

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

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

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

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

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.

$ss-pvDZ$  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.

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

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

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

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

Дальше занимаемся приложением такого базиса к файлу с геометриями.