

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 — $ss-pvDZ$, 6 — $31G$

Трижды расщепленные — $ss-pvTZ$, 6 — $311G$

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.

$ss-pvDZ$ углерода = 3(количество)s, 2p, 1d

$ss-pvQZ$ водорода = 4s, 3p, 2d, 1f

aug- $ss-pvDZ$ углерода = 3s + 1s, 2p + 1p, 1d + 1d (расширенный)

d-aug- $ss-pvTZ$ водорода = 3s + 2s, 2p + 2p, 1d + 2d (дважды расширенный)

(9s,4p,1d)/[3s,2p,1d] = $ss-pvDZ$ — 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 контрактации при нормированных примитивах (из файла базиса)

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

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 контракции с учетом нормировок примитивов;
4. перенормировать базисную функцию.

Дальше занимаемся приложением такого базиса к файлу с геометриями.