

Методы псевдопотенциала для случая нескольких валентных электронов

от разработок → к приложениям

- Построение ПО по методу Филиппса–Клейнмана (РК-РО):

$$\chi_v = \varphi_v + \sum_c \lambda_c \varphi_c \quad (9.1)$$

- ✓ обобщенное уравнение Филиппса–Клейнмана для РК-РО:

$$\left(\hat{F}^{val} + \hat{V}^{GPK} \right) \chi_v = \varepsilon_v \chi_v, \quad (9.2)$$

$$\hat{F}^{val} = \hat{h} + \hat{W}^{core} + \hat{W}^{val} - \text{валентный фокиан},$$

$$\hat{W}^{val} = \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v), \quad \hat{W}^{core} = \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) \quad (9.3)$$

$$\hat{V}^{GPK} = -\hat{F}^{val} \hat{P}_c - \hat{P}_c \hat{F}^{val} + \hat{P}_c \hat{F}^{val} \hat{P}_c + \varepsilon_v \hat{P}_c$$

$$P_c = \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| - \text{остовный проектор.}$$

- ✓ замена валентных орбиталей на РК-РО:

$$\hat{W}^{val} \mapsto \hat{W}^{ps} = \hat{W}[\tilde{\chi}_v] = \sum_v (2\hat{J}_v^{ps} - \hat{K}_v^{ps}) \quad (9.4)$$

где \hat{J}_v^{ps} и \hat{K}_v^{ps} выражаются через *нормированные* РК-РО $[\tilde{\chi}_v]$:

$$\tilde{\chi}_v = \tilde{\lambda}_v \varphi_v + \sum_c \tilde{\lambda}_c \varphi_c \quad (9.5)$$

✓ уравнение Филипса–Клейнмана (9.2) переписывается в виде:

$$\left(\hat{h} + \hat{U}^{\text{core}} + \hat{W}^{ps} \right) \chi_v = \varepsilon_v \chi_v \quad (9.6)$$

$$\hat{U}^{\text{core}} = \sum_c \left(2\hat{J}_c - \hat{K}_c \right) + \hat{V}^{\text{GPK}} + \left(\hat{W}^{\text{val}} - \hat{W}^{ps} \right) \quad (9.7)$$

– включает разность «истинного» и «псевдо»-хартри-фоковского потенциалов валентных электронов $\left(\hat{W}^{\text{val}} - \hat{W}^{ps} \right)$.

• **Замечание:** в модельных потенциалах Хузинаги поправки типа

$\left(\hat{W}^{\text{val}} - \hat{W}^{ps} \right)$ не возникает, поскольку там, по построению,

псевдовалентные орбитали *совпадают* с валентными – **преимущество**.

✓ для \hat{U}^{core} можно строить обычное полулокальное представление:

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

в котором локальные радиальные ПП можно выразить через ПО, например, стандартным методом «обращения уравнения» (9.6):

$$\hat{U}_l^{\text{core}}(r) = \varepsilon_{nl} - \frac{(\hat{h} + \hat{W}^{ps}) \chi_{nl}}{\chi_{nl}}$$

- **Проблема:** ПП (9.6) не инвариантен относительно валентного состояния \Rightarrow не является переносимым из-за слагаемого $(\hat{W}^{val} - \hat{W}^{ps})$

✓ **основная причина:** на больших расстояниях нормированные ПО Филипса–Клейнмана (9.5) отличаются от «истинных» валентных АО:

$$\tilde{\chi}_v \approx \tilde{\lambda}_v \varphi_v \quad (9.8)$$

(P.A. Christiansen et al, 1979)

- **Псевдопотенциалы, согласующиеся с формой валентной орбитали (shape-consistent, SC-PP) (P.A. Christiansen et al, 1979)**

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

Взамен РК-РО (9.1) строятся ПО вида SC-РО:

$$\chi_v = f_v + \varphi_v \quad (9.9)$$

где функция f_v подбирается с учетом следующих требований:

- ✓ χ_v не имеет радиальных узлов при $r > 0$;
- ✓ $\chi_v \equiv \varphi_v$ в валентной области – условие “**shape-consistency**”;
- ✓ $\langle \chi_v | \chi_v \rangle = 1$;
- ✓ $\chi_{nl} \sim C r^{l+2}, \quad r \rightarrow 0$;
- ✓ χ_v гладкая (не менее 3-х непрерывных производных всюду) и имеет ровно две точки перегиба

- **Возможная схема генерации полулокального SC-PP:**

«обращение уравнения» по методу Годдарда–Кана

$$\hat{U}_l^{\text{core}}(r) = \varepsilon_{nl} - \frac{(\hat{h} + \hat{W}^{ps})\chi_{nl}}{\chi_{nl}} \quad (9.10)$$

с заменой РК-РО (9.1) на SC-РО (9.9)

- **На практике целесообразно строить SC-РО методом сшивки:**

$$\tilde{R}_{nl}(r) = \begin{cases} p_{nl}(r), & r < r_{\text{match}} \\ R_{nl}(r), & r \geq r_{\text{match}} \end{cases} \quad (9.11)$$

где $R_{nl}(r)$ – «истинная» АО, а $p_{nl}(r)$ – аналитическая функция:

$$p_{nl}(r) = r^{l+2} (c_0 + c_1 r + c_2 r^2 + \dots),$$

подбираемая с учетом перечисленных выше требований (достаточно

взять в виде 5-членного полинома \Rightarrow 5 свободных параметров и r_{match}).

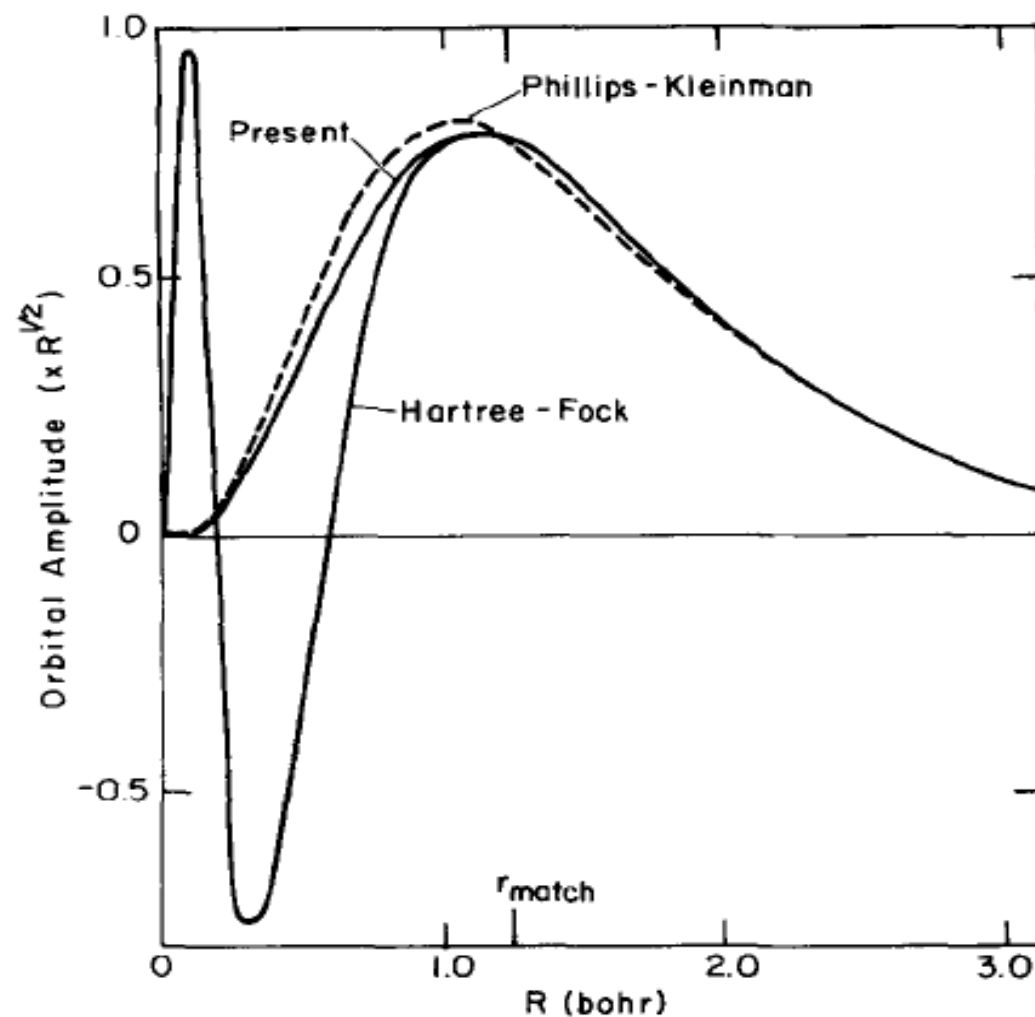


FIG. 1. A comparison of our chlorine 3s pseudoorbital with the Phillips-Kleinman type pseudoorbital of Refs. 12 and 13, and the HF orbital.

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

Ref.12: *L. R. Kahn, P. Baybutt, D. G. Truhlar / J. Chem. Phys. 65 (1976) 3826*

Ref.13: *P. J. Hay, W.R. Wadt, L. R. Kahn / J. Chem. Phys. 68 (1978) 3059*

- **Атом F** : $[1s^2] 2s^2 2p^5$; $l_c^{\max} = 0$; $L = 1$

$$\hat{U}^{\text{core}} = U_p^{\text{core}}(r) + \left(U_s^{\text{core}} - U_p^{\text{core}} \right) \hat{P}_s$$

$$r^2 \left[U_p^{\text{core}} - N_c / r \right] = \sum_k d_{kp} r^{n_{kp}} e^{-\zeta_{kp} r^2}, \quad n_{kp} = 1, 2, \dots,$$

$$r^2 \left[U_s^{\text{core}} - U_p^{\text{core}} \right] = \sum_k d_{ks} r^{n_{ks}} e^{-\zeta_{ks} r^2}, \quad n_{ks} = 0, 1, 2, \dots$$

TABLE AIII. Gaussian expansions for the fluorine effective potential used in the present calculations.

Expansion coefficients			
n	ζ	$U_s - U_p$	U_p
2	6.026	47.4266985	50.5141198
2	6.503	-205.2735370	-133.3101020
2	6.967	184.7092921	88.8294726
2	35.980	109.9937919	6.1436341
1	7.888	-0.1849250	-2.0
0	74.090	3.0	

- **Атом Cl:** $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^5$; $l_c^{\max} = 1$; $L = 2$

$$\hat{U}^{\text{core}} = U_d^{\text{core}}(r) + \left(U_s^{\text{core}} - U_d^{\text{core}} \right)(r) \hat{P}_s + \left(U_p^{\text{core}} - U_d^{\text{core}} \right)(r) \hat{P}_p$$

TABLE AIV. Gaussian expansions for the chlorine effective potentials used in the present calculations.

Expansion coefficients				
n	ζ	$U_s - U_d$	$U_p - U_d$	U_d
2	5.00	-2700.3115080	-149.0917485	-56.3781074
2	5.50	6004.3634238	-5920.8673168	266.4739971
2	6.00	-12937.7374504	-2774.3316746	-171.1705515
2	6.72	8235.8932107	6517.4611787	2.3506943
2	28.89	101.6005388	-35.8188407	2.5515185
2	96.63	199.3749764	286.0375129	5.5724718
1	5.30	6448.5383150	9714.1549630	-119.0912105
1	6.00	-6312.6984959	-9481.0135841	108.1034976
1	33.87	-112.9121148	-211.1595365	0.9877129
0	6.16	13.0730405	26.0712424	
0	67.33	-10.0730405	-21.0712424	

- Валентные базисы АО для SC-PP Кристиансена и соавт.

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

TABLE AI. Fluorine (3s, 2p) contracted Gaussian basis set used in the present calculations.

s functions		p functions	
Exponent	Contraction coefficient	Exponent	Contraction coefficient
41.3380	0.1130623	30.42310	0.0496707
8.59848	0.9221688	5.19374	0.3463772
...	...	1.24693	0.7527373
1.14569	1.0
...	...	0.30613	1.0
0.33689	1.0		

TABLE AII. Chlorine (3s, 3p) contracted Gaussian basis set used in the present calculations.

s functions		p functions	
Exponent	Contraction coefficient	Exponent	Contraction coefficient
24.92230	0.0027723	6.641690	1.0
2.05467	0.9989255
...	...	0.616684	1.0
0.545234	1.0
...	...	0.174587	1.0
0.186656	1.0

(МНК-аппроксимация численных SC-PO в виде гауссовых разложений)

Для сравнения: полноэлектронные базисы АО уровня “triple-zeta” (6-311G)

F: (11s,5p) / [4s,3p]

Cl: (12s,9p) / [6s,5p]

Молекулярные расчеты: поляризационная АО d-типа с показателем:

F: 0.9

Cl: 0.837

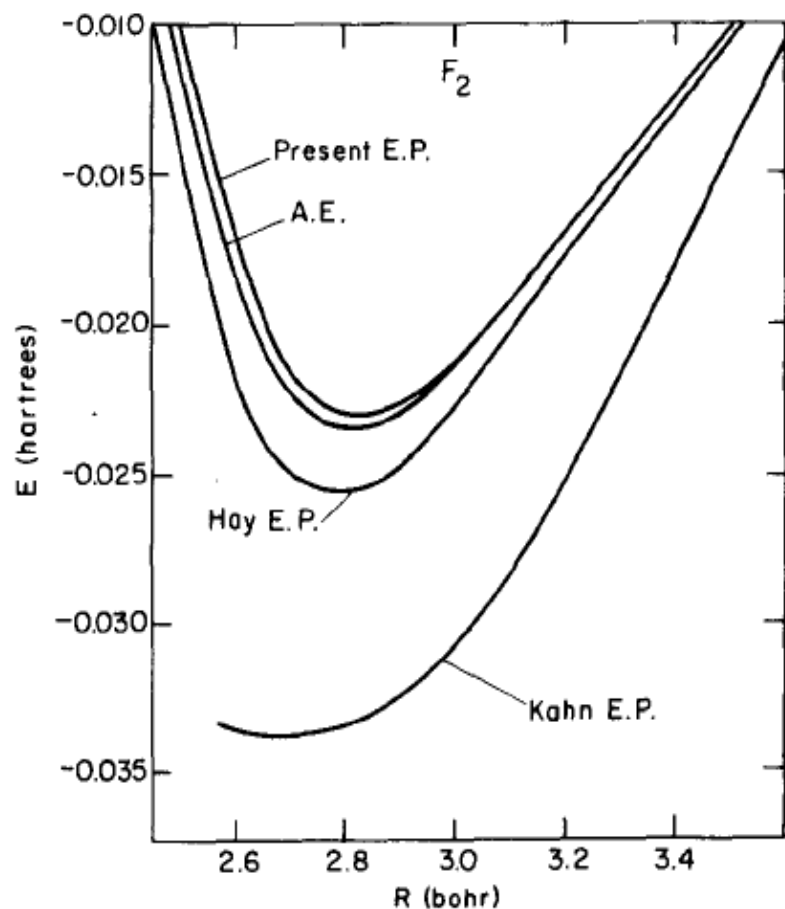


FIG. 2. Potential energy curves for the ground state of F_2 from all-electron (AE) and effective potential (EP) calculations using 2-configuration MCSCF wave functions.

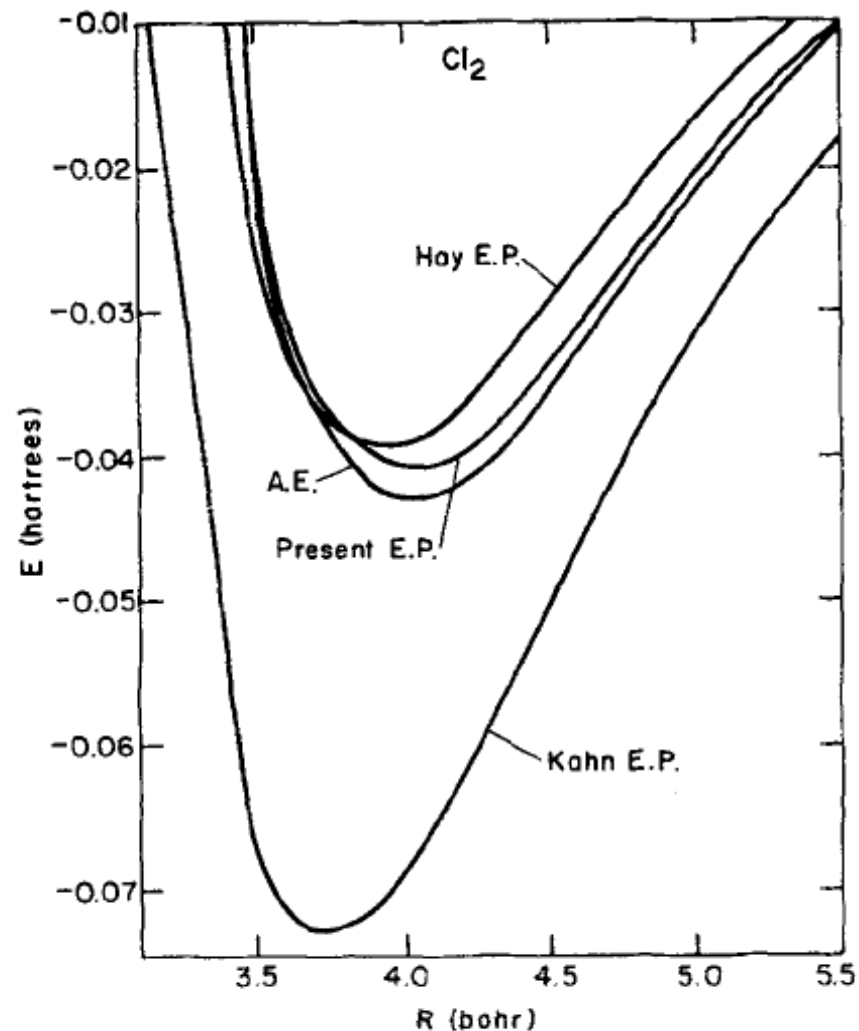


FIG. 3. Potential energy curves for the ground state of Cl_2 from all-electron (AE) and effective potential (EP) calculations using 2-configuration MCSCF wave functions.

$$\Psi_{MCSCF}^{val} = \hat{A} 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 (C_g 2\sigma_g^2 - C_u 2\sigma_u^2) 1\pi_{xg}^2 1\pi_{yg}^2 1\pi_{xu}^2 1\pi_{yu}^2$$

- **Отталкивание остовов в молекулярных ПП-расчетах**

Полная электронная энергия (некоррелированный остов):

$$E_{\text{all-elec}} = \underbrace{2 \sum_c h_{cc} + \sum_{c,c'} (2J_{cc'} - K_{cc'})}_{E_{\text{core}}} + E_{\text{val}}$$

В случае молекулы $A_n B_m \dots$ энергию остова E_{core} можно разбить на одно- и двухостовные вклады:

$$E_{\text{core}} = \sum_A E_{\text{core}}^{(A)} + \sum_{A < B} E_{\text{core}}^{(AB)},$$

где

$$E_{\text{core}}^{(A)} = 2 \sum_{c \in A} \left\langle \varphi_c \left| -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right| \varphi_c \right\rangle + \sum_{c,c' \in A} (2J_{cc'} - K_{cc'})$$

энергия остова атома A (характерная величина для атомов данного сорта, практически не зависит от геометрической конфигурации молекулы);

$$E_{core}^{(AB)} = 2 \sum_{c \in B} \langle \varphi_c | -\frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} | \varphi_c \rangle + \sum_{c \in A} \sum_{c' \in B} (2J_{cc'} - K_{cc'}) +$$

$$+ 2 \sum_{c \in A} \langle \varphi_c | -\frac{Z_B}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} | \varphi_c \rangle + \sum_{c \in B} \sum_{c' \in A} (2J_{cc'} - K_{cc'})$$

– парная энергия взаимодействия остовов атомов A и B (зависит от геометрической конфигурации молекулы).

Оценим парный вклад, пренебрегая перекрыванием остовов разных атомов (приближение НДДП для остовных орбиталей):

$$\varphi_{c \in A} \cdot \varphi_{c' \in B} \cong 0 \quad (9.12)$$

$$\Rightarrow K_{c \in A, c' \in B} \cong 0, \quad A \neq B$$

$$E_{core}^{(AB)} \cong -Z_A \int \frac{\rho_c^B(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r} + -Z_B \int \frac{\rho_c^A(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho_c^A(\mathbf{r}) \rho_c^B(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

На больших расстояниях можно оценить интегралы через монополи:

$$E_{core}^{(AB)} \cong -\frac{Z_A N_c^B + Z_B N_c^A}{R_{AB}} + \frac{N_c^A N_c^B}{R_{AB}}$$

и объединить с межъядерным отталкиванием ($R_{AB} \gg R_c^A + R_c^B$):

$$\sum_{A < B} E_{core}^{(AB)} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \cong \sum_{A < B} \frac{(Z_A - N_c^A)(Z_B - N_c^B)}{R_{AB}}$$

– применяется обычно в практических ПП-расчетах молекул.

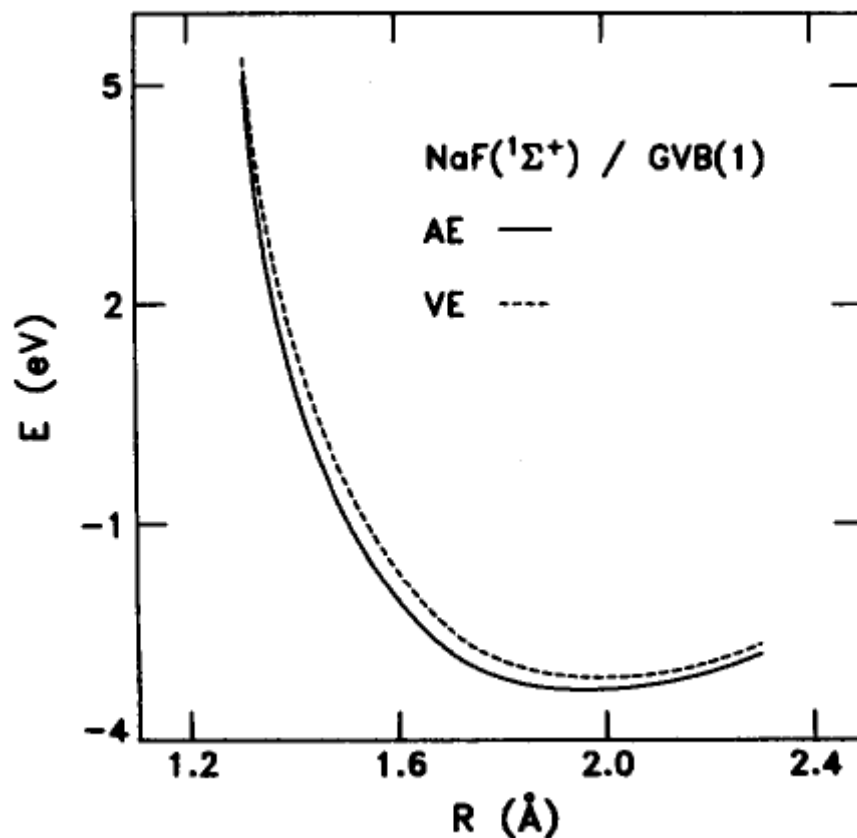
На малых расстояниях начинают проявляться отброшенные эффекты:

- ✓ проникновение остовов (core penetration) – нарушение оценки (9.12);
- ✓ поляризация остовов – нарушение приближения ‘frozen-core’

⇒ артефакты вплоть до появления максимумов на потенциальных кривых

Пример: потенциальная кривая NaF, валентное приближение (GVB/SC-PP)

P. J. Hay, W.R. Wadt / J. Chem. Phys. 82 (1985) 284



$$R_e = 1.97 \text{ Å (AE)} / 2.00 \text{ Å (VE)} \text{ (+1.5\%)}$$

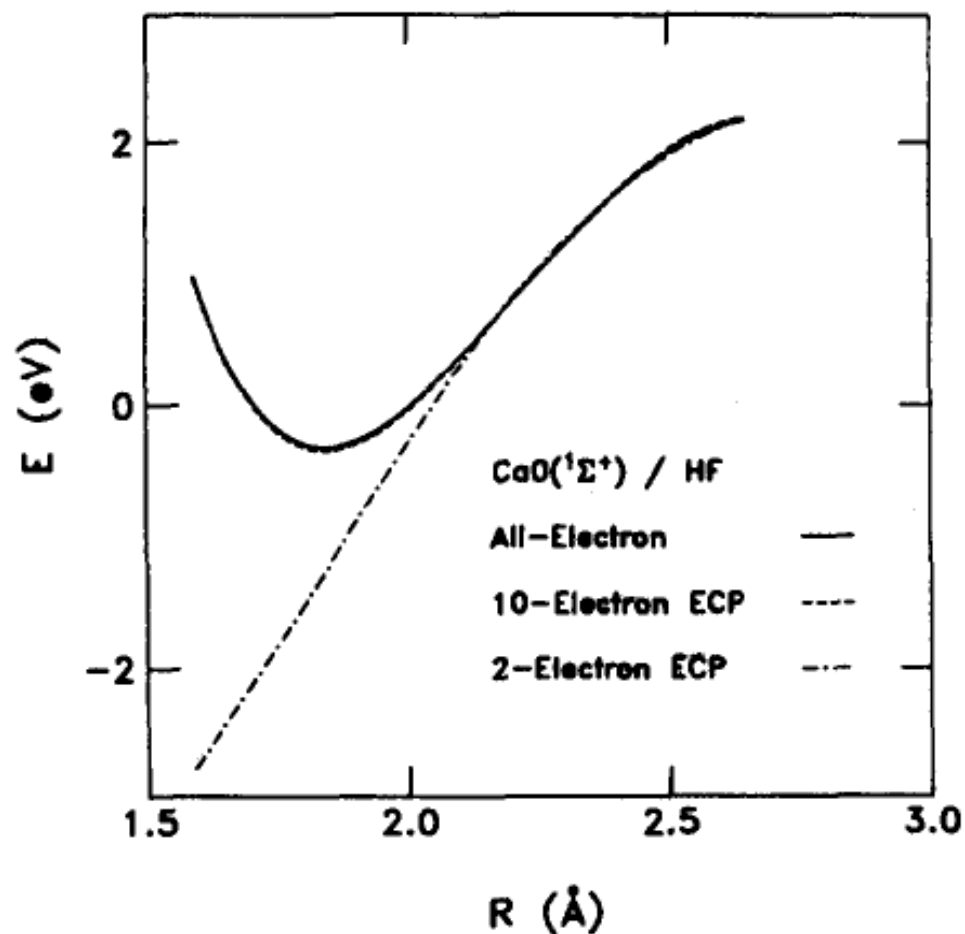
$$D_e = 3.29 \text{ eV (AE)} / 3.12 \text{ eV (VE)} \text{ (-5\%)}$$

$$E(R=1.06 \text{ Å}) - E_{\min} = 23.37 \text{ eV (AE)} / 20.77 \text{ eV (VE)} \text{ (-10\%)}$$

Другой пример: потенциальная кривая CaO (HF/SC-PP)

P. J. Hay, W.R. Wadt / J. Chem. Phys. 82 (1985) 299

- ✓ 'large-core' (2–Electron) Ca ECP: $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2$
- ✓ 'small-core' (10–Electron) Ca ECP: $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^6 4s^2$



- Популярные семейства псевдопотенциалов типа SC-PP:

- ✓ CRENBL / CRENBS (Christiansen et al)
- ✓ LANL1 / LANL2 (Hay and Wadt)
- ✓ SBK (Stevens, Basch, Krauss)

Различия:

- технические приемы генерации ПО и ПП:

CRENBL / CRENBS & LANL: обращение уравнения для ПО (*метод Кана*)

SBK: аппроксимация одночастичного псевдофокиана в смысле операторной нормы (*метод Дюрана–Бартла*):

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

\Rightarrow более компактное аналитическое представление

- способы учета релятивистских остовных эффектов

- **Атом Cl:** $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^5$; $l_c^{\max} = 1$; $L = 2$

$$\hat{U}^{\text{core}} = U_d^{\text{core}}(r) + \left(U_s^{\text{core}} - U_d^{\text{core}} \right)(r) \hat{P}_s + \left(U_p^{\text{core}} - U_d^{\text{core}} \right)(r) \hat{P}_p$$

CRENBL	LANL2	SBK
CL-ECP GEN 10 2	CL-ECP GEN 10 2	CL-ECP GEN 10 2
4 ----- d POTENTIAL -----	5 ----- d potential -----	1 ----- d potential -----
-1.33688600 2 3.35940000	-10.00000000 1 94.81300000	-3.40738000 1 4.87483000
-11.74370098 2 9.73140001	66.27291700 2 165.64400000	2 ----- s-d potential -----
-30.29555702 2 29.25079989	-28.96859500 2 30.83170000	6.50966000 0 17.00367000
-6.98328000 1 90.54559994	-12.86633700 2 10.58410000	42.27785000 2 4.10380000
5 ----- s-d POTENTIAL -----	-1.71021700 2 3.77040000	2 ----- p-d potential -----
-63.02188396 2 3.14739999	5 ----- s-d potential -----	3.42860000 0 8.90029000
187.00407219 2 3.68259999	3.00000000 0 128.83910000	22.15256000 2 3.52648000
-114.41922283 2 4.48879999	12.85285100 1 120.37860000	
7.64637101 1 7.18110001	275.67239800 2 63.56220000	
2.99997699 0 4.77090001	115.67771200 2 18.06950000	
5 ----- p-d POTENTIAL -----	35.06060900 2 3.81420000	
-52.91793823 2 2.70510000	6 ----- p-d potential -----	
159.08480644 2 3.20280001	5.00000000 0 216.52630000	
-118.43760872 2 3.98570001	7.47948600 1 46.57230000	
5.19199800 1 6.57059997	613.03200000 2 147.46850000	
4.67078602 0 4.28479999	280.80068500 2 48.98690000	
	107.87882400 2 13.20960000	
	15.34395600 2 3.18310000	

- **Сравнение различных SC-PP и MCP**

M. Klobukowski / Theor Chim Acta 83 (1992), 239

Пример: молекула HCl

$$\Psi_{\text{RHF}}^{\text{val}} = \hat{A} 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$$

$$\text{CISD: } \hat{A} (1\sigma^2)_{\text{frozen}} \otimes (2\sigma^2 1\pi^4 \rightarrow \text{all SD})$$

$$\text{MCSCF: } \hat{A} (1\sigma^2)_{\text{frozen}} \otimes \text{CAS}(2\sigma^2 1\pi^4 \rightarrow 3\sigma^0 2\pi^0)$$

Базисы АО: All-Electron (AE): (43111 / 411)

Model Potential (MP): (211 / 211)

Hay-Wadt (LANL2) PP (WH): (111 / 111)

(SBK): (211 / 211)

+ поляризационные функции: 1p(H), 2d(Cl) + диффузная 1p(Cl)

- Сравнение различных SC-PP и МСР

M. Klobukowski / Theor Chim Acta 83 (1992), 239

Пример: молекула HCl

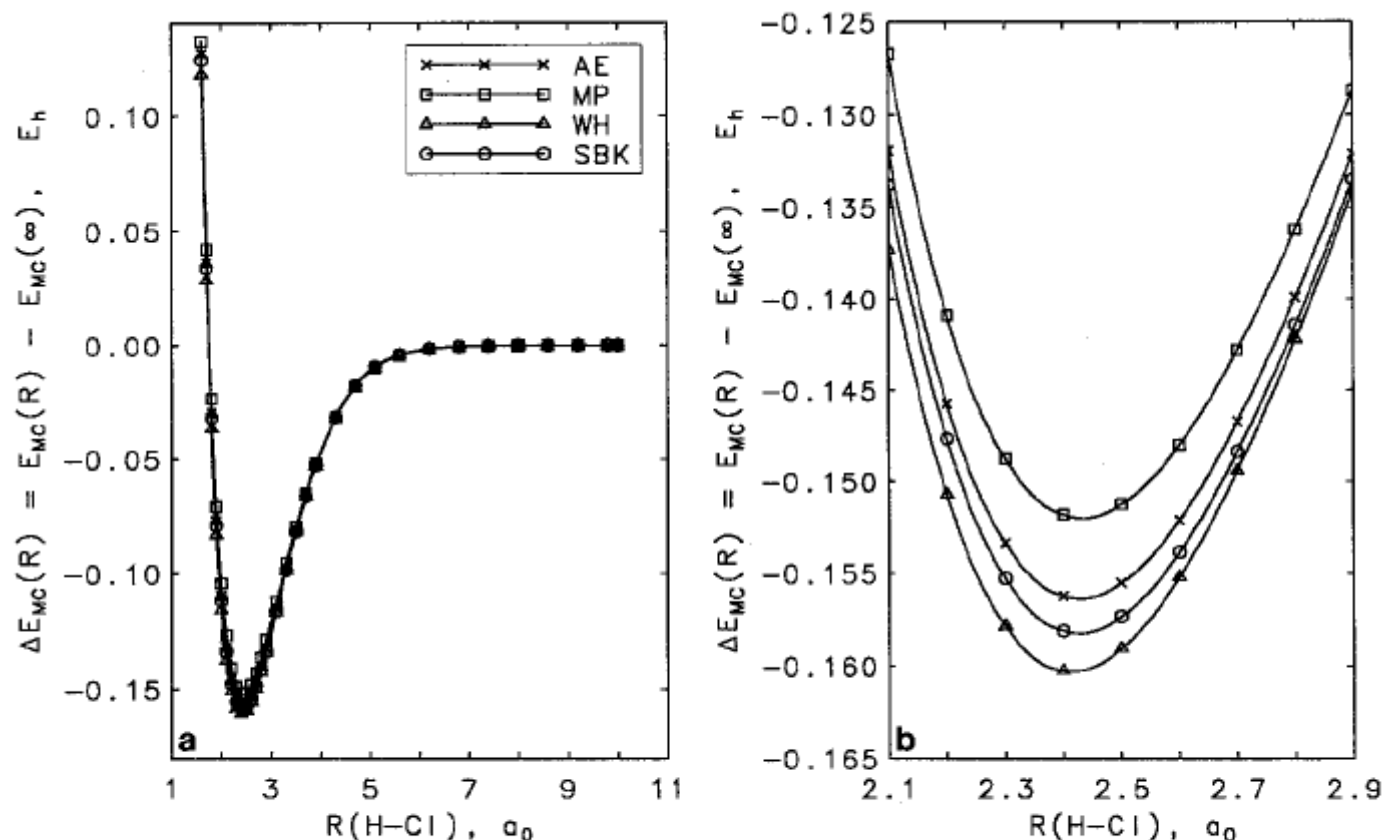


Fig. 1a,b. MCSCF potential energy curves for HCl: **a** overall behaviour; **b** expanded region near the minimum. (The abbreviations denote: AE = all-electron $\times - \times - \times$, MP = model potential $\square - \square - \square$, WH = effective core potential of Wadt and Hay [13] $\triangle - \triangle - \triangle$, SBK = compact effective potential of Stevens et al. [14] $\circ - \circ - \circ$)

- Сравнение различных SC-PP и МСР

M. Klobukowski / Theor Chim Acta 83 (1992), 239

Пример: молекула HCl

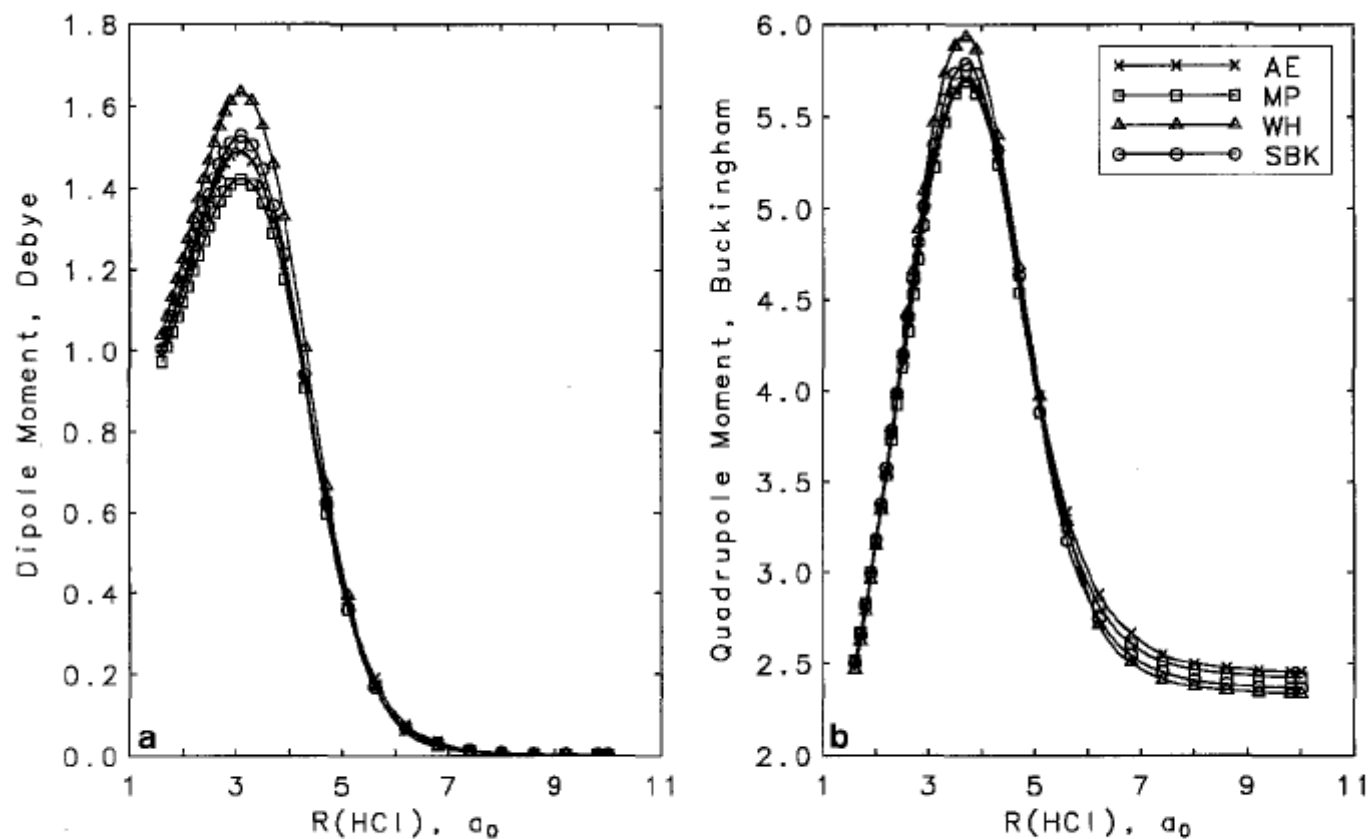


Fig. 2a,b. The curves of **a** electric dipole moment (in Debye units) and **b** electric quadrupole moment (in Buckingham units) of HCl calculated from MCSCF wavefunctions. (See Fig. 1 for the meaning of abbreviations)

- Сравнение различных SC-PP и МСР

M. Klobukowski / Theor Chim Acta 83 (1992), 239

Пример: молекула HCl

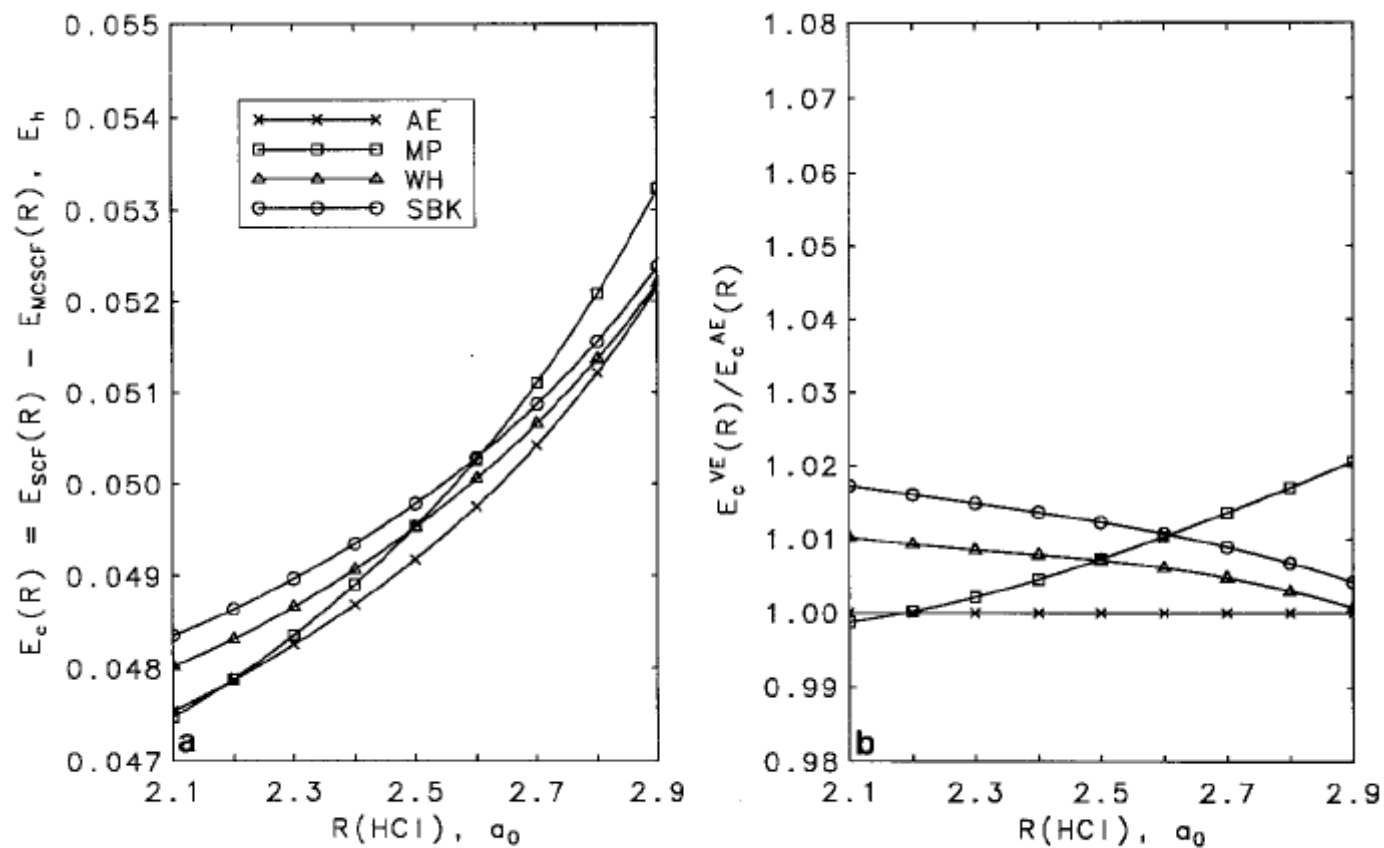


Fig. 3a,b. The MCSCF electron correlation energy in HCl: **a** absolute values; **b** values relative to the all-electron results. (See Fig. 1 for the meaning of abbreviations)

- Сравнение различных SC-PP и МСР

M. Klobukowski / Theor Chim Acta 83 (1992), 239

Пример: молекула HCl

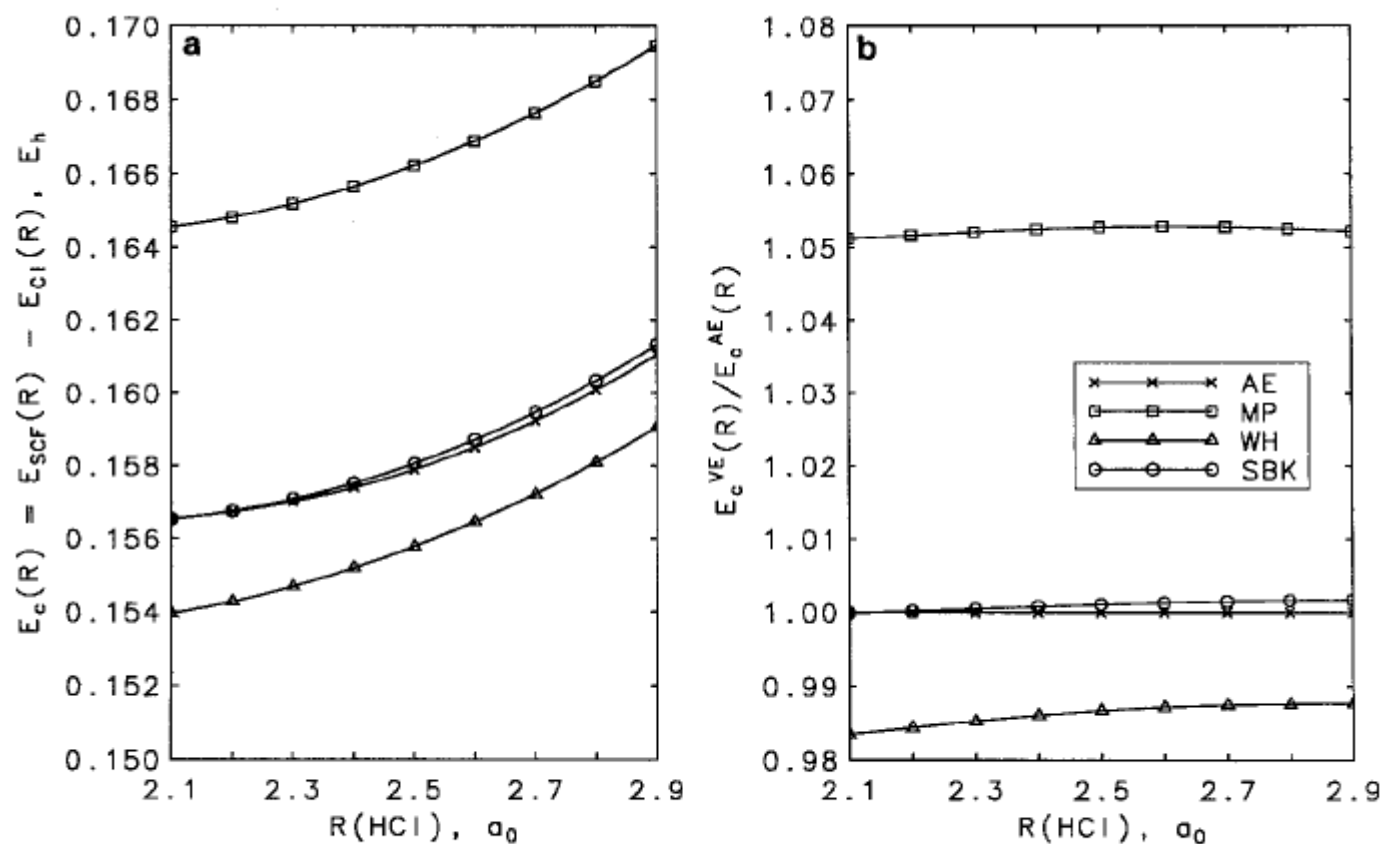


Fig. 4a,b. The Cisd electron correlation energy in HCl: **a** absolute values; **b** values relative to the all-electron results. (See Fig. 1 for the meaning of abbreviations)

- Сравнение различных SC-PP и МСР

M. Klobukowski / Theor Chim Acta 83 (1992), 239

Пример: молекула HCl

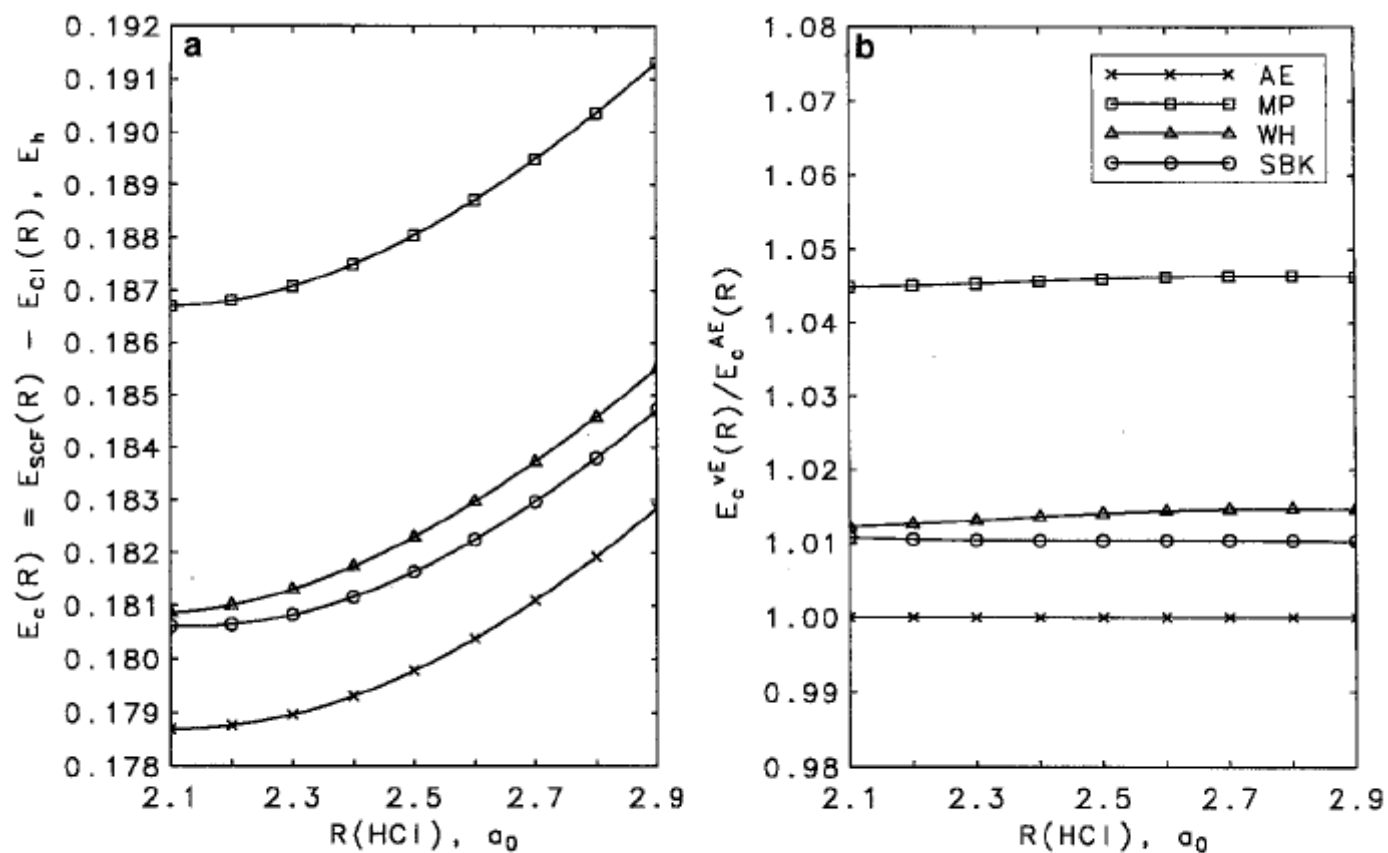


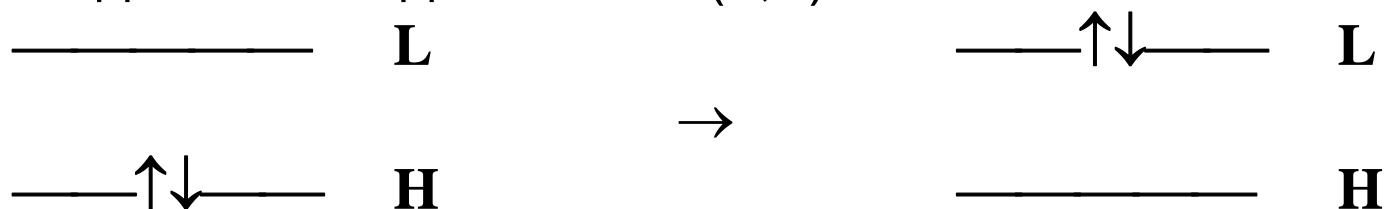
Fig. 5a,b. The CISC electron correlation energy in HCl calculated with two polarization functions: **a** absolute values; **b** values relative to the all-electron results. (See Fig. 1 for the meaning of abbreviations)

- Анализ ошибок в энергии корреляции при использовании РР

M. Dolg / J. Chem. Phys. 104 (1996), 4061

P. Schwerdtfeger, J. R. Brown, J. K. Laerdahl, H. Stoll / J. Chem. Phys. 113 (2000), 7110

Модельная задача: КВ-2 (2,2)



$$E_{corr} = a + \Delta\varepsilon - \sqrt{(a + \Delta\varepsilon)^2 + K_{HL}^2} \cong -\frac{K_{HL}^2}{2(a + \Delta\varepsilon)}$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_H; \quad a = \frac{J_{HH} + J_{LL}}{2} - 2J_{HL} + K_{HL}$$

All-Electron &MP: $K_{HL} = \langle \varphi_H \varphi_L | \varphi_L \varphi_H \rangle;$

РР: $\tilde{K}_{HL} = \langle \tilde{\chi}_H \tilde{\chi}_L | \tilde{\chi}_L \tilde{\chi}_H \rangle$

Ошибка: $\tilde{K}_{HL} > K_{HL} \quad (\sim 10\%)$

- **Альтернативные конструкции PP: EAPP (Energy-Adjusted PP)**
(H. Stoll, M. Dolg et al – ‘Stuttgart group’)

Концепции:

- Минимизация ошибок в валентной энергии атома
- Подгонка численных параметров ПП по разностям энергий (*ab initio*)

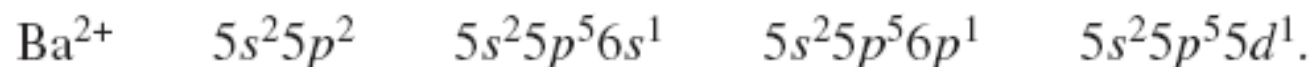
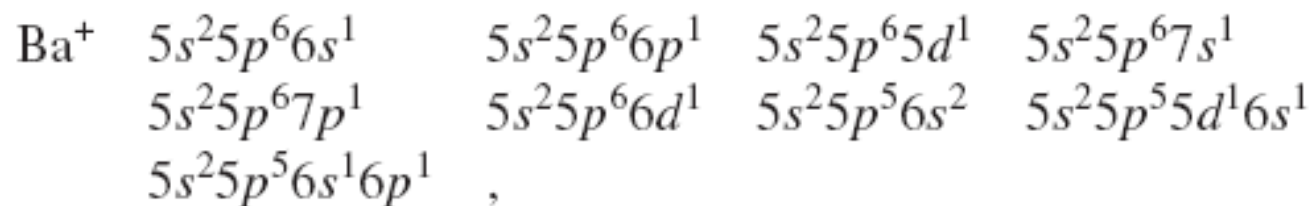
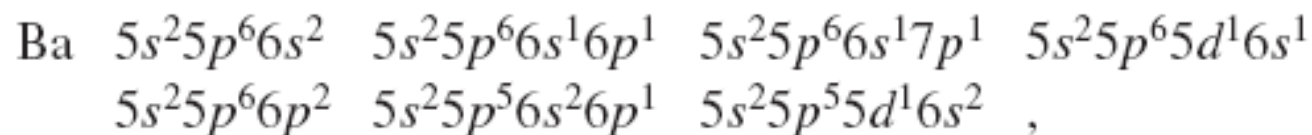
$$V^{\text{EA-PP}} = -\frac{(Z - N_c)}{r} + \sum_l \sum_k A_{lk} \exp(-\alpha_{lk} r^2) \hat{P}_l$$

$$\sum_i \left(\Delta E_i^{\text{PP}} - \Delta E_i^{\text{AE}} \right)^2 \Rightarrow \min$$

Референсные (АЕ) данные – обычно HF / MC-HF, для тяжелых атомов – в квазирелятивистском или релятивистском варианте (DHF/ MC-DHF)

- Атом Ba: $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}] 5s^2 5p^6 4s^2$
(10 electron PP – ‘small-core’)

Референсные (АЕ) данные: MC-DHF + Breit correction



- **Атом Ba:** $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}] 5s^2 5p^6 4s^2$
(10 electron PP – ‘small-core’)

TABLE V. The dipole polarizabilities (in a.u.) of the neutral group 2 elements calculated by the use of small-core ten-valence electron scalar-relativistic pseudopotentials (ARPPs). The values are compared with the all-electron scalar-relativistic DK (Douglas-Kroll) results from Ref. 20.

		ARPP	AE (DK)	% error
Ca	HF	181.98	182.85	−0.5
	CCSD	160.04	161.20	−0.7
	CCSD(T)	157.43	158.68	−0.8
Sr	HF	232.81	232.88	0.0
	CCSD	203.70	203.98	−0.1
	CCSD(T)	199.50	199.54	0.0
Ba	HF	323.62	324.66	−0.3
	CCSD	283.46	282.11	+0.7
	CCSD(T)	275.51	273.85	+0.6
Ra	HF	299.52	300.57	−0.4
	CCSD	259.88	257.67	+0.9
	CCSD(T)	251.12	248.56	+1.0

ВМЕСТО ВЫВОДОВ:

“...It seems to us that the advantage of the pseudopotential formalism lies not in the formal exact solution, but in the physical insights it gives and the models it suggests”

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