

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

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

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

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

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.

$ss\text{-}pv\text{DZ}$ 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.

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

где C_i — коэффициенты контракции при нормированных примитивах (из файла базиса), N_i — нормировка примитива:

$$1 = N_i^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\alpha_i r^2} dx dy dz = N_i^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{-2\alpha_i r^2} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi =$$

$$\begin{aligned}
&= 2\pi N_i^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha_i r^2} r^2 dr = \pi N_i^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha_i r^2} r^2 dr = \\
&= -\frac{\pi}{2} N_i^2 \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \int_0^\infty e^{-2\alpha_i r^2} dr = -\frac{\pi}{2} N_i^2 \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \frac{1}{\sqrt{2\alpha_i}} \int_0^\infty e^{-(r\sqrt{2\alpha_i})^2} dr \sqrt{2\alpha_i} = \\
&= -\frac{\pi}{2} N_i^2 \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha_i}} = \frac{N_i^2}{2} \left(\frac{\pi}{2\alpha_i} \right)^{3/2} \\
N_i^2 &= 2 \left(\frac{2\alpha_i}{\pi} \right)^{3/2}, \quad N_i = \sqrt{2 \left(\frac{2\alpha_i}{\pi} \right)^{3/2}}
\end{aligned}$$

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.