Представим базис в виде:

$$\chi = R(r - \vec{R})A(\theta_A, \varphi_A)$$

$$R(r) = \sum_{i=1}^{n} C_i e^{-\alpha_i r^2}$$

$$A_{lm} = \begin{cases} Y_{lm} r^l \\ (Y_{lm} + Y_{lm}) r^l \\ (Y_{lm} - Y_{lm}) r^l / i \\ x^k y^p z^q \ (k + p + q = l) \end{cases}$$

$$l = 1 : A_0 = C_0$$

$$l = 1 : A_1 = \{C_1 x,\ C_1 y,\ C_1 z\}$$

$$l = 2 : A_1 = \{C_2 xy,\ C_2 xz,\ C_3 yz,\ C_3 x^2,\ C_3 y^2,\ C_3 z^2\}$$

Но эти же функции мы можем переписать в виде:

$$l = 2 : A_1' = \{C_2 xy,\ C_2 xz,\ C_3 yz,\ C_3(x^2 - y^2),\ C_3(2z^2 - x^2 - y^2)\}$$

$$C_3(x^2 + y^2 + z^2) = C_3 r^2 \sim r^2 = Y_{00}$$

Таким образом, получили "загрязнение"базиса функциями более низкого порядка — контаминантами.

При $l = 3$ имеем 10 функций, опять же имеется загрязнение вида: $(x^2 + y^2 + z^2) = r^2$.

Когда мы говорим о базисном наборе, мы должны иметь в виду несколько понятий:

1. контаминанта — функция, загрязняющая l оболочку функциями с $l' < l$.

2. диффузная функция — функция с очень малым множителем в показателе экспоненты: $\alpha \to 0$ имеем сильно размытый гаусс.
   Нужны для описания анионов или систем с сильно "распухшей"электронной оболочкой. Сродство к электрону: в квантовомеханических рассчетах оно может быть только отрицательно $(E(A^{\ominus}) - E(A) < 0)$, в противном случае рассчет должен дать не анион, а молекулу плюс электрон — такое поведение свидетельствует о том, что выбран неправильный базис (нужны диффузные функции).

3. поляризационная функция — нужна для описания валентных оболочек:
   Представим атом водорода в молекуле; под действием полей других атомов валентная s орбиталь поляризуется и преобретает симметрию

(шар→ эллипс). Тогда для описания поляризованной функции нужны базисные функции с большим l:

$$s(valence) \to p(polarization)$$

$$p(valence) \to d(polarization)$$
$$d(valence) \to f(polarization)$$

Иногда можно использовать в больших молекулах вместо диффузных функции поляризационные функции соседей. Валентное расщепление базисного набора — число линейно независимых функций с данным значением l:
Дважды расщепленные — cc-pv<u>DZ</u>, $6-\underline{31}$G
Трижды расщепленные — cc-pv<u>TZ</u>, $6-\underline{311}$G
cc — корреляционно согласованные — много одинаковых базисных функций

$$\chi_1 = \sum_{i=1}^{N} C_i e^{-\alpha_i r^2}$$

$$\chi_2 = \sum_{i=1}^{N} C_i' e^{-\alpha_i r^2}$$

$$\langle \chi_1 | A | \chi_2 \rangle = \sum_i \sum_j C_i C_j' \langle e^{-\alpha_i r^2} | A | e^{-\alpha_j r^2} \rangle$$

Получается, что все средние значения сводятся к вычислению гауссовых примитивов. Тогда можем посчитать интегралы на одних и тех же функциях один раз, а потом просто суммировать.

cc-pvDZ углерода = 3(количество)s, 2p, 1d
cc-pvQZ водорода = 4s, 3p, 2d, 1f
aug-cc-pvDZ углерода = 3s + 1s, 2p + 1p, 1d + 1d (расширенный)
d-aug-cc-pvTZ водорода = 3s + 2s, 2p + 2p, 1d + 2d (дважды расширенный)
(9s,4p,1d)/[3s,2p,1d] = cc-pvDZ — 9 разных гауссовых примитивов собраны в 3 s–функций, 4 — в 2 p, 1 — в одну d.

$$\chi(k,m,n) = x^k y^m z^n \sum_{i=1}^{K} N_i(k,m,n) C_i e^{-\alpha_i r^2} =$$

$$= \sum_{i=1}^{K} C_i N_i(k,m,n) \phi_i(k,m,n)$$

где C_i — коэффициенты контрактации при нормированных примитивах (из файла базиса)

$$|\phi_i(k,m,n)|^2 = \int x^{2k} y^{2m} z^{2n} e^{-2\alpha_i r^2}\, dxdydz =$$

$$= \left(\int x^{2k} e^{-2\alpha_i x^2}\, dx\right)\left(\int y^{2m} e^{-2\alpha_i y^2}\, dy\right)\left(\int z^{2n} e^{-2\alpha_i z^2}\, dz\right)$$

$$\int x^{2k} e^{-2\alpha_i x^2}\, dx = \frac{(-1)^k}{2^k}\frac{\partial^k}{\partial \alpha_i^k}\int e^{-2\alpha_i x^2}\, dx = \frac{(-1)^k}{2^k}\frac{\partial^k}{\partial \alpha_i^k}\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha_i}} =$$

$$= \frac{(-1)^k}{2^k}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{(-1)^k(2k-1)!!}{2^k}\alpha_i^{-k-1/2} = \frac{(2k-1)!!}{2^{2k}}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\alpha_i^{-k-1/2}$$

$$N_i = \left(|\phi_i(k,m,n)|^2\right)^{-1/2} =$$

$$= \left(\frac{(2k-1)!!}{2^{2k}}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\alpha_i^{-k-1/2}\frac{(2m-1)!!}{2^{2m}}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\alpha_i^{-m-1/2}\frac{(2n-1)!!}{2^{2n}}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\alpha_i^{-n-1/2}\right)^{-1/2} =$$

$$= \left(\left(\frac{\pi}{2\alpha_i}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{4\alpha_i}\right)^{l}(2k-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!\right)^{-1/2}$$

$$= \left(\sqrt{\frac{2\alpha_i}{\pi}}\right)^{3/4}\left(\frac{(4\alpha_i)^l}{(2k-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!}\right)^{1/2}$$

$$\langle\chi(k,m,n)|\chi(k,m,n)\rangle = \sum_{i,j} C_i C_j N_i(k,m,n) N_j(k,m,n) I_{ij}(k,m,n)$$

$$I_{ij}(k,m,n) = \int x^{2k} y^{2m} z^{2n} e^{-(\alpha_i+\alpha_j) r^2}\, dxdydz =$$

$$= I_{ij}(k) I_{ij}(m) I_{ij}(n)$$

$$I_{ij}(k) = \int x^{2k} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)x^2}\, dx$$

$$I_{ij}(m) = \int y^{2m} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)y^2}\, dy$$

$$I_{ij}(n) = \int z^{2n} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)z^2}\, dz$$

$$I_{ij}(k) = \frac{(2k-1)!!\sqrt{\pi}}{2^k(\alpha_i+\alpha_j)^{(2k+1)/2}}$$

$$I_{ij}(k,m,n) = \frac{(2k-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!\pi^{3/2}}{2^L(\alpha_i+\alpha_j)^{(2L+3)/2}}$$

где $L = k+m+n$

4. комбинация s, p_x, p_y, p_z с одинаковыми экспонентами, но разными коэффициентами контрактации — L функция. В файле базисов состоит из трех колонок — показатель экспоненты, коэффициенты контрактации для s функции, коэффициенты контрактации для p функции. Можно чуть быстрее считать двухэлектронные интегралы.

5. optimized general:
   Вариационная задача имеет вид:

$$\begin{cases} g_1 = C_1 f_1 + C_2 f_2 + C_3 f_3 + C_4 f_4 \\ g_2 = C_1' f_1 + C_2' f_2 + C_3' f_3 + C_4' f_4 \\ g_3 = f_4 \end{cases}$$

   Но тогда можно последнюю функцию выкинуть из первых двух, перенормировать базис и разбить задачу на два куска.

Этапы работы с файлом:

1. считать базисный набор из файла;

2. явно добавить угловую зависимость;

3. пересчитать коэффициенты контрактации с учетом нормировок примитивов;

4. перенормировать базисную функцию.

Дальше занимаемся приложением такого базиса к файлу с геометриями.