

Библиотека подпрограмм **libgrpp** для вычисления интегралов
от оператора обобщенного релятивистского псевдопотенциала
в базисе гауссовых функций

А. В. Олейниченко

А. В. Зайцевский, Н. С. Мосягин, А. Н. Петров, Э. Элиав, А. В. Титов

oleynichenko_av@pnpi.nrcki.ru

<http://qchem.pnpi.spb.ru>

55 Зимняя Школа ПИЯФ, Луга

17 марта 2023 г.

Что такое метод обобщённого релятивистского псевдопотенциала

Алгоритм вычисления интегралов и библиотека `libgrpp`

Оценка точности метода псевдопотенциала

Дополнительные слайды

Литература: теория метода псевдопотенциалов и обзорные работы

- ▶ N. S. Mosyagin, A. V. Titov, Z. Latajka, *IJQC* 63, 1107 (1997)
Generalized relativistic effective core potential: Gaussian expansions of potentials and pseudospinors for atoms Hg through Rn
- ▶ A. V. Titov, N. S. Mosyagin, *IJQC* 71, 359 (1999)
Generalized relativistic effective core potential: Theoretical grounds
- ▶ A. N. Petrov, N. S. Mosyagin, A. V. Titov, I. I. Tupitsyn, *J. Phys. B* 37, 4621 (2004)
Accounting for the Breit interaction in relativistic effective core potential calculations of actinides
- ▶ M. Dolg, X. Cao, *Chem. Rev.* 112, 403 (2012)
Relativistic Pseudopotentials: Their Development and Scope of Applications
- ▶ N. S. Mosyagin, A. V. Zaitsevskii, A. V. Titov, *IJQC*, e26076 (2019)
Generalized relativistic effective core potentials for superheavy elements
- ▶ A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. V. Oleynichenko, E. Eliav, *IJQC*, e27077 (2022)
Generalized relativistic small-core pseudopotentials accounting for quantum electrodynamic effects: Construction and pilot applications

Метод релятивистского псевдопотенциала (RPP) в двух словах

- ▶ выбрасываем часть остовных электронов (тяжёлого) атома
- ▶ моделируем действие на валентные электроны некоторым потенциалом \hat{U} (с учетом принципа Паули)
- ▶ оставшиеся электроны описываем одно- или двухкомпонентным уравнением Шрёдингера:

$$\hat{H}^{RPP} = \sum_i \left(-\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{\alpha} \left(-\frac{z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \hat{U}_{\alpha}(i) \right) \right) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

i, j – суммирование по электронам

α – суммирование по ядрам в молекуле

z_{α} – эффективный заряд ядра α , $z_{\alpha} = Z_{\alpha} - N_{\text{остовных эл-в}}$

- ▶ при построении потенциала \hat{U} могут быть учтены:
 - ▶ брейтовское взаимодействие электронов
 - ▶ конечные размеры ядра (модель Ферми)
 - ▶ КЭД-поправки QEDMOD (собственная энергия + поляризация вакуума)

Полулокальные (semilocal) псевдопотенциалы

По одному потенциалу U_{lj} на каждую «парциальную волну» атома с числами l и j :

$$\hat{U} = U_{LJ}(r) + \sum_{l=0}^L \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} [U_{lj}(r) - U_{LJ}(r)] P_{lj}$$

- ▶ проектор $P_{lj} = \sum_m |ljm\rangle \langle ljm|$ «вырезает» состояния с заданными l, j
- ▶ не очень мучительные молекулярные интегралы → де-факто стандарт на практике
- ▶ плохо работают для f -элементов (лантаниды, актиниды) и сверхтяжёлых элементов

Обобщенный релятивистский псевдопотенциал (GRPP): что это такое?

Обобщённый (Generalized / Gatchina) псевдопотенциал:
добавляем зависимость от главного квантового числа n

$$\begin{aligned}\hat{U}^{GRPP} = & U_{LJ}(r) + \sum_{lj} [U_{lj}(r) - U_{LJ}(r)] P_{lj} \\ & + \sum_{lj} \sum_{n_c} \{ \tilde{P}_{n_clj} [U_{n_clj}(r) - U_{lj}(r)] + [U_{n_clj}(r) - U_{lj}(r)] \tilde{P}_{n_clj} \} \\ & - \sum_{lj} \sum_{n_c n'_c} \tilde{P}_{n_clj} \left[\frac{U_{n_clj}(r) + U_{n'_clj}(r)}{2} - U_{lj}(r) \right] \tilde{P}_{n'_clj}\end{aligned}$$

- ▶ проекторы $\tilde{P}_{n_clj} = \sum_m |\tilde{\phi}_{n_cljm}\rangle \langle \tilde{\phi}_{n_cljm}|$ на внешнеостовные псевдоспиноры («невыброшенные»)
- ▶ \tilde{P}_{n_clj} зависят от $r \Rightarrow$ оператор становится нелокальным!

Обобщенный релятивистский псевдопотенциал (GRPP): что это такое?

Выделение скалярно-релятивистского потенциала и эффективного спин-орбитального взаимодействия

$$\hat{U}^{GRPP} = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} [U_l(r) - U_L(r)] P_l + \sum_{l=1}^L \frac{2}{2l+1} U_l^{SO}(r) P_l \ell s \\ + \sum_{n_c} \sum_{l=0}^L \hat{U}_{n_c l}^{AREP} P_l + \sum_{n_c} \sum_{l=1}^L \hat{U}_{n_c l}^{SO} P_l \ell s$$

$$\hat{U}_{n_c l}^{AREP} = \frac{l+1}{2l+1} \hat{V}_{n_c, l+} + \frac{l}{2l+1} \hat{V}_{n_c, l-} \\ \hat{U}_{n_c l}^{SO} = \frac{2}{2l+1} [\hat{V}_{n_c, l+} - \hat{V}_{n_c, l-}]$$

$$\hat{V}_{n_c l j} = (U_{n_c l j} - U_{l j}) \tilde{P}_{n_c l j} + \tilde{P}_{n_c l j} (U_{n_c l j} - U_{l j}) - \sum_{n'_c} \tilde{P}_{n_c l j} \left[\frac{U_{n_c l j} + U_{n'_c l j}}{2} - U_{l j} \right] \tilde{P}_{n'_c l j}$$

Пример: атом урана в приближении SCF

Рассмотрим 64е-псевдопотенциал малого остова для атома U:

- ▶ внешний остова: $6sp, 5spd, 4spdf$
- ▶ валентные оболочки: $7sp, 6d, 5f$

Энергии перехода, см^{-1} $5f^3 6d^1 7s^2 \rightarrow$	DFB	Абсолютные погрешности, см^{-1}				
		no QED	point nuc.	no Breit	GRPP	semilocal
$5f^3 7s^2 7p^1$	7589	-72	-40	-93	-1	-6
$5f^3 6d^2 7s^1$	12990	133	96	78	2	1
$5f^3 6d^1 7s^1 7p^1$	17109	90	74	14	1	-9
$5f^2 6d^2 7s^2$	4809	-169	-85	-780	52	554
$5f^2 6d^2 7s^1 7p^1$	23920	-64	1	-765	53	546
$5f^4 7s^2$	15634	147	75	628	-44	-407
$5f^4 7s^1 7p^1$	30491	221	137	649	-45	-423
$5f^1 6d^3 7s^2$	31804	-354	-175	-1675	111	1238
$5f^1 6d^4 7s^1$	38957	-176	-49	-1552	113	1216

Энергии перехода вычислены как разности энергий между состояниями, усреднёнными по конфигурациям.
Данные любезно предоставлены Н. С. Мосягиным

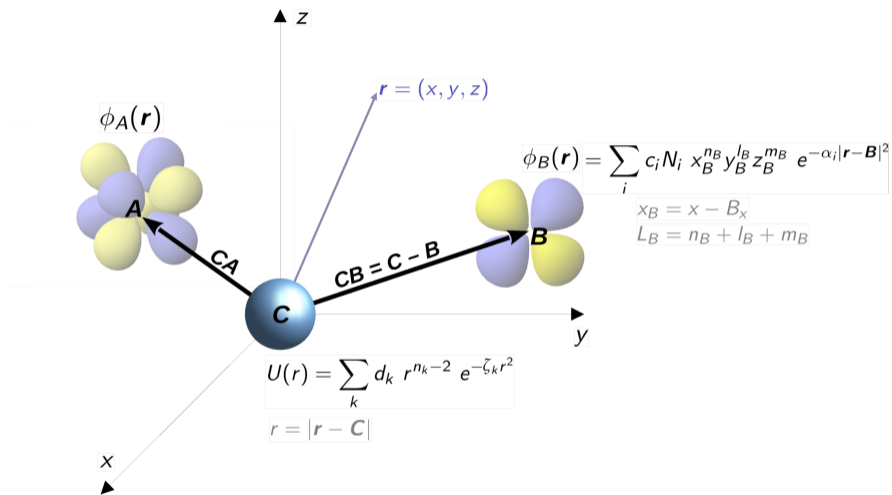
Промежуточные выводы

- ▶ Для переходов с изменением числа s -, p -, d -электронов → полулокальные RPP
- ▶ Для переходов с изменением числа f -электронов → полный GRPP
- ▶ GRPP обязательно должен учитывать QED, Breit, конечный размер ядра
- ▶ Достоинства GRPP в полной мере проявляются при высокоточном описании корреляций

Но: фактически не можем использовать GRPP в практических расчётах молекул и кластеров

- ▶ MOLGEP имеет существенные ограничения (угловой момент, размерность базиса)
- ▶ желательно иметь доступ к GRPP в DIRAC

Молекулярные задачи: параметризация потенциала и базиса



- ▶ максимум трёхцентровые интегралы $\langle \phi_A | \hat{U}_C | \phi_B \rangle$

Молекулярные интегралы: полулокальная часть

$$\hat{U} = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} \underbrace{[U_l(r) - U_L(r)]}_{\Delta U_l(r)} P_l + \sum_{l=1}^L \frac{2}{2l+1} U_l^{SO}(r) P_l \ell_s$$

Задача сводится к вычислению матричных элементов трех типов:

1. $\langle \phi_A | U_L(r_C) | \phi_B \rangle$

→ сводятся к интегралам перекрытия и интегралам от операторов $1/r_C$, $1/r_C^2$

→ классический алгоритм Мак-Мёрчи-Дэвидсона (переразложение в базисе эрмитовых гауссиан)

2. $\langle \phi_A | \Delta U_l(r_C) P_l | \phi_B \rangle$

→ алгоритм Мак-Мёрчи-Дэвидсона для RPP (переразложение ϕ_A и ϕ_B на центре с RPP)

→ угловые интегралы вычисляются полностью аналитически

→ радиальные интегралы вычисляются на сетке + скрининг

3. $\langle \phi_A | U_l^{SO}(r_C) P_l \ell | \phi_B \rangle$

→ полностью аналогично интегралам 2-го типа, но немного другие угловые части

Молекулярные интегралы: нелокальная часть

Требуется вычислить интегралы:

$$\langle \phi_A | \hat{U}_{n_c l}^{AREP} P_l | \phi_B \rangle \quad \langle \phi_A | \hat{U}_{n_c l}^{SO} P_l \ell | \phi_B \rangle$$

После подстановки выражений

$$\hat{U}_{n_c l}^{AREP} = \frac{l+1}{2l+1} \hat{V}_{n_c, l+} + \frac{l}{2l+1} \hat{V}_{n_c, l-}$$
$$\hat{U}_{n_c l}^{SO} = \frac{2}{2l+1} \left[\hat{V}_{n_c, l+} - \hat{V}_{n_c, l-} \right]$$

задача сводится к вычислению интегралов:

$$\langle \phi_A | \hat{V}_{n_c l j} P_l | \phi_B \rangle \quad \langle \phi_A | \hat{V}_{n_c l j} P_l \ell | \phi_B \rangle$$

$$\hat{V}_{n_c l j} = (U_{n_c l j} - U_{l j}) \tilde{P}_{n_c l j} + \tilde{P}_{n_c l j} (U_{n_c l j} - U_{l j}) - \sum_{n'_c} \tilde{P}_{n_c l j} \left[\frac{U_{n_c l j} + U_{n'_c l j}}{2} - U_{l j} \right] \tilde{P}_{n'_c l j}$$

Молекулярные интегралы: нелокальная часть

Скалярно-релятивистская часть $\langle \phi_A | \hat{V}_{n_c l j} P_l | \phi_B \rangle$

$$|\tilde{\phi}_{n_c l j m}\rangle = R_{n_c l j}(r) S_{lm}(\hat{r}) \rightarrow \tilde{P}_{n_c l j} = \sum_m |\tilde{\phi}_{n_c l j m}\rangle \langle \tilde{\phi}_{n_c l j m}|$$

$$1. \langle \phi_A | [U_{n_c l j} - U_{l j}] \tilde{P}_{n_c l j} P_l | \phi_B \rangle = \sum_{m=-l}^{+l} \underbrace{\langle \phi_A | U_{n_c l j} - U_{l j} | \tilde{\phi}_{n_c l j m}\rangle}_{\text{интеграл 1 типа}} \times \underbrace{\langle \tilde{\phi}_{n_c l j m} | \phi_B \rangle}_{\text{интеграл перекрытия}}$$

$$2. \langle \phi_A | \tilde{P}_{n_c l j} [U_{n_c l j} - U_{l j}] P_l | \phi_B \rangle = \sum_{m=-l}^{+l} \langle \phi_A | \tilde{\phi}_{n_c l j m}\rangle \underbrace{\langle \tilde{\phi}_{n_c l j m} | U_{n_c l j} - U_{l j} | \phi_B \rangle}_{\text{интеграл 1 типа}}$$

$$3. \langle \phi_A | \tilde{P}_{n_c l j} \left[\frac{U_{n_c l j} + U_{n'_c l j}}{2} - U_{l j} \right] \tilde{P}_{n'_c l j} P_l | \phi_B \rangle =$$

$$= \sum_{m=-l}^{+l} \langle \phi_A | \tilde{\phi}_{n_c l j m}\rangle \times \underbrace{\langle \tilde{\phi}_{n_c l j m} | \frac{U_{n_c l j} + U_{n'_c l j}}{2} - U_{l j} | \tilde{\phi}_{n'_c l j m}\rangle}_{\text{радиальный интеграл} \rightarrow \text{берётся аналитически}} \times \langle \tilde{\phi}_{n'_c l j m} | \phi_B \rangle$$

Молекулярные интегралы: нелокальная часть

Эффективное спин-орбитальное взаимодействие $\langle \phi_A | \hat{V}_{nc lj} P_I \ell | \phi_B \rangle$

$$4. \langle \phi_A | [U_{nc lj} - U_{lj}] \tilde{P}_{nc lj} P_I \ell | \phi_B \rangle = \sum_{m=-l}^{+l} \underbrace{\langle \phi_A | U_{nc lj} - U_{lj} | \tilde{\phi}_{nc lj m} \rangle}_{\text{интеграл 1 типа}} \sum_{m'=-l}^{+l} \langle S_{lm} | \ell | S_{lm'} \rangle \langle \tilde{\phi}_{nc lj m'} | \phi_B \rangle$$

$$5. \langle \phi_A | \tilde{P}_{nc lj} [U_{nc lj} - U_{lj}] P_I \ell | \phi_B \rangle = \sum_{m=-l}^{+l} \langle \phi_A | \tilde{\phi}_{nc lj m} \rangle \sum_{m'=-l}^{+l} \langle S_{lm} | \ell | S_{lm'} \rangle \underbrace{\langle \tilde{\phi}_{nc lj m'} | U_{nc lj} - U_{lj} | \phi_B \rangle}_{\text{интеграл 1 типа}}$$

$$6. \langle \phi_A | \tilde{P}_{nc lj} \left[\frac{U_{nc lj} + U_{n'_c lj}}{2} - U_{lj} \right] \tilde{P}_{n'_c lj} P_I \ell | \phi_B \rangle =$$

$$= \sum_{m=-l}^{+l} \langle \phi_A | \tilde{\phi}_{nc lj m} \rangle \times \underbrace{\langle \tilde{\phi}_{nc lj m} | \frac{U_{nc lj} + U_{n'_c lj}}{2} - U_{lj} | \tilde{\phi}_{n'_c lj m} \rangle}_{\text{радиальный интеграл} \rightarrow \text{берётся аналитически}} \times \sum_{m'=-l}^{+l} \langle S_{lm} | \ell | S_{lm'} \rangle \langle \tilde{\phi}_{n'_c lj m'} | \phi_B \rangle$$

Реализация молекулярных интегралов: библиотека libgrpp

		scalar	spin-orbit	outercore	open source	written in
ARGOS	1981	+	+	-	+	Fortran
MOLGEP	1991	+	+	+	-	Fortran
Turbomole	2005	+	+	-	-	Fortran
libECP	2015	+	-	-	+	C
libecpint	2021	+	-	-	+	C++
libgrpp	2022	+	+	+	+	C

- ▶ **libgrpp** написана с нуля на языке C99
- ▶ нет ограничений на максимальный угловой момент GRPP и базиса
- ▶ есть аналитические градиенты
- ▶ уже встроена в пакет DIRAC!

Реализация молекулярных интегралов: библиотека libgrpp

Public

<> Code Issues Pull requests Actions Projects Wiki Security Insights Settings

main 1 branch 0 tags

Go to file Add file <> Code

aoleynichenko new license: LGPL 1cda3f6 yesterday 17 commits

libgrpp	grpp gradients	3 weeks ago
test	command-line args for test_libgrpp_c	3 weeks ago
test_libgrpp_c	command-line args for test_libgrpp_c	3 weeks ago
test_libgrpp_f90	overlap and nucattr integrals in the test programs	last month
.gitignore	command-line args for test_libgrpp_c	3 weeks ago
CMakeLists.txt	grpp gradients	3 weeks ago
LICENSE	new license: LGPL	yesterday
README.md	Update README.md	3 weeks ago

README.md

libgrpp

A library for the evaluation of molecular integrals of the generalized relativistic pseudopotential operator (GRPP) over Gaussian functions.

About

A library for the evaluation of molecular integrals of the generalized relativistic pseudopotential operator over Gaussian functions

Readme

LGPL-2.1 license

1 star

1 watching

0 forks

Releases

No releases published

[Create a new release](#)

Packages

No packages published

[Publish your first package](#)

Languages

<https://github.com/aoleynichenko/libgrpp>



Article

LIBGRPP: A Library for the Evaluation of Molecular Integrals of the Generalized Relativistic Pseudopotential Operator over Gaussian Functions

Alexander V. Oleynichenko ^{1,†}, Andrei Zaitsevskii ^{1,2,†}, Nikolai S. Mosyagin ^{1,†}, Alexander N. Petrov ^{1,3,†}, Ephraim Eliav ^{4,*} and Anatoly V. Titov ^{1,3,†}

¹ Petersburg Nuclear Physics Institute Named by B.P. Konstantinov of National Research Center "Kurchatov Institute" (NRC "Kurchatov Institute"—PNPI), 1 Orlova Roscha, Gatchina 188300, Russia

² Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1/3, Moscow 119991, Russia

³ Department of Physics, Saint Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya Nab., St. Petersburg 199034, Russia

⁴ School of Chemistry, Tel Aviv University, Tel Aviv 6997801, Israel

* Correspondence: ephraim@tau.ac.il

† These authors contributed equally to this work.

Abstract: Generalized relativistic pseudopotentials (GRPP) of atomic cores implying the use of different potentials for atomic electronic shells with different principal quantum numbers give rise to accurate and reliable relativistic electronic structure models of atoms, molecules, clusters, and solids. These models readily incorporate the effects of Breit electron–electron interactions and one-loop quantum electrodynamics effects. Here, we report the computational procedure for evaluating one-electron integrals of GRPP over contracted Gaussian functions. This procedure was implemented in a library of routines named LIBGRPP, which can be integrated into existing quantum chemistry software, thus enabling the application of various methods to solve the many-electron problem with GRPPs. Pilot applications to electronic transitions in the ThO and UO₂ molecules using the new library and intermediate-Hamiltonian Fock space relativistic coupled cluster method are presented. Deviations of excitation energies obtained within the GRPP approach from their all-electron Dirac–Coulomb–Gaunt counterparts do not exceed 50 cm^{−1} for the 31 lowest-energy states of ThO and 110 cm^{−1} for the 79 states of UO₂. The results clearly demonstrate that rather economical tiny-core GRPP models can exceed in accuracy relativistic all-electron models defined by Dirac–Coulomb and Dirac–Coulomb–Gaunt Hamiltonians.

Keywords: generalized relativistic pseudopotentials; molecular integrals; Gaussian basis functions; relativistic coupled cluster theory; excited states; heavy-element compounds; high-precision electronic structure modeling; thorium oxide; uranium dioxide



Citation: Oleynichenko, A.V.; Zaitsevskii, A.; Mosyagin, N.S.; Petrov, A.N.; Eliav, E.; Titov, A.V. LIBGRPP: A Library for the Evaluation of Molecular Integrals of the Generalized Relativistic Pseudopotential Operator over Gaussian Functions. *Symmetry* **2023**, *15*, 197. <https://doi.org/10.3390/sym15010197>

Academic Editor: Markus Meringer

оценка точности обобщённых псевдопотенциалов в молекулярных задачах

Литература: некоторые успешные молекулярные приложения

(интегралы GRPP вычислялись с помощью MOLGEP)

2001	HgH, HgH ⁺	N. S. Mosyagin et al, <i>J. Chem. Phys.</i> 115, 2007 (2001)
2002	TiF	A. N. Petrov et al, <i>Phys. Rev. Lett.</i> 88, 073001(2002)
2005	HI ⁺	T. A. Isaev et al, <i>Phys. Rev. Lett.</i> 95, 163004 (2005)
2005	PbO	A. N. Petrov et al, <i>Phys. Rev. A</i> 72, 022505 (2005)
2006	CnH, CnH ⁺	N. S. Mosyagin et al, <i>J. Chem. Phys.</i> 124, 224302 (2006)
2009	TiF ⁻	L. V. Skripnikov et al, <i>Opt. Spectrosc.</i> 106, 790 (2009)
2009	Yb ₂	N. S. Mosyagin et al, arXiv:0901.0077v5 [physics.chem-ph] (2009)
2013	Ca ₂	N. S. Mosyagin et al, <i>Int. J. Quantum Chem.</i> 113, 2277 (2013)
2013	RaO	A. D. Kudashov et al, <i>Phys. Rev. A</i> 87, 020102(R) (2013)
2013	ThO	L. V. Skripnikov et al, <i>J. Chem. Phys.</i> 139, 221103 (2013)
2014	RaF	A. D. Kudashov et al, <i>Phys. Rev. A</i> , 90, 052513 (2014)

с *s*, *p*, *d*-элементами вроде бы всё хорошо... а с актинидами?

Как оценить точность псевдопотенциала?

Проблема: учесть вклады КЭД и Брейта в 4с расчётах крайне непросто

Решение: сгенерировать специальный GRPP для тестов (Н. С. Мосягин)

- + атомный расчёт методом Дирака-Хартри-Фока (4с)
- + гонтовский (Gaunt) оператор межэлектронного взаимодействия
- + гауссово распределение заряда в ядре (вместо Ферми)
- брейтовское запаздывание
- эффекты КЭД

Эталонный расчёт: гамильтониан Дирака-Кулона-Гонта (DCG-x2cmmf)

метод: J. Sikkema et al, *J. Chem. Phys.* 131, 124116 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3239505>

Учёт электронной корреляции:

- ▶ релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока FS-RCCSD
- ▶ промежуточный гамильтониан для неполных модельных пространств (IH-IMMS)

A. Zaitsevskii et al, *IJQC*, e27077 (2022), <https://doi.org/10.1002/qua.27077>

- ▶ программный пакет EXP-T

<http://qchem.pnpi.spb.ru/expt>

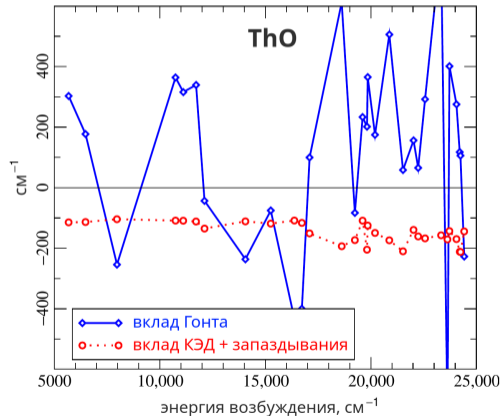
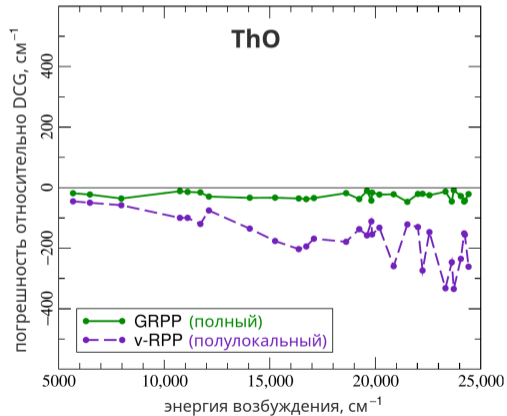
Вертикальные энергии возбуждения молекулы ThO

Схема FS-RCCSD расчёта: $\text{ThO}^{2+} (0h0p) \rightarrow \text{ThO}^+ (0h1p) \rightarrow \text{ThO} (0h2p)$

Активное пространство: 24 виртуальных Крамерс-пары спиноров ThO^{2+}

Главное модельное пространство: CAS 2e / 12 спиноров, $\approx 7s + 6d$ Th

Базис: [19s17p15d15f5g4h3i] (Th), aug-cc-pVQZ-DK (O)



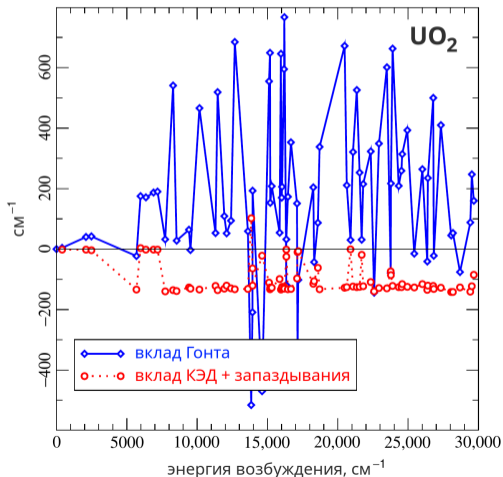
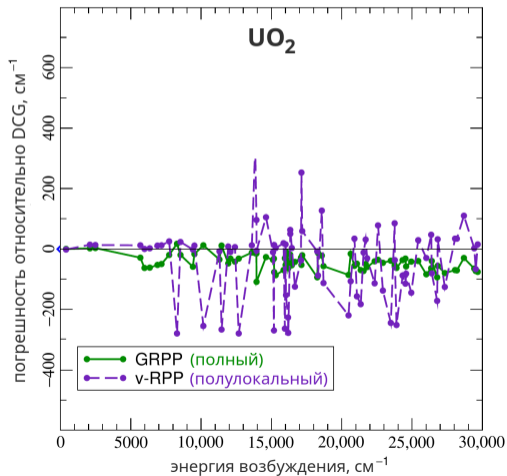
Вертикальные энергии возбуждения молекулы UO_2

Схема FS-RCCSD расчёта: $\text{UO}_2^{2+} (0h0p) \rightarrow \text{UO}_2^+ (0h1p) \rightarrow \text{UO}_2 (0h2p)$

Активное пространство: 24 виртуальных Крамерс-пары спиноров UO_2^{2+}

Главное модельное пространство: $\approx 7s5f, 5f^2, 6d5f, 7p5f$ U

Базис: [25s21p19d14f5g4h3i] (U), aug-cc-pVQZ-DK (O)



Основные результаты

- ▶ Отклонение от DCG:

		GRPP	semilocal	DC	Ret.+QED
ThO	max abs	46	335	802	212
	rms	29	181	341	151
UO ₂	max abs	110	345	767	142
	rms	51	128	316	112

- ▶ погрешность GRPP сбалансирована для всех электронных состояний
- ▶ гамильтониан Дирака-Кулона заведомо менее точен, чем даже полулокальный потенциал
- ▶ вклады запаздывания и КЭД больше погрешности GRPP
- ▶ наше будущее – псевдопотенциалы с учётом эффектов КЭД

GRPP – наиболее точный гамильтониан для молекулярных расчётов из существующих?

Основные результаты

- ▶ разработана библиотека `libgrpp`
- ▶ для изучения структуры и спектров молекул больше не нужны 4с модели
- ▶ теперь необходимо бросить все силы на улучшение кода (FS-)CCSDT

- ▶ открывается огромное поле потенциальных приложений метода GRPP
 - молекулы актинидов (UF_6 , AcF , PaO^+ , ...)
 - кластерные модели примесей (перовскиты, ...)
 - сверхтяжёлые элементы

выражаю огромную благодарность

Ю. В. Ломачуку
Л. В. Скрипникову

дополнительные слайды

Литература: вычисление интегралов

- ▶ L. E. McMurchie, E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.* 44, 289 (1981)
Calculation of integrals over *ab initio* pseudopotentials
- ▶ R. M. Pitzer, N. W. Winter, *IJQC* 40, 773 (1991)
Spin-orbit (core) and core potential integrals
- ▶ C.-K. Skylaris *et al*, *CPL* 296, 445 (1998)
An efficient method for calculating effective core potential integrals which involve projection operators
- ▶ R. Flores-Moreno *et al*, *J. Comp. Chem.* 27, 1009 (2006)
Half-numerical evaluation of pseudopotential integrals
- ▶ B. Gao, A. J. Thorvaldsen, K. Ruud, *IJQC* 111, 858 (2011)
GEN1INT: A unified procedure for the evaluation of one-electron integrals over Gaussian basis functions and their geometric derivatives
- ▶ R. A. Shaw, J. G. Hill, *JCP* 147, 074108 (2017)
Prescreening and efficiency in the evaluation of integrals over *ab initio* effective core potentials
- ▶ A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. N. Petrov, E. Eliav, A. V. Titov, *Symmetry*, 15, 197 (2023)
LIBGRPP: A library for the evaluation of molecular integrals of the generalized relativistic pseudopotential operator over Gaussian functions

Библиотека псевдопотенциалов

Effective potentials and basis sets

Group #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period																			
1	1 H																	2 He	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og	
8	119	120	121	122	123														
* Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
** Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		
***			121	122	123														

<https://github.com/aoleynichenko/libgrpp>

Библиотека псевдопотенциалов

Формат файлов GRPP

6 1		2S1/2			
453.8239473297523	0.1534079305324878E-002				
81.78392245467846	0.1547338287858494E-001				
21.01756207682070	0.1653042571459425				
4.202187689530340	-0.4291694837841568				
1.832146025189554	-0.5564264215384425				
0.7999057373996928	-0.1421685415780728				
9 2		2P1/2		2P3/2	
477.3315470425202	0.2113334997386953E-002	0.1918499782684725E-002			
122.3174655681572	0.1313815837665885E-001	0.1275315418716990E-001			
42.97638073927048	0.5162336374570296E-001	0.5085810372485870E-001			
17.59838144506293	0.1418791938851203	0.1407082656626522			
7.853460360176514	0.2692253991716999	0.2681159808207592			
3.659295865768477	0.3514829463498897	0.3514526455630522			
1.750902647135136	0.2856034294056517	0.2870071457181363			
0.8310603079152262	0.1013370641109672	0.1027876524838510			
0.3160304480358770	0.6896179598715287E-002	0.7081729074463639E-002			

$U_{nc,l}^j$
outercore
pseudospinors

12e-GRECP for Si by N.S.Mosyagin from 05.12.20
Pseudospinors from the $3s^2 3p^1$ state

12 1	
0 393.3682177650254	
1 113.7058271536836	
1 16.10913256549514	
1 11.74489514767160	
1 0.7384624094940389	
2 7.435595881368535	
2 1.704016034278843	
2 0.8204571426674918	
1 5.137451248761753	
1 3.653988234030431	
2 6.495922514683006	
2 2.407546171026337	

3S-AREP	
1.0000000000000000	
20.61434228311451	
43.26766325656665	
-26.09564060791052	
-1.767696976619511	
12.81879139695621	
1.724789989169324	
1.177798154185780	
0.0	
0.0	
0.0	
0.0	
0.0	
0.0	
0.0	

$U_i(r)$

3P-AREP	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	

2S1/2	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	
0.0000000000000000	

$U_{nc,l}(r)$

13 2	
1 6117.592663549806	
1 783.9977605773247	
1 205.4274692639501	
1 66.11279538566970	
1 3.775507750937060	
2 2.117535857537166	
2 2.338276864774692	
2 0.7630253652236829	
2 0.9345397669109543E-001	
2 6.592020250342957	
2 4.600761784919925	
2 3.063252871982663	
2 1.807398538859029	

3P-AREP	
0.4205880832476154	
-0.8288329737421520	
-0.6692270967733691	
-0.5753535881882215	
0.8202119815478000	
-1.062330176459113	
1.118051706876372	
0.4855751106136452E-003	
0.4240812697226808E-004	
0.0	
0.0	
0.0	
0.0	
0.0	
0.0	

$U_L(r)$

3P-ESOP	
0.4795680722317522	
1.060775982167485	
0.9407954603364033E-001	
0.2999003218434382E-001	
0.5711114762129910E-001	
0.7979155991688458E-001	
0.8489534538739463E-001	
0.1467293262304992E-003	
0.2770340191290965E-005	
0.0	
0.0	
0.0	
0.0	
0.0	
0.0	

$U_i^{SO}(r)$

2P1/2		2P3/2	
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		
0.0000000000000000	0.0000000000000000		

Схема МакМёрчи-Дэвидсона для вычисления интегралов 2 типа

Идея: одноцентровое разложение базисных функций ϕ_A и ϕ_B в точке C , где центрирован псевдопотенциал

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_A | \Delta U_I(r) P_I | \phi_B \rangle &= \int_0^\infty \sum_m \langle \phi_A | S_{lm} \rangle_\Omega \cdot \Delta U_I(r) \cdot \sum_{m'} \langle \phi_B | S_{lm'} \rangle_{\Omega'} r^2 dr = \\
 &= 16\pi^2 \sum_{a=0}^{n_A} \sum_{b=0}^{l_A} \sum_{c=0}^{m_A} \sum_{d=0}^{n_B} \sum_{e=0}^{l_B} \sum_{f=0}^{m_B} \begin{pmatrix} n_A \\ a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_A \\ b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_A \\ c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_B \\ d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_B \\ e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_B \\ f \end{pmatrix} \times \\
 &\times CA_x^{n_A-a} CA_y^{l_A-b} CA_z^{m_A-c} CB_x^{n_B-d} CB_y^{l_B-e} CB_z^{m_B-f} \times \\
 &\times \sum_{\lambda_1}^{\lambda_{1,\max}} \sum_{\lambda_2}^{\lambda_{2,\max}} \underbrace{T_{\lambda_1 \lambda_2}^{a+b+c+d+e+f}(\phi_A, \phi_B)}_{\text{радиальный интеграл 2 типа}} \times \sum_{m=-l}^{+l} \underbrace{\Omega_{\lambda_1 lm}^{abc}(\hat{k}_A) \Omega_{\lambda_2 lm}^{def}(\hat{k}_B)}_{\text{угловые интегралы 2 типа}}
 \end{aligned}$$

$$P_I = \sum_m |S_{lm}\rangle \langle S_{lm}|$$

$$\lambda_{1,\max} = l + a + b + c, \quad \lambda_{2,\max} = l + d + e + f$$

$$\hat{k}_A = \frac{CA}{|CA|}, \quad \hat{k}_B = \frac{CB}{|CB|}, \quad CA = C - A, \quad CB = C - B$$

Вычисление угловых интегралов 2 типа

- ▶ Угловые интегралы могут быть вычислены полностью аналитически:

$$\Omega_{\lambda lm}^{abc}(\hat{k}) = \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} S_{\lambda\mu}(\hat{k}) \sum_{rst}^{\lambda} \sum_{uvw}^l y_{rst}^{\lambda\mu} y_{uvw}^{lm} \int \hat{x}^{a+r+u} \hat{y}^{b+s+v} \hat{z}^{c+t+w} d\hat{r}$$

- ▶ Значение сферической гармоники $S_{\lambda\mu}$ в точке \hat{k} :

$$S_{\lambda\mu}(\hat{k}) = \sum_{rst}^{\lambda} y_{rst}^{\lambda\mu} \hat{k}_x^r \hat{k}_y^s \hat{k}_z^t$$

- ▶ Интегралы от одночленов:

$$\int \hat{x}^i \hat{y}^j \hat{z}^k d\hat{r} = \begin{cases} 4\pi \frac{(i-1)!! (j-1)!! (k-1)!!}{(i+j+k+1)!!} & \text{если } i, j, k \text{ четные числа} \\ 0 & \text{в остальных случаях} \end{cases}$$

Вычисление угловых интегралов 2 типа

Коэффициенты y_{rst}^{lm} вычисляются по формуле:

$$y_{rst}^{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \frac{1}{2^l l!}} \sum_{i=j}^{(l-|m|)/2} \binom{l}{i} \binom{i}{j} \frac{(-1)^i (2l-2i)!}{(l-|m|-2i)!} \times$$
$$\times \sum_{k=0}^j \binom{j}{k} \binom{|m|}{r-2k} (-1)^{(|m|-r+2k)/2} \times$$
$$\times \begin{cases} 1 & m > 0 \text{ и } |m| - r \text{ четное} \\ 1/\sqrt{2} & m = 0 \text{ и } r \text{ четное} \\ 1 & m < 0 \text{ и } |m| - r \text{ нечетное} \\ 0 & \text{в остальных случаях} \end{cases}$$

$$j = (r + s - |m|)/2$$

в `libgrpp` y_{rst}^{lm} вычисляются только один раз и хранятся в виде таблиц

Вычисление радиальных интегралов 2 типа

- ▶ Радиальный интеграл 2 типа:

$$T_{\lambda_1 \lambda_2}^N(\phi_A, \phi_B) = \int_0^{\infty} r^{N+2} \Delta U_l(r) F_A^{\lambda_1}(r) F_B^{\lambda_2}(r) dr$$

- ▶ Вспомогательные функции $F_A^\lambda(r)$ and $F_B^\lambda(r)$ позволяют работать со сжатыми базисными функциями напрямую:

$$F_A^\lambda(r) = \sum_i c_i N_i e^{-\alpha_i |\mathbf{CA}|^2 - k_{Ai} r^2} M_\lambda(k_{Ai} r)$$

$M_\lambda(x)$ – сферические модифицированные функции Бесселя

$$k_{Ai} = 2\alpha_{Ai} |\mathbf{CA}|$$

- ▶ Переходим к масштабированным функциям Бесселя $K_\lambda(x) = e^{-x} M_\lambda(x)$:

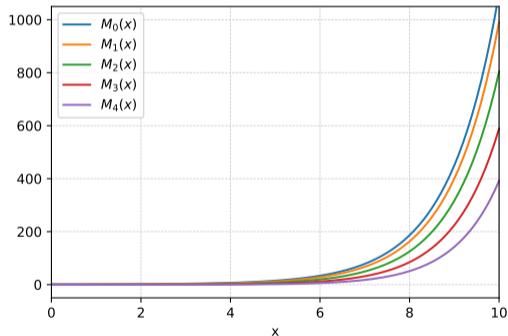
$$F_A^\lambda(r) = \sum_i c_i N_i \cdot e^{-\alpha_{Ai} |\mathbf{CA}|^2 - k_{Ai} r^2 + k_{Ai} r} K_\lambda(k_{Ai} r)$$

Вычисление радиальных интегралов 2 типа

Масштабированные сферические модифицированные функции Бесселя $K_\lambda(x)$

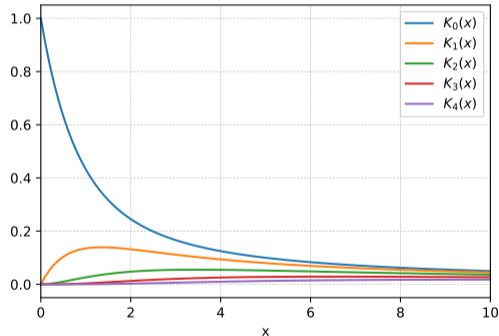
modified spherical Bessel function

$$M_n(x) = \sqrt{\pi/(2x)} I_{n+1/2}(x)$$



modified spherical scaled Bessel function

$$K_n(x) = e^{-x} M_n(x)$$



Вычисление радиальных интегралов 2 типа

Квадратурная формула Log3

Требуется вычислить интеграл

$$I = \int_0^{+\infty} f(r) r^2 dr \approx \sum_i^{n_r} w_i f(r_i)$$

Сетка из n_r узлов:

$$x_i = \frac{i}{n_r + 1}, \quad x_i \in (0, 1) \quad r_i = -\alpha \ln(1 - x_i^3), \quad r_i \in (0, +\infty) \quad w_i = \frac{3\alpha^3 x_i^2 \ln^2(1 - x_i^3)}{(1 - x_i^3)(n_r + 1)}$$

При расширении сетки до $n_r^{(2)} = n_r^{(1)} + 1$ узлов требуется пересчитывать веса и значения $f(r)$ только в каждой второй точке:

$$I^{(2)} \approx \frac{I^{(1)}}{2} + \sum_{i=1,3,5,\dots}^{n_r^{(2)}} w_i f(r_i)$$

Интеграл может быть вычислен с любой наперед заданной точностью!

Вычисление радиальных интегралов 2 типа

Блок-схема алгоритма интегрирования

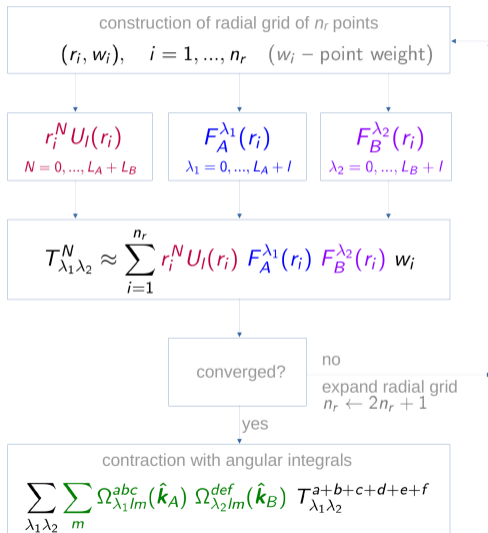


Схема МакМёрчи-Дэвидсона для вычисления интегралов 3 типа (спин-орбита)

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_A | U_i^{SO}(r) P_i \ell P_i | \phi_B \rangle &= i^{-1} \int \phi_A(\mathbf{r}) U_i^{SO}(r_c) \left(\sum_m |S_{lm}\rangle \langle S_{lm}| \right) \ell \left(\sum_m |S_{lm}\rangle \langle S_{lm}| \right) \phi_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_c = \\
 &= 16\pi^2 \sum_{a=0}^{n_A} \sum_{b=0}^{l_A} \sum_{c=0}^{m_A} \sum_{d=0}^{n_B} \sum_{e=0}^{l_B} \sum_{f=0}^{m_B} \binom{n_A}{a} \binom{l_A}{b} \binom{m_A}{c} \binom{n_B}{d} \binom{l_B}{e} \binom{m_B}{f} \times \\
 &\times CA_x^{n_A-a} CA_y^{l_A-b} CA_z^{m_A-c} CB_x^{n_B-d} CB_y^{l_B-e} CB_z^{m_B-f} \times \\
 &\times \sum_{\lambda=0}^{\lambda_{1,\max}} \sum_{\bar{\lambda}=0}^{\lambda_{2,\max}} T_{\lambda\bar{\lambda}}^{a+b+c+d+e+f}(\phi_A, \phi_B) \times \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{m'=-l}^{+l} \Omega_{\lambda lm}^{abc}(\hat{k}) \Omega_{\bar{\lambda} l m}^{def}(\hat{k}) \langle S_{lm} | \ell | S_{lm'} \rangle
 \end{aligned}$$

- ▶ радиальные интегралы 2 типа
- ▶ угловые интегралы 2 типа
- ▶ интегралы от оператора углового момента ℓ в базисе действительных сфер-х гармоник S_{lm}

Пользовательский интерфейс библиотеки libgrpp

Пользовательский интерфейс библиотеки libgrpp

Структуры данных: псевдопотенциалы

$$U_{ij}(r) = \sum_k d_k r^{n_k-2} e^{-\zeta_k r^2}$$

```
1 typedef struct {
2     int L;
3     int J;
4     int num_primitives;
5     int *powers;
6     double *coeffs;
7     double *alpha;
8 } libgrpp_potential_t;
```

```
1 // constructor
2 libgrpp_potential_t *libgrpp_new_potential(
3     int L, int J, int num_primitives, int *powers, double *coeffs, double *alpha
4 );
5
6 // destructor
7 void libgrpp_delete_potential(libgrpp_potential_t *potential);
```

Пользовательский интерфейс библиотеки libgrpp

Структуры данных: полный релятивистский псевдопотенциал GRPP

```
1 typedef struct {
2     int n_arep;
3     int n_esop;
4     int n_oc_shells;
5     libgrpp_potential_t *U_L;           // local potential
6     libgrpp_potential_t **U_arep;     // semi-local scalar-relativistic potential
7     libgrpp_potential_t **U_esop;     // semi-local effective spin-orbit potential
8     libgrpp_potential_t **U_oc;       // outercore potentials
9     libgrpp_shell_t **oc_shells;      // outercore pseudospinors
10 } libgrpp_grpp_t;
```

```
1 // constructor
2 libgrpp_grpp_t *libgrpp_new_grpp();
3
4 // destructor
5 void libgrpp_delete_grpp(libgrpp_grpp_t *);
6
7 void libgrpp_grpp_set_local_potential(libgrpp_grpp_t *grpp, libgrpp_potential_t *pot);
8 void libgrpp_grpp_add_averaged_potential(libgrpp_grpp_t *grpp, libgrpp_potential_t *pot);
9 void libgrpp_grpp_add_spin_orbit_potential(libgrpp_grpp_t *grpp, libgrpp_potential_t *pot);
10 void libgrpp_grpp_add_outercore_potential(
11     libgrpp_grpp_t *grpp, libgrpp_potential_t *pot, libgrpp_shell_t *oc_shell
12 );
```


Пользовательский интерфейс библиотеки libgrpp

Структуры данных: базисные функции (оболочки)

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \sum_i c_i N_i x_{AY}^n x_{AZ}^m e^{-\alpha_i |\mathbf{r}-\mathbf{A}|^2}$$

```
1 typedef struct {
2     int L;
3     int cart_size;
4     int *cart_list;
5     int num_primitives;
6     double *coeffs;
7     double *alpha;
8     double origin[3];
9 } libgrpp_shell_t;
```

```
1 // constructor
2 libgrpp_shell_t *libgrpp_new_shell(
3     double *origin, int L, int num_primitives, double *coeffs, double *alpha
4 );
5
6 // destructor
7 void libgrpp_delete_shell(libgrpp_shell_t *shell);
```

Пример: *d*-оболочка

cart_size = 6

cart_list = [2, 0, 0, 1, 1, 0, 1, 0, 1, 0, 2, 0, 0, 1, 1, 0, 0, 2]

d_{xx} d_{xy} d_{xz} d_{yy} d_{yz} d_{zz}

Пользовательский интерфейс библиотеки libgrpp

Радиально-локальные интегралы $\langle \phi_A | U(r) | \phi_B \rangle$

C:

```
1 void libgrpp_type1_integrals(  
2     libgrpp_shell_t *shell_A, libgrpp_shell_t *shell_B,  
3     double *rpp_origin, libgrpp_potential_t *potential,  
4     double *matrix  
5 );
```

Пример: матрица интегралов между d - и f -оболочками:

	f_{xxx}	f_{xxy}	f_{xxz}	f_{xyy}	f_{xyz}	f_{xzz}	f_{yyy}	f_{yyz}	f_{yzz}	f_{zzz}
d_{xx}	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
d_{xy}	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]	[20]
d_{xz}	[21]	[22]	[23]	[24]	[25]	[26]	[27]	[28]	[29]	[30]
d_{yy}	[31]	[32]	[33]	[34]	[35]	[36]	[37]	[38]	[39]	[40]
d_{yz}	[41]	[42]	[43]	[44]	[45]	[46]	[47]	[48]	[49]	[50]
d_{zz}	[51]	[52]	[53]	[54]	[55]	[56]	[57]	[58]	[59]	[60]

Пользовательский интерфейс библиотеки libgrpp

Радиально-локальные интегралы $\langle \phi_A | U(r) | \phi_B \rangle$

Fortran 90:

```
1  subroutine libgrpp_type1_integrals(                                &
2      origin_A, L_A, num_primitives_A, coeffs_A, alpha_A,      &
3      origin_B, L_B, num_primitives_B, coeffs_B, alpha_B,      &
4      rpp_origin, rpp_nprim, rpp_pow, rpp_coef, rpp_alpha,      &
5      matrix                                                    &
6  )
7
8  ! shell centered on A
9  integer(4) :: L_A, num_primitives_A
10 real(8)    :: origin_A(*), coeffs_A(*), alpha_A(*)
11
12 ! shell centered on B
13 integer(4) :: L_B, num_primitives_B
14 real(8)    :: origin_B(*), coeffs_B(*), alpha_B(*)
15
16 ! pseudopotential expansion
17 integer(4) :: rpp_nprim, rpp_pow(*)
18 real(8)    :: rpp_origin(*), rpp_coef(*), rpp_alpha(*)
19
20 ! output
21 real(8)    :: matrix(*)
```

Пользовательский интерфейс библиотеки libgrpp

Полулокальные интегралы $\langle \phi_A | \Delta U_I(r) P_I | \phi_B \rangle$

C:

```
1 void libgrpp_type2_integrals(  
2     libgrpp_shell_t *shell_A, libgrpp_shell_t *shell_B,  
3     double *rpp_origin, libgrpp_potential_t *potential,  
4     double *matrix  
5 );
```

Fortran 90:

```
1 subroutine libgrpp_type2_integrals(                                &  
2     origin_A, L_A, num_primitives_A, coeffs_A, alpha_A, &  
3     origin_B, L_B, num_primitives_B, coeffs_B, alpha_B, &  
4     rpp_origin, rpp_L, rpp_num_primitives,                    &  
5     rpp_powers, rpp_coeffs, rpp_alpha,                        &  
6     matrix                                                    &  
7 )
```

Пользовательский интерфейс библиотеки libgrpp

Полулокальные интегралы от эффективного оператора SO: $\langle \phi_A | U_i^{SO}(r) P_i \ell P_i | \phi_B \rangle$

C:

```
1 void libgrpp_spin_orbit_integrals(  
2     libgrpp_shell_t *shell_A, libgrpp_shell_t *shell_B,  
3     double *rpp_origin, libgrpp_potential_t *potential,  
4     double *so_x_matrix, double *so_y_matrix, double *so_z_matrix  
5 );
```

Fortran 90:

```
1 subroutine libgrpp_spin_orbit_integrals(           &  
2     origin_A, L_A, num_primitives_A, coeffs_A, alpha_A, &  
3     origin_B, L_B, num_primitives_B, coeffs_B, alpha_B, &  
4     rpp_origin, rpp_ang_momentum, rpp_num_primitives, &  
5     rpp_powers, rpp_coeffs, rpp_alpha,           &  
6     so_x_matrix, so_y_matrix, so_z_matrix       &  
7 )
```

Пользовательский интерфейс библиотеки libgrpp

Интегралы с проекторами на внешнеостовные оболочки: $\langle \phi_A | \hat{U}_{ncI}^{AREP} P_I | \phi_B \rangle$ и $\langle \phi_A | \hat{U}_{ncI}^{SO} P_I e^{P_I} | \phi_B \rangle$

C:

```
1 void libgrpp_outercore_potential_integrals(  
2     libgrpp_shell_t *shell_A, libgrpp_shell_t *shell_B,  
3     double *rpp_origin, int num_oc_shells,  
4     libgrpp_potential_t **oc_potentials, libgrpp_shell_t **oc_shells,  
5     double *arep, double *so_x, double *so_y, double *so_z  
6 );
```

Fortran 90:

```
1 subroutine libgrecp_outercore_potential_integrals(           &  
2     origin_A, L_A, num_primitives_A, coeffs_A, alpha_A,     &  
3     origin_B, L_B, num_primitives_B, coeffs_B, alpha_B,     &  
4     ecp_origin, num_oc_shells, oc_shells_L, oc_shells_J,    &  
5     ecp_num_primitives, ecp_powers, ecp_coeffs, ecp_alpha,  &  
6     oc_shells_num_primitives, oc_shells_coeffs, oc_shells_alpha, &  
7     arep_matrix, so_x_matrix, so_y_matrix, so_z_matrix      &  
8 )
```

$$\hat{V}_{ncIj} = (U_{ncIj} - U_{Ij})\tilde{P}_{ncIj} + \tilde{P}_{ncIj}(U_{ncIj} - U_{Ij}) - \sum_{n'_c} \tilde{P}_{ncIj} \left[\frac{U_{ncIj} + U_{n'_cIj}}{2} - U_{Ij} \right] \tilde{P}_{n'_cIj}$$

Пользовательский интерфейс библиотеки libgrpp

Интегралы от полного оператора GRPP (только C): $\langle \phi_A | \hat{U}^{GRPP} | \phi_B \rangle$

C:

```
1 void libgrpp_full_grpp_integrals(  
2     libgrpp_shell_t *shell_A, libgrpp_shell_t *shell_B,  
3     libgrpp_grpp_t *grpp_operator, double *grpp_origin,  
4     double *arep_matrix, double *so_x_matrix, double *so_y_matrix, double *so_z_matrix  
5 );
```

Пользовательский интерфейс библиотеки libgrpp

Первые производные интегралов от полного GRPP по координатам ядер (только C)

$$\frac{d}{dR} \langle \phi_A | \hat{U}^{GRPP} | \phi_B \rangle$$

C:

```
1 void libgrpp_full_grpp_integrals_gradient(  
2     libgrpp_shell_t *shell_A, libgrpp_shell_t *shell_B,  
3     libgrpp_grpp_t *grpp_operator, double *grpp_origin,  
4     double *point_3d, // derivative wrt this point  
5     double **grad_arep, double **grad_so_x, double **grad_so_y, double **grad_so_z  
6 );
```