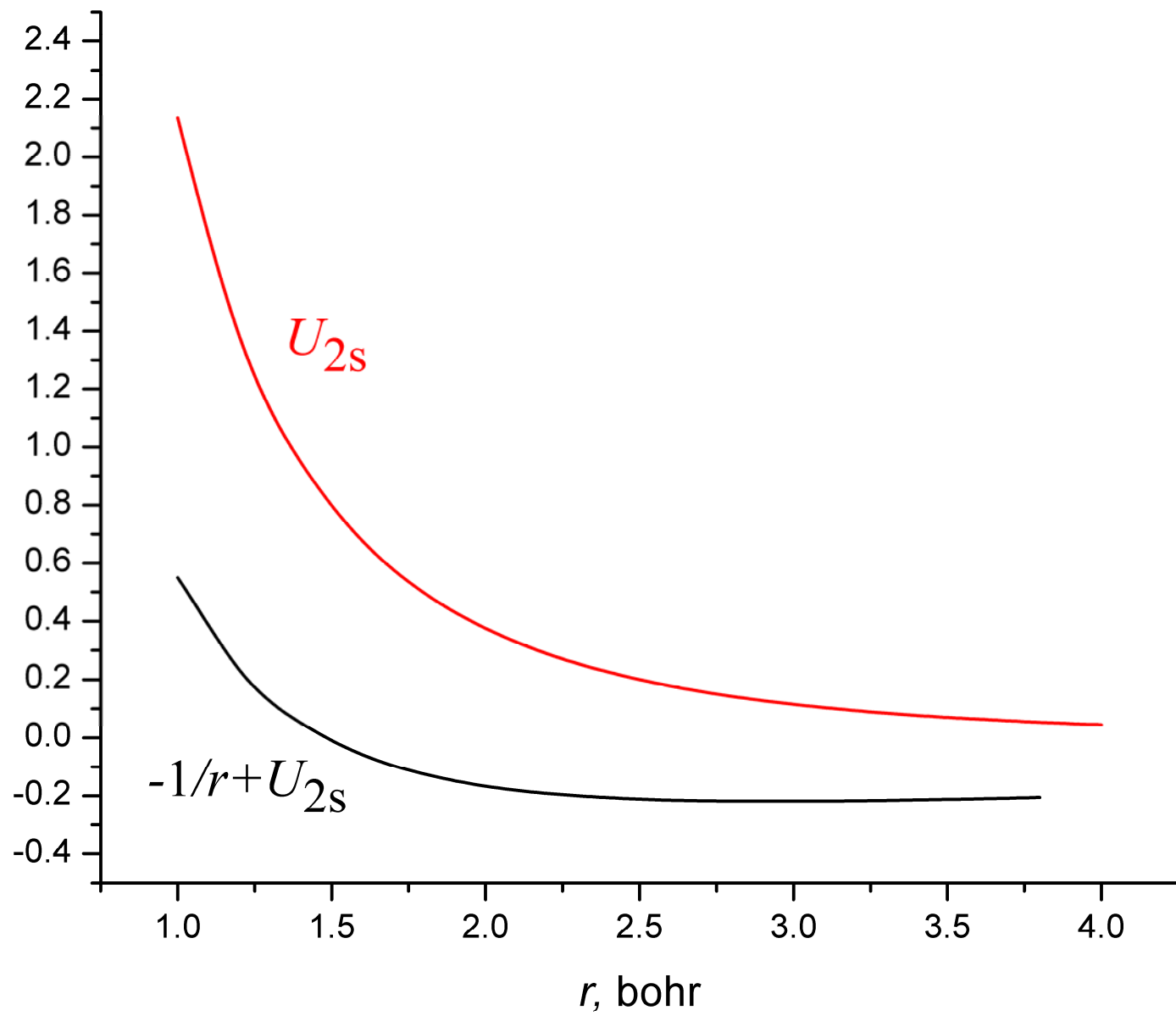
Асимптотика для случая  $c = 1/3$ :

$$U_{2s}(r) \approx \frac{B}{r^2}, \quad B > 0 \quad (r \rightarrow 0) \quad \text{(Simons)}$$

$$U_{2s}(r) \approx \frac{A}{r} e^{-r/2}, \quad A > 0 \quad (r \rightarrow \infty) \quad \text{(Hellmann)}$$

Суммарный остоновый потенциал:

$$V_{2s}^{\text{ECP}}(r) = -\frac{1}{r} + U_{2s}(r) \approx \frac{B}{r^2}, \quad r \rightarrow 0;$$
$$\approx -\frac{1}{r}, \quad r \rightarrow \infty$$



## • Обобщение формализма Филипса–Клейнмана

*J.D. Weeks, S.A. Rice /Journal of Chemical Physics 49 (1968) 2741*

Уже в случае атома лития мы видели, что остовные и валентные орбитали могут быть собственными функциями разных фокианов:

$$\left\{ \hat{F}_1 - |\varphi_{2s}\rangle\langle\varphi_{2s}| \hat{F}_1 - \hat{F}_1 |\varphi_{2s}\rangle\langle\varphi_{2s}| \right\} |\varphi_{1s}\rangle = \varepsilon_{1s} |\varphi_{1s}\rangle,$$

$$\left\{ \hat{F}_2 - |\varphi_{1s}\rangle\langle\varphi_{1s}| \hat{F}_2 - \hat{F}_2 |\varphi_{1s}\rangle\langle\varphi_{1s}| \right\} |\varphi_{2s}\rangle = \varepsilon_{2s} |\varphi_{2s}\rangle,$$

где

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

- Имея это в виду, целесообразно обобщить метод Филипса–Клейнмана на случай, когда валентная орбиталь по-прежнему является решением задачи  $\hat{H}(1) \varphi_v(1) = \varepsilon_v \varphi_v(1)$ , а остовные орбитали – уже нет.

Введем основной проектор:

$$P_c = \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|$$

**Задача 1:** проверить, что  $P_c^2 = P_c$ ;  $P_c^+ = P_c$

**Задача 2:** проверить, что  $\varphi_v = (1 - P_c)\chi_v$

Подставляя последнее равенство в уравнение  $\hat{H}(1)\varphi_v(1) = \varepsilon_v\varphi_v(1)$ ,

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

Умножая слева на  $(1 - P_c)$  и учитывая, что  $(1 - P_c)^2 = (1 - P_c)$ ,

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

Раскрывая скобки и перегруппировывая, получаем

$$\left(\hat{H} + \hat{V}^{\text{GPK}}\right)\chi_v(1) = \varepsilon_v\chi_v(1) \quad (5.3)$$

– обобщенное уравнение Филипса–Клейнмана, где

$$\hat{V}^{\text{GPK}} = -\hat{H}\hat{P}_c - \hat{P}_c\hat{H} + \hat{P}_c\hat{H}\hat{P}_c + \varepsilon_v\hat{P}_c \quad (5.4)$$

– обобщенный потенциал Филипса–Клейнмана (нелокальный!)

(GPK – Generalized Phillips–Kleinman) (Weeks, Rice, 1968)

**Задача 3:** проверить, что если  $\hat{H}(1)\varphi_c(1) = \varepsilon_c\varphi_c(1)$ ,  $c = 1, \dots, N_c/2$ ,  
то оператор (5.4) можно преобразовать к виду:

$$\hat{V}^{\text{GPK}} = \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|$$

**Замечание:** в условиях задачи 3 возвращаемся к первоначальной конструкции Филипса–Клейнмана (!)

**Задача 4:** как в условиях задачи 3 действует оператор  $\hat{V}^{\text{GPK}}$  на  $|\varphi_c\rangle$  и  $|\varphi_v\rangle$ ?

**Ответ:**  $\hat{V}^{\text{GPK}}|\varphi_v\rangle = \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \varphi_v \rangle = (\varepsilon_v - \varepsilon_v) |\varphi_c\rangle = 0;$

$$\hat{V}^{\text{GPK}}|\varphi_c\rangle = \sum_{c'} (\varepsilon_v - \varepsilon_{c'}) |\varphi_{c'}\rangle \langle \varphi_{c'} | \varphi_c \rangle = (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle$$

**Следствие:**  $(H + \hat{V}^{\text{GPK}})|\varphi_v\rangle = H|\varphi_v\rangle = \varepsilon_v|\varphi_v\rangle;$

$$(H + \hat{V}^{\text{GPK}})|\varphi_c\rangle = \varepsilon_c|\varphi_c\rangle + (\varepsilon_v - \varepsilon_c)|\varphi_c\rangle = \varepsilon_v|\varphi_c\rangle$$

## Смысл обобщенного потенциала Филипса–Клейнмана

Обсудим его в условиях **задачи 3**:  $\hat{V}^{\text{GPK}} = \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|$

– аналог оператора *сдвига остовных уровней* у Хузинаги и соавт.:

$$\sum_c B_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|, \quad B_c = \varepsilon_v - \varepsilon_c$$

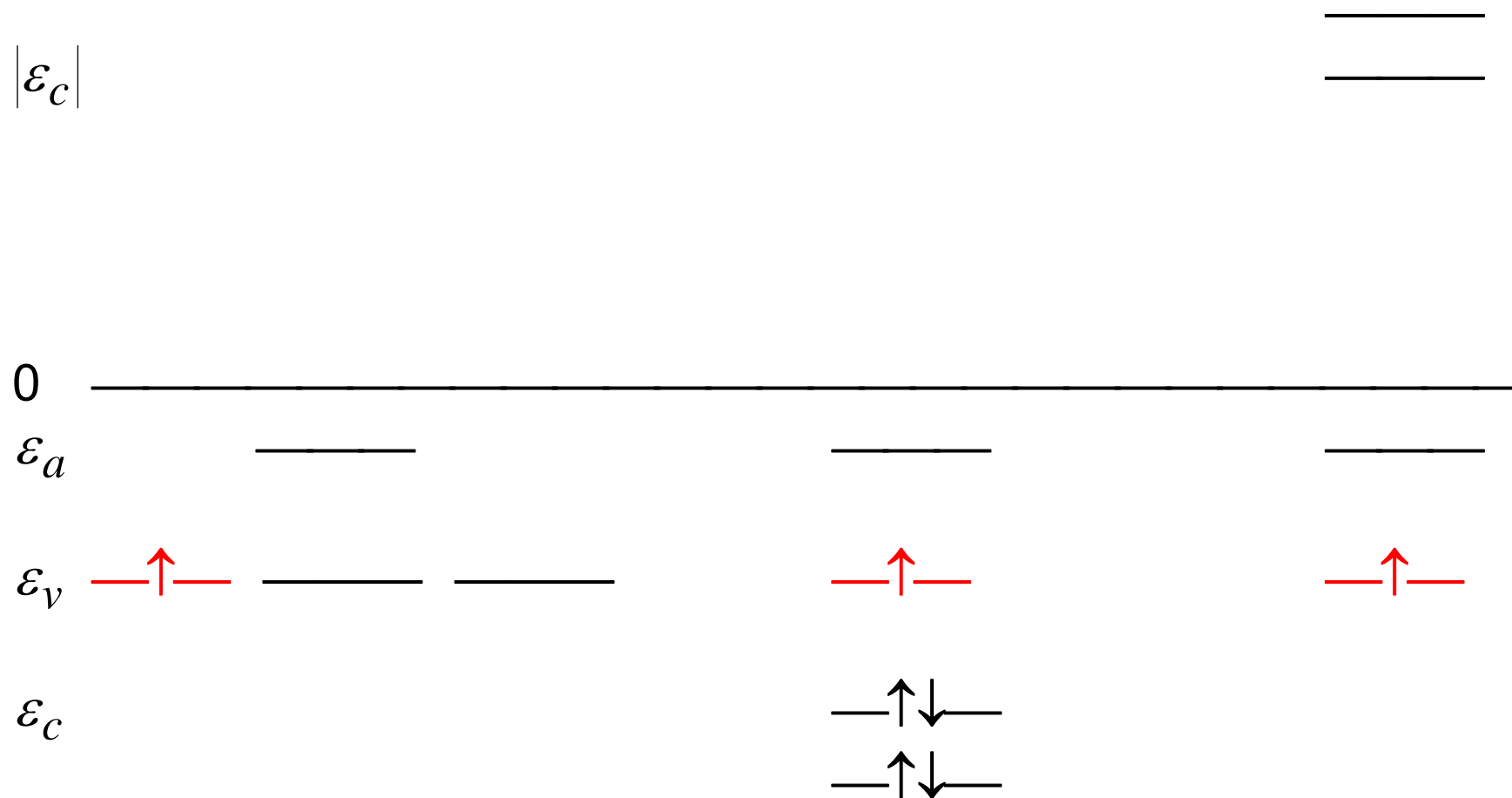
Различие состоит в величине сдвига (это принципиальный момент!)

- **В методе Филипса–Клейнмана** величина сдвига остовных уровней подобрана так, чтобы остовные уровни стали *вырождены* по энергии с валентным уровнем  $\varepsilon_v$
- $\Rightarrow$  Можно «смешивать» валентную и остовные орбитали:

$$\varphi_v \Rightarrow \chi_v = \varphi_v + \sum_c \lambda_c \varphi_c$$

- **в методе Хузинаги:**  $B_c = 2|\varepsilon_c| \gg |\varepsilon_v - \varepsilon_c|$

- Сдвиг уровней в подходах Филипса–Клейнмана и Хузинаги



**Phillips–Kleinman**

$$\chi_v = \varphi_v + \sum_c \lambda_c \varphi_c$$

**All-electron**

$$\chi_v \equiv \varphi_v$$

**Huzinaga**

$$\chi_v \approx \varphi_v$$



- **Локальное представление обобщенного потенциала Ф–К:**

Исходим из обобщенного уравнения Филипса–Клейнмана:

$$\left( \hat{H} + \hat{V}^{\text{GPK}} \right) \chi_v(1) = \varepsilon_v \chi_v(1)$$

отсюда

$$\hat{V}^{\text{GPK}} \chi_v(1) = (\varepsilon_v - \hat{H}) \chi_v(1)$$

И, «сокращая на  $\chi_v \neq 0$ »:

$$\frac{\hat{V}^{\text{GPK}} \chi_v(1)}{\chi_v(1)} = \varepsilon_v - \frac{\hat{H} \chi_v(1)}{\chi_v(1)} = U_v(1) \quad (5.5)$$

😊 **(Это почти воплощение мечты студента сократить  $\hat{H}\psi = E\psi$  на  $\psi$  !)**

**Замечание:** В условиях задачи 3 получаем такой же локальный псевдопотенциал, как и в методе Филипса–Клейнмана **(5.2)**.