

Pseudopotenciály

Redukují počet elektronů, to znamená i počet básových funkcí a dvou-elektronových integrálů. Zmenší se dimenze matice problému, kterou je třeba diagonalizovat.

- jen valenční elektronová slupka

$$\hat{H}\psi_v = \varepsilon_v \psi_v$$

$$\hat{H}\psi_c = \varepsilon_c \psi_c$$

$$\langle \psi_v | \psi_c \rangle = 0, c = 1, \dots, n, v = n + 1, \dots, N$$

Definujme: $\hat{W} |f\rangle = \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | f \rangle$

$$(\hat{H} + \hat{W})\psi_v = \hat{H}\psi_v + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \psi_v \rangle = \varepsilon_v \psi_v$$

$$(\hat{H} + \hat{W})\psi_c = \hat{H}\psi_c + \sum_{c'} (\varepsilon_v - \varepsilon_{c'}) |\psi_{c'}\rangle \langle \psi_{c'} | \psi_c \rangle = \varepsilon_v \psi_c$$

W - posouvá vlastní čísla

$$\hat{W}_{ps} = -\frac{Z - N_c}{r} + \sum_l \hat{W}_l(l) \hat{P}_l \quad f = \psi_v + \sum_c a \psi_c$$

$$\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}|$$

$$\hat{W}_l(r) = \sum_i c_i \frac{e^{-\alpha_i r^2}}{r^{n_i}}$$

II.řada Li...F ??



AE: 3-21G*	-0.047	AM1	+0.024
PS	-0.050	MNDO	-0.001
AE+MP2	-0.027		
PS+MP2	-0.010	Exp	-0.028