

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:  $\alpha \rightarrow 0$  имеем сильно размытый гаусс.

Нужны для описания анионов или систем с сильно "распухшей" электронной оболочкой. Сродство к электрону: в квантовомеханических расчетах оно может быть только отрицательно ( $E(A^\ominus) - E(A) < 0$ ), в противном случае расчет 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 приобретает симметрию

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

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

$$p(valence) \rightarrow d(polarization)$$

$$d(valence) \rightarrow f(polarization)$$

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 —  $ss\text{-}pv\text{DZ}$ , 6 —  $\underline{31G}$

Трижды расщепленные —  $ss\text{-}pv\text{TZ}$ , 6 —  $\underline{311G}$

$ss$  — корреляционно согласованные — много одинаковых базисных функций

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \sum_{i=1}^N C_i e^{-\alpha_i r^2} \\ \chi_2 &= \sum_{i=1}^N C'_i e^{-\alpha_i r^2} \\ \langle \chi_1 | A | \chi_2 \rangle &= \sum_i \sum_j C_i C'_j \langle e^{-\alpha_i r^2} | A | e^{-\alpha_j r^2} \rangle\end{aligned}$$

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.

$ss\text{-}pv\text{DZ}$  углерода = 3(количество)s, 2p, 1d

$ss\text{-}pv\text{QZ}$  водорода = 4s, 3p, 2d, 1f

$aug\text{-}ss\text{-}pv\text{DZ}$  углерода = 3s + 1s, 2p + 1p, 1d + 1d (расширенный)

$d\text{-}aug\text{-}ss\text{-}pv\text{TZ}$  водорода = 3s + 2s, 2p + 2p, 1d + 2d (дважды расширенный)

(9s,4p,1d)/[3s,2p,1d] =  $ss\text{-}pv\text{DZ}$  — 9 разных гауссовых примитивов собраны в 3 s-функций, 4 — в 2 p, 1 — в одну d.

$$\begin{aligned}\chi &= \sum_{i=1}^K \sum_{\substack{\{k,m,n\} \\ k+m+n=l}} N_i(k, m, n) x^k y^m z^n C_i e^{-\alpha_i r^2} = \\ &= \sum_{i=1}^K C_i \sum_{\substack{\{k,m,n\} \\ k+m+n=l}} N_i(k, m, n) \phi_i(k, m, n)\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
|\phi_i(k, m, n)|^2 &= \int x^{2k} y^{2m} z^{2n} e^{-2\alpha_i r^2} dx dy dz = \\
&= \left( \int x^{2k} e^{-2\alpha_i x^2} dx \right) \left( \int y^{2m} e^{-2\alpha_i y^2} dy \right) \left( \int z^{2n} e^{-2\alpha_i z^2} dz \right) \\
\int x^{2k} e^{-2\alpha_i x^2} dx &= \frac{(-1)^k}{2^k} \frac{\partial^k}{\partial \alpha_i^k} \int e^{-2\alpha_i x^2} dx = \frac{(-1)^k}{2^k} \frac{\partial^k}{\partial \alpha_i^k} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha_i}} = \\
&= \frac{(-1)^k}{2^k} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{(-1)^k (2k-1)!!}{2^k} \alpha_i^{-k-1/2} = \frac{(2k-1)!!}{2^{2k}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \alpha_i^{-k-1/2} \\
N_i &= (|\phi_i(k, m, n)|^2)^{-1/2} = \\
&= \left( \frac{(2k-1)!!}{2^{2k}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \alpha_i^{-k-1/2} \frac{(2m-1)!!}{2^{2m}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \alpha_i^{-m-1/2} \frac{(2n-1)!!}{2^{2n}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \alpha_i^{-n-1/2} \right)^{-1/2} = \\
&= \left( \left( \frac{\pi}{2\alpha_i} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{4\alpha_i} \right)^l (2k-1)!! (2m-1)!! (2n-1)!! \right)^{-1/2} \\
&= \left( \sqrt{\frac{2\alpha_i}{\pi}} \right)^{3/4} \left( \frac{(4\alpha_i)^l}{(2k-1)!! (2m-1)!! (2n-1)!!} \right)^{1/2}
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
I_{ij}(k, m, n, k', m', n') &= \int x^{k+k'} y^{m+m'} z^{n+n'} e^{-(\alpha_i + \alpha_j) r^2} dx dy dz = \\
&= I_{ij}(k, k') I_{ij}(m, m') I_{ij}(n, n') \\
I_{ij}(k, k') &= \int x^{k+k'} e^{-(\alpha_i + \alpha_j) x^2} dx \\
I_{ij}(m, m') &= \int y^{m+m'} e^{-(\alpha_i + \alpha_j) y^2} dy \\
I_{ij}(n, n') &= \int z^{n+n'} e^{-(\alpha_i + \alpha_j) z^2} dz
\end{aligned}$$

Если хотя бы одна из сумм:  $(k + k')$ ,  $(m + m')$ ,  $(n + n')$  — нечетна, то весь интеграл равен нулю. Иначе:

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

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

где  $L = k + m + n$ ,  $L' = k' + m' + n'$

4. комбинация  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  с одинаковыми экспонентами, но разными коэффициентами контракции —  $L$  функция. В файле базисов состоит из трех колонок — показатель экспоненты, коэффициенты контракции для  $s$  функции, коэффициенты контракции 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 контракции с учетом нормировок примитивов;
4. перенормировать базисную функцию.

Дальше занимаемся приложением такого базиса к файлу с геометриями.