

# libgrecp

библиотека подпрограмм для вычисления интегралов  
от оператора обобщенного релятивистского псевдопотенциала  
на гауссовых функциях

А. В. Олейниченко

А. В. Зайцевский

*oleynichenko\_av@pnpi.nrcki.ru*

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

23 декабря 2021 г.

# Литература: GRECP

generalized relativistic effective core potential

- ▶ 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
- ▶ <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/recp>  
библиотека псевдопотенциалов

## 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
- ▶ R. A. Shaw, J. G. Hill, *JCP* 147, 074108 (2017)  
Prescreening and efficiency in the evaluation of integrals over *ab initio* effective core potentials
- ▶ R. A. Shaw, J. G. Hill, *J. Open Source Softw.*, 6(60), 3039 (2021)  
libecpint: A C++ library for the efficient evaluation of integrals over effective core potentials

# Пример: атом урана

Рассмотрим 64е-псевдопотенциал малого остова для атома U:

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

Энергии перехода, $\text{см}^{-1}$ $5f^3 6d^1 7s^2 \rightarrow$	DFB	Абсолютные погрешности, $\text{см}^{-1}$		
		no Breit	GRECP	Val. RECP
$5f^3 7s^2 7p^1$	7516	-93	-1	-6
$5f^3 6d^2 7s^1$	13124	78	2	1
$5f^3 6d^1 7s^1 7p^1$	17200	14	1	-9
$5f^2 6d^2 7s^2$	4640	-779	53	551
$5f^2 6d^2 7s^1 7p^1$	23856	-764	54	543
$5f^4 7s^2$	15780	627	-45	-404
$5f^4 6d^1 7s^1$	30790	670	-42	-386
$5f^1 6d^3 7s^2$	31450	-1673	112	1231
$5f^1 6d^4 7s^1$	38781	-1550	115	1209

## Некоторые существующие реализации

		scalar	spin-orbit	outercore	open source	written in
ARGOS	1981	+	+	-	+	Fortran
MOLGEP	1991	+	+	+	-	Fortran
Turbomole	2005	+	+	-	-	Fortran
libECP	2015	+	-	-	+	C
libecpint	2021	+	-	-	+	C++
<b>libgrecp</b>	<b>2021</b>	+	+	+	+	<b>C</b>

- ▶ libgrecp написана с нуля на языке C99
- ▶ тестирование: DIRAC, MOLGEP
- ▶ ориентирована на использование с методами связанных кластеров
- ▶ нет ограничений на максимальный угловой момент ECP и базиса

# Обобщенный релятивистский псевдопотенциал (GRECP)

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

- ▶  $P_l = \sum_m |lm\rangle \langle lm|$
- ▶  $P_{lj} = \sum_m |ljm\rangle \langle lj m|$
- ▶  $\tilde{P}_{n_c lj} = \sum_m |n_c lj m\rangle \langle n_c lj m|$   
→ проекторы на внешнеостовные *псевдоспиноры* («невыброшенные»)  
→ зависят от  $r$

# Обобщенный релятивистский псевдопотенциал (GRECP)

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

$$+ \sum_{n_c} \sum_{l=0}^{L-1} \hat{U}_{n_c l}^{AREP} P_l + \sum_{n_c} \sum_{l=1}^L \frac{2}{2l+1} \hat{U}_{n_c l}^{SO} P_l \boldsymbol{\ell} s$$

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

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

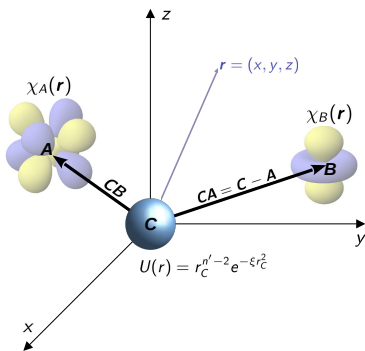
$$\hat{V}_{n_c l j} = (U_{n_c l j} - U_{l j}) \tilde{P}_{n_c l j} + \tilde{P}_{n_c l j} (U_{n_c l j} - U_{l j}) - \sum_{n'_c} \tilde{P}_{n_c l j} \left[ \frac{U_{n_c l j} + U_{n'_c l j}}{2} - U_{l j} \right] \tilde{P}_{n'_c l j}$$





## Полулокальная часть. Постановка задачи

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



$$\chi_A(\mathbf{r}) = N_A x_A^{n_A} y_A^{l_A} z_A^{m_A} e^{-\alpha_A |\mathbf{r}-\mathbf{A}|^2}$$

$$\chi_B(\mathbf{r}) = N_B x_B^{n_B} y_B^{l_B} z_B^{m_B} e^{-\alpha_B |\mathbf{r}-\mathbf{B}|^2}$$

$$x_A = x - A_x$$

Задача сводится к вычислению матричных элементов трех типов:

- ▶  $\langle \chi_A | U(r_C) | \chi_B \rangle$
- ▶  $\langle \chi_A | U(r_C) P_l | \chi_B \rangle$
- ▶  $\langle \chi_A | U(r_C) P_l \hat{\epsilon} P_l | \chi_B \rangle$

# Схема МакМёрчи-Дэвидсона

На примере интегралов 1 типа  $\langle \chi_A | U(r) | \chi_B \rangle$

$$U_{AB} = \int \chi_A(\mathbf{r}) r_C^{n'-2} e^{-\xi r_C^2} \chi_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Идея: выполним перераспределение функций  $\chi_A$  и  $\chi_B$  на центре  $\mathbf{C}$ :

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r}_C + \mathbf{CA}$$

$$e^{-\alpha_A r_A^2} = e^{-\alpha_A r_C^2} e^{-2\alpha_A \mathbf{r}_C \cdot \mathbf{CA}} e^{-\alpha_A |\mathbf{CA}|^2}$$

(аналогично для  $\chi_B$ ). Подставляем в интеграл:

$$U_{AB} = \frac{D_{ABC}}{4\pi} \int x_A^{n_A} y_A^{l_A} z_A^{m_A} x_B^{n_B} y_B^{l_B} z_B^{m_B} r_C^{n'-2} e^{-\alpha r_C^2} e^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_C} d\mathbf{r}_C$$

$$\alpha = \alpha_A + \alpha_B + \xi$$

$$\mathbf{k} = -2(\alpha_A \mathbf{CA} + \alpha_B \mathbf{CB})$$

$$D_{ABC} = N_A N_B e^{-\alpha_A |\mathbf{CA}|^2 - \alpha_B |\mathbf{CB}|^2}$$

# Схема МакМёрчи-Дэвидсона

На примере интегралов 1 типа  $\langle \chi_A | U(r) | \chi_B \rangle$

$$U_{AB} = \frac{D_{ABC}}{4\pi} \int x_A^{n_A} y_A^{l_A} z_A^{m_A} x_B^{n_B} y_B^{l_B} z_B^{m_B} r_C^{n'-2} e^{-\alpha r_C^2} e^{k \cdot r_C} dr_C$$

Подставим тождества  $x_A = x_C + CA_x$  и используем формулу бинома:

$$\begin{aligned} U_{AB} = & \frac{D_{ABC}}{4\pi} \sum_{a=0}^{n_A} \sum_{b=0}^{l_A} \sum_{c=0}^{m_A} \sum_{d=0}^{n_B} \sum_{e=0}^{l_B} \sum_{f=0}^{m_B} \binom{n_A}{a} \binom{l_A}{b} \binom{m_A}{c} \binom{n_B}{d} \binom{l_B}{e} \binom{m_B}{f} \times \\ & \times CA_x^{n_A-a} CA_y^{l_A-b} CA_z^{m_A-c} CB_x^{n_B-d} CB_y^{l_B-e} CB_z^{m_B-f} \times \\ & \times \int x_C^{a+d} y_C^{b+e} z_C^{c+f} r_C^{n'-2} e^{-\alpha r_C^2} e^{k \cdot r_C} dr_C \end{aligned}$$

# Схема МакМёрчи-Дэвидсона

На примере интегралов 1 типа  $\langle \chi_A | U(r) | \chi_B \rangle$

$$\int x_C^{a+d} y_C^{b+e} z_C^{c+f} r_C^{n'-2} e^{-\alpha r_C^2} e^{k \cdot r_C} dr_C$$

Используем формулу для разложения плоской волны:

$$e^{krc} = 4\pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} M_{\lambda}(krc) S_{\lambda\mu}(\hat{k}) S_{\lambda\mu}(\hat{r}_C)$$

$M_{\lambda}(x)$  – модифицированные функции Бесселя первого рода

$S_{\lambda\mu}$  – действительные сферические гармоники

$\hat{k} = k/|k|$ ,  $\hat{r}_C = r_C/|r_C|$  – угловые переменные для векторов  $k$  и  $r_C$ , соответственно

Используем формулы  $x_C = r_C \hat{x}_C$  (+ аналогичные для других компонент):

$$4\pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} \underbrace{\int r_C^{a+b+c+d+e+f+n'} e^{-\alpha r_C^2} M_{\lambda}(krc) dr_C}_{=Q_{\lambda}^N - \text{радиальный интеграл}} \underbrace{\int \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} \hat{x}_C^{a+b} \hat{y}_C^{b+e} \hat{z}_C^{c+f} S_{\lambda\mu}(\hat{k}) S_{\lambda\mu}(\hat{r}_C) d\hat{r}_C}_{= \Omega_{\lambda}^{a+d, b+e, c+f} - \text{угловой интеграл}}$$

# Схема МакМёрчи-Дэвидсона

На примере интегралов 1 типа  $\langle \chi_A | U(r) | \chi_B \rangle$

$$U_{AB} = D_{ABC} \sum_{a=0}^{n_A} \sum_{b=0}^{l_A} \sum_{c=0}^{m_A} \sum_{d=0}^{n_B} \sum_{e=0}^{l_B} \sum_{f=0}^{m_B} \binom{n_A}{a} \binom{l_A}{b} \binom{m_A}{c} \binom{n_B}{d} \binom{l_B}{e} \binom{m_B}{f} \times \\ \times CA_x^{n_A-a} CA_y^{l_A-b} CA_z^{m_A-c} CB_x^{n_B-d} CB_y^{l_B-e} CB_z^{m_B-f} \times \\ \times \sum_{\lambda=0}^{\infty} Q_{\lambda}^{a+b+c+d+e+f+n'}(k, \alpha) \Omega_{\lambda}^{a+d, b+e, c+f}(\hat{k})$$

Радиальные интегралы 1 типа:

$$Q_{\lambda}^N(k, \alpha) = \int_0^{+\infty} r^N e^{-\alpha r^2} M_{\lambda}(kr) dr$$

$$k = -2(\alpha_A CA + \alpha_B CB)$$

$$\alpha = \alpha_A + \alpha_B + \xi$$

Угловые интегралы 1 типа:

$$\Omega_{\lambda}^{JK}(\hat{k}) = \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} S_{\lambda\mu}(\hat{k}) \int \hat{x}^I \hat{y}^J \hat{z}^K S_{\lambda\mu}(\hat{r}) d\hat{r}$$

# Схема МакМёрчи-Дэвидсона

Интегралы 2 типа  $\langle \chi_A | U(r) P_l | \chi_B \rangle$

$$\begin{aligned}
 U_{AB}^l &= \int \chi_A(\mathbf{r}) r_C^{n'-2} e^{-\xi r_C^2} \sum_m |S_{lm}\rangle \langle S_{lm}| \chi_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_C = \\
 &= 4\pi D_{ABC} \sum_{a=0}^{n_A} \sum_{b=0}^{l_A} \sum_{c=0}^{m_A} \sum_{d=0}^{n_B} \sum_{e=0}^{l_B} \sum_{f=0}^{m_B} \binom{n_A}{a} \binom{l_A}{b} \binom{m_A}{c} \binom{n_B}{d} \binom{l_B}{e} \binom{m_B}{f} \times \\
 &\quad \times C A_x^{n_A-a} C A_y^{l_A-b} C A_z^{m_A-c} C B_x^{n_B-d} C B_y^{l_B-e} C B_z^{m_B-f} \times \\
 &\quad \times \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\bar{\lambda}=0}^{\infty} Q_{\lambda\bar{\lambda}}^{a+b+c+d+e+f+n'}(k_A, k_B, \alpha) \sum_{m=-l}^{+l} \Omega_{\lambda lm}^{abc}(\hat{k}) \Omega_{\bar{\lambda} lm}^{def}(\hat{k})
 \end{aligned}$$

Радиальные интегралы 2 типа:

$$Q_{\lambda\bar{\lambda}}^N(k_A, k_B, \alpha) = \int_0^{+\infty} r^N e^{-\alpha r^2} M_{\lambda}(k_A r) M_{\bar{\lambda}}(k_B r) dr$$

Угловые интегралы 2 типа:

$$\Omega_{\lambda lm}^{abc}(\hat{k}) = \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} S_{\lambda\mu}(\hat{k}) \int \hat{x}^a \hat{y}^b \hat{z}^c S_{\lambda\mu}(\hat{r}) S_{lm}(\hat{r}) d\hat{r}$$

# Схема МакМёрчи-Дэвидсона

Интегралы 3 типа (спин-орбита):  $\langle \chi_A | U(r) P_I \not{e} P_I | \chi_B \rangle$

$$\begin{aligned} SO'_{AB} &= i^{-1} \int \chi_A(\mathbf{r}) r_C^{n'-2} e^{-\xi r_C^2} \left( \sum_m |S_{lm}\rangle \langle S_{lm}| \right) \not{e} \left( \sum_m |S_{lm}\rangle \langle S_{lm}| \right) \chi_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_C = \\ &= 4\pi D_{ABC} \sum_{a=0}^{n_A} \sum_{b=0}^{l_A} \sum_{c=0}^{m_A} \sum_{d=0}^{n_B} \sum_{e=0}^{l_B} \sum_{f=0}^{m_B} \begin{pmatrix} n_A \\ a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_A \\ b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_A \\ c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_B \\ d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_B \\ e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_B \\ f \end{pmatrix} \times \\ &\quad \times CA_x^{n_A-a} CA_y^{l_A-b} CA_z^{m_A-c} CB_x^{n_B-d} CB_y^{l_B-e} CB_z^{m_B-f} \times \\ &\times \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\bar{\lambda}=0}^{\infty} Q_{\lambda\bar{\lambda}}^{a+b+c+d+e+f+n'}(k_A, k_B, \alpha) \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{m'=-l}^{+l} \Omega_{\lambda lm}^{abc}(\hat{k}) \Omega_{\bar{\lambda} lm}^{def}(\hat{k}) \langle S_{lm} | \not{e} | S_{lm'} \rangle \end{aligned}$$

- ▶ радиальные интегралы 2 типа
- ▶ угловые интегралы 2 типа
- ▶ интегралы от оператора углового момента  $\not{e}$  в базисе  $S_{lm}$

# Вычисление угловых интегралов

Интегралы 1 типа:

$$\Omega_{\lambda}^{IJK}(\hat{k}) = \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} S_{\lambda\mu}(\hat{k}) \sum_{rst}^{\lambda} y_{rst}^{\lambda\mu} \int \hat{x}^{I+r} \hat{y}^{J+s} \hat{z}^{K+t} d\hat{r}$$

Интегралы 2 типа:

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

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

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 libgrecp  $y_{rst}^{lm}$  вычисляются только один раз и хранятся в виде таблиц

# Вычисление радиальных интегралов

Радиальные интегралы 1 типа:

$$Q_{\lambda}^N(k, \alpha) = \int_0^{+\infty} r^N e^{-\alpha r^2} M_{\lambda}(kr) dr$$

Радиальные интегралы 2 типа:

$$Q_{\lambda\bar{\lambda}}^N(k_A, k_B, \alpha) = \int_0^{+\infty} r^N e^{-\alpha r^2} M_{\lambda}(k_A r) M_{\bar{\lambda}}(k_B r) dr$$

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

$$\alpha = \alpha_A + \alpha_B + \xi$$

$$k_A = 2\alpha_A |\mathbf{CA}|$$

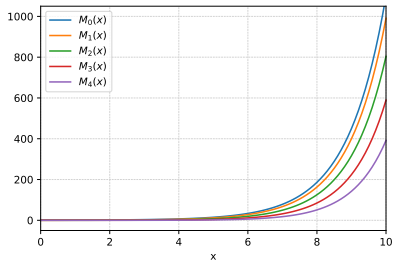
$$k_B = 2\alpha_B |\mathbf{CB}|$$

$$k = 2|\alpha_A \mathbf{CA} - \alpha_B \mathbf{CB}|$$

# Вычисление радиальных интегралов

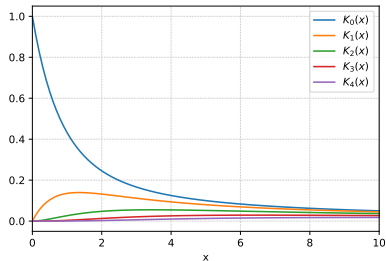
modified spherical Bessel function

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



modified spherical scaled Bessel function

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

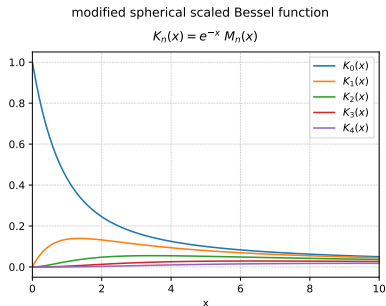
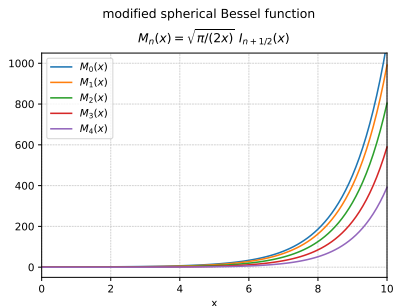


$$Q_\lambda^N(k, r) = \int_0^{+\infty} r^N e^{-\alpha r^2} M_\lambda(kr) dr$$

$$Q_\lambda^N(k, r) = \int_0^{+\infty} r^N e^{-\alpha r^2} \underbrace{e^{kr} e^{-kr} M_\lambda(kr)}_{K_\lambda(kr)} dr$$

$$e^{-\alpha_A|CA|^2} e^{-\alpha_B|CB|^2} Q_\lambda^N(k, r) = \int_0^{+\infty} r^N \underbrace{e^{-\alpha_A|CA|^2 - \alpha_B|CB|^2 - \alpha r^2 + kr}}_{\rightarrow 0} \underbrace{K_\lambda(kr)}_{\rightarrow 0} dr$$

# Вычисление радиальных интегралов



Аналогично для радиальных интегралов 2 типа:

$$Q_{\lambda\bar{\lambda}}^N(k_A, k_B, r) = \int_0^{+\infty} r^N e^{-\alpha r^2} M_\lambda(k_A r) M_{\bar{\lambda}}(k_B r) dr$$

$$Q_{\lambda\bar{\lambda}}^N(k_A, k_B, r) = \int_0^{+\infty} r^N e^{-\alpha r^2} e^{k_A r} K_\lambda(k_A r) e^{k_B r} K_{\bar{\lambda}}(k_B r) dr$$

$$\int_0^{+\infty} r^N e^{-\alpha_A |CA|^2 - \alpha_A r^2 + k_A r} e^{-\alpha_B |CB|^2 - \alpha_B r^2 + k_B r} K_\lambda(k_A r) K_{\bar{\lambda}}(k_B r) dr$$

# Квадратурная формула Log3

Требуется вычислить интеграл

$$I = \int_0^{+\infty} f(r) r^2 dr$$

Сетка из  $n_r$  узлов:

$$x_i = \frac{i}{n_r + 1}, \quad x_i \in (0, 1)$$

$$r_i = -\alpha \ln(1 - x_i^3), \quad r_i \in (0, +\infty)$$

$$w_i = \frac{3\alpha^3 x_i^2 \ln^2(1 - x_i^3)}{(1 - x_i^3)(n_r + 1)}$$

$$I \approx \sum_i^{n_r} w_i f(r_i)$$

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!**

## Сжатые ЕСР и базисные функции

В реальных расчетах используются разложения операторов  $U(r)$ :

$$U(r) = \sum_i d_i r^{n_i-2} e^{-\xi_i r^2}$$

Сжатые гауссовы функции:

$$\chi_A(\mathbf{r}) = \sum_i c_i N_i x_A^n y_A^l z_A^m e^{-\alpha_i |\mathbf{r}-\mathbf{A}|^2} \quad L_A = n + l + m$$

Переписываем радиальные интегралы для сжатых  $U(r)$  и  $\chi_A(\mathbf{r})$ :

$$Q_{\lambda\bar{\lambda}}^N \rightarrow T_{\lambda\bar{\lambda}}^{N'} = \int_0^{+\infty} r^{N'+2} U(r) F_A^\lambda(r) F_B^{\bar{\lambda}}(r) dr$$

$$N' = 0, \dots, L_A + L_B$$

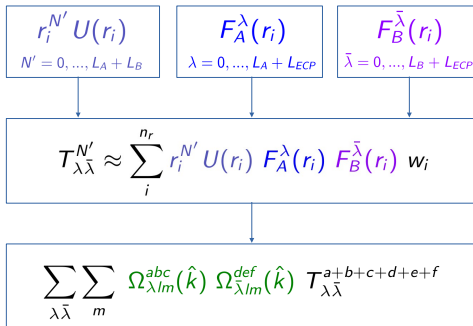
$$F_A^\lambda(r) = \sum_i c_i N_i e^{-\alpha_A |\mathbf{CA}|^2 - k_{A,i} r^2} M_\lambda(k_{A,i} r)$$

- ▶ угловые интегралы одинаковы для всех гауссовых примитивов!
- ▶ в случае интегралов первого типа  $Q_{\lambda\bar{\lambda}}^N$  не дает преимуществ

# Сжатые ЕСР и базисные функции

Алгоритм вычисления радиальных интегралов

$$T_{\lambda\bar{\lambda}}^{N'} = \int_0^{+\infty} r^{N'} U(r) F_A^\lambda(r) F_B^{\bar{\lambda}}(r) r^2 dr$$



# Интегралы с проекторами на псевдоспиноры (GRECP)

Требуется вычислить интегралы:

$$\langle \chi_A | \hat{U}_{ncI}^{AREP} P_I | \chi_B \rangle \quad \langle \chi_A | \hat{U}_{ncI}^{SO} P_I \ell P_I | \chi_B \rangle$$

После подстановки выражений

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

задача сводится к вычислению интегралов:

$$\langle \chi_A | \hat{V}_{ncIj} P_I | \chi_B \rangle \quad \langle \chi_A | \hat{V}_{ncIj} P_I \ell P_I | \chi_B \rangle$$

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



# Интегралы с проекторами на псевдоспиноры (GRECP)

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

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

$$1. \langle \chi_A | [U_{n_c l j} - U_{l j}] \tilde{P}_{n_c l j} P_l | \chi_B \rangle = \sum_m \underbrace{\langle \chi_A | [U_{n_c l j} - U_{l j}] P_l | n_c l j m \rangle \langle n_c l j m | \chi_B \rangle}_{\text{интеграл 2 типа}}$$

$$2. \langle \chi_A | \tilde{P}_{n_c l j} [U_{n_c l j} - U_{l j}] P_l | \chi_B \rangle = \sum_m \underbrace{\langle \chi_A | n_c l j m \rangle \langle n_c l j m | [U_{n_c l j} - U_{l j}] P_l | \chi_B \rangle}_{\text{интеграл 2 типа}}$$

$$3. \langle \chi_A | \tilde{P}_{n_c l j} \left[ \frac{U_{n_c l j} + U_{n'_c l j}}{2} - U_{l j} \right] \tilde{P}_{n'_c l j} P_l | \chi_B \rangle =$$
$$= \sum_m \underbrace{\langle \chi_A | n_c l j m \rangle \langle n_c l j m | \left[ \frac{U_{n_c l j} + U_{n'_c l j}}{2} - U_{l j} \right] | n'_c l j m \rangle \langle n'_c l j m | \chi_B \rangle}_{\text{радиальный интеграл} \rightarrow \text{квадратура}}$$

# Интегралы с проекторами на псевдоспиноры (GRECP)

Эффективное спин-орбитальное взаимодействие  $\langle \chi_A | \hat{V}_{n_c l j} P_l \ell P_l | \chi_B \rangle$

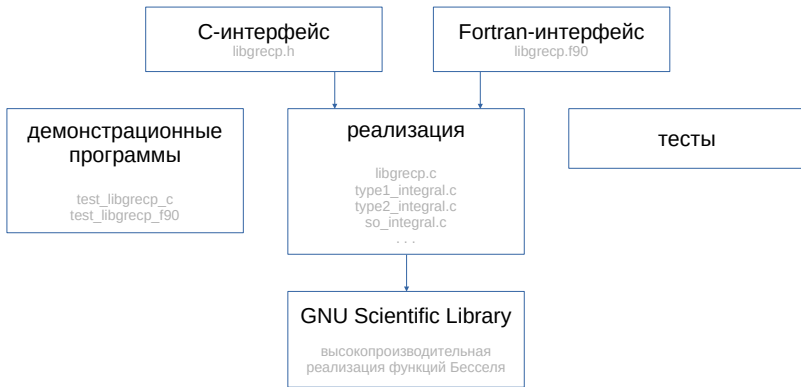
$$\begin{aligned} 4. \langle \chi_A | [U_{n_c l j} - U_{l j}] \tilde{P}_{n_c l j} P_l | \chi_B \rangle &= \\ &= \sum_m \underbrace{\langle \chi_A | [U_{n_c l j} - U_{l j}] P_l | n_c l j m \rangle}_{\text{интеграл 2 типа}} \sum_{m'} \langle S_{l m} | \ell | S_{l m'} \rangle \langle n_c l j m' | \chi_B \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 5. \langle \chi_A | \tilde{P}_{n_c l j} [U_{n_c l j} - U_{l j}] P_l | \chi_B \rangle &= \sum_m \langle \chi_A | n_c l j m \rangle \underbrace{\langle n_c l j m | [U_{n_c l j} - U_{l j}] P_l \ell P_l | \chi_B \rangle}_{\text{интеграл 3 типа (SO)}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 6. \langle \chi_A | \tilde{P}_{n_c l j} \left[ \frac{U_{n_c l j} + U_{n'_c l j}}{2} - U_{l j} \right] \tilde{P}_{n'_c l j} P_l | \chi_B \rangle &= \\ &= \sum_m \langle \chi_A | n_c l j m \rangle \underbrace{\langle n_c l j m | \left[ \frac{U_{n_c l j} + U_{n'_c l j}}{2} - U_{l j} \right] | n'_c l j m \rangle}_{\text{радиальный интеграл} \rightarrow \text{квадратура}} \sum_{m'} \langle S_{l m} | \ell | S_{l m'} \rangle \langle n'_c l j m' | \chi_B \rangle \end{aligned}$$

# Библиотека libgrecp

## Общая структура



# Библиотека libgresp

## Структуры данных: псевдопотенциалы

$$U_{ij}(r) = \sum_i d_i r^{n_i-2} e^{-\xi_i r^2}$$

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

```
1 // constructor
2 libgresp_evp_t *libgresp_new_evp(
3     int L, int J, int num_primitives,
4     int *powers, double *coeffs, double *alpha
5 );
6
7 // destructor
8 void libgresp_delete_evp(libgresp_evp_t *evp);
```

# Библиотека libgresp

## Структуры данных: базисные функции (оболочки)

$$\chi_A(\mathbf{r}) = \sum_i c_i N_i x_A^n y_A^l z_A^m e^{-\alpha_i |\mathbf{r}-\mathbf{A}|^2}$$

```
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 } libgresp_shell_t;
```

```
1 // constructor
2 libgresp_shell_t *libgresp_new_shell(
3     double *origin, int L,
4     int num_primitives, double *coeffs, double *alpha
5 );
6
7 // destructor
8 void libgresp_delete_shell(libgresp_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 ]

$\underbrace{\quad}_{d_{xx}} \quad \underbrace{\quad}_{d_{xy}} \quad \underbrace{\quad}_{d_{xz}} \quad \underbrace{\quad}_{d_{yy}} \quad \underbrace{\quad}_{d_{yz}} \quad \underbrace{\quad}_{d_{zz}}$

# Библиотека libgresp

Радиально-локальные интегралы  $\langle \chi_A | U(r) | \chi_B \rangle$

C:

```
1 void libgresp_type1_integrals(  
2     libgresp_shell_t *shell_A, libgresp_shell_t *shell_B,  
3     double *ecp_origin, libgresp_ecp_t *ecp,  
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]

# Библиотека libgresp

Радиально-локальные интегралы  $\langle \chi_A | U(r) | \chi_B \rangle$

Fortran 90:

```
1  subroutine libgresp_type1_integrals_shells(           &
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, ecp_nprim, ecp_pow, ecp_coef, ecp_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 ! effective core potential expansion
17 integer(4) :: ecp_nprim, ecp_pow(*)
18 real(8)    :: ecp_origin(*), ecp_coef(*), ecp_alpha(*)
19
20 ! output
21 real(8)    :: matrix(*)
```





# Библиотека libgresp

Полулокальные интегралы от эффективного оператора SO:  $\langle \chi_A | U^{SO}(r) P_i \rho P_i | \chi_B \rangle$

C:

```
1 void libgresp_spin_orbit_integrals(  
2     libgresp_shell_t *shell_A, libgresp_shell_t *shell_B,  
3     double *ecp_origin, libgresp_ecp_t *ecp,  
4     double *so_x_matrix, double *so_y_matrix, double *so_z_matrix  
5 );
```

Fortran 90:

```
1 subroutine libgresp_spin_orbit_integrals_shells(           &  
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, ecp_ang_momentum, ecp_num_primitives,   &  
5     ecp_powers, ecp_coeffs, ecp_alpha,                   &  
6     so_x_matrix, so_y_matrix, so_z_matrix                 &  
7 )
```

# Библиотека libgresp

Интегралы с проекторами на внешнеостовные оболочки:

$$\langle \chi_A | \hat{U}_{ncI}^{AREP} P_I | \chi_B \rangle \text{ и } \langle \chi_A | \hat{U}_{ncI}^{SO} P_I \ell P_I | \chi_B \rangle$$

C:

```
1 void libgresp_outercore_potential_integrals(  
2     libgresp_shell_t *shell_A, libgresp_shell_t *shell_B,  
3     double *ecp_origin, int num_oc_shells,  
4     libgresp_ecp_t **oc_potentials, libgresp_shell_t **oc_shells,  
5     double *arep, double *so_x, double *so_y, double *so_z  
6 );
```

Fortran 90:

```
1 subroutine libgresp_outercore_potential_integrals_shells(           &  
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 )
```

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

# Дальнейшие планы

- ▶ дальнейшее тщательное тестирование
- ▶ встраивание библиотеки в DIRAC
  - соединения актинидов
  - кластерное моделирование
  - трансактиниды: E121, E122, E123
- ▶ оптимизация производительности
  - скрининг радиальных интегралов
  - более совершенные радиальные квадратуры
- ▶ Python-интерфейс
- ▶ публикация всех исходных кодов на [GitHub](#)

С Новым годом!

выражаю благодарность Н. С. Мосягину и А. В. Титову

буду рад ответить на Ваши вопросы