

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

# threshold beyond average bond length to cutoff
bond_thresh = 1.2

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 0.88, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```

# Базисні набори

## Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

# Варіаційний принцип для обмеженого базису

## Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

```
# import sys, math
## Compute the average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

```
# covalent (or ionic) radii by atom (in Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Mg': 1.22, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.68, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

$$W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}. \quad (2)$$

# Варіаційний принцип для обмеженого базису

## Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

```
# import sys, math
## Constants: # the threshold beyond which average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

```
# covalent (or ionic) radii by atom element (angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
    'Ni' : 0.71, 'Cu' : 0.60, 'Zn' : 0.66, 'Ga' : 0.62, 'Ge' : 0.60, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 0.00}
```

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j^* \chi_j^* \hat{H} \sum_{k=1}^n c_k \chi_k d\tau =$$

$$= \sum_{j=1}^n c_j^* c_k \sum_{k=1}^n \int \chi_j^* \hat{H} \chi_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k H_{jk}.$$

# Варіаційний принцип для обмеженого базису

## Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

```
# import sys, math
## Constants: # the threshold beyond which average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

```
# covalent (or ionic) radii by atom element (angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
             'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
```

```
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
```

```
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'K' : 1.18, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
```

```
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Mn' : 0.73, 'Fe' : 0.67, 'Co' : 0.61, 'Ge' : 0.64,
```

```
'Ni' : 0.49, 'Cr' : 0.41, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
```

```
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.30, 'Rb' : 0.90}
```

$$\int \phi^* \phi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j^* \chi_j^* \sum_{k=1}^n c_k \chi_k d\tau =$$

$$= \sum_{j=1}^n c_j^* c_k \sum_{k=1}^n \int \chi_j^* \chi_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk}.$$

де  $S_{jk} = \int \chi_j^* \chi_k d\tau$  — інтеграли перекривання.

# Варіаційний принцип для обмеженого базису

## Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

`import sys, math`  
`апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно`  
`незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):`

```
# the should beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

```
# covalent (or ionic) radii by atom element (angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'B': 1.10, 'Si': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Li': 1.00, 'Al': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Ti': 0.86, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }
```

$$W = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk}}. \quad (3)$$

є функцією від  $n$  незалежних змінних  $c_1, c_2, \dots, c_n$ :

$$W = W(c_1, c_2, \dots, c_n).$$

# Варіаційний принцип для обмеженого базису

## Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

`import sys, math`  
`апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно`  
`## Сонституто, є`  
`незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):`

```
#  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ : average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

# covalent (or ionic) radii by atom element (angstroms) from

# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft Appendix 6, pgs 1013-1014

```
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
'Ne': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'P': 1.19, 'I': 1.33, 'Se': 0.30,
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.50, 'Ga': 1.12, 'Ge': 0.22, 'As': 1.22,
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.00}
```

Умовою мінімуму у функції  $W = W(c_1, c_2, \dots, c_n)$  є:

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

Яка приводить до рівнянь, розв'язками яких є коефіцієнти  $c_i$ :

$$\sum_{k=1}^n (H_{ik} - S_{ik} W) c_k = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

## Варіаційний принцип для обмеженого базису

## Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ : range of covalent radii to determine bond cutoff  
bond thresh = 1.2

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
```

Яка приводить до рівнянь, розв'язками яких є коефіцієнти  $c_i$ :

$$\sum_{k=1}^n (H_{ik} - S_{ik}W)c_k = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

Отримана система лінійних однорідних рівнянь має нетривіальні розв'язки тільки тоді, коли її детермінант дорівнює нулю:

$$\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0. \quad (5)$$

## Варіаційний принцип для обмеженого базису

## Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ : range of covalent radii to determine bond cutoff  
bond thresh = 1.2

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \text{ from Appendix 6, pgs 1013-1014} \quad (1)$$

$$\det(H_{ii} - S_{ii}W) = 0. \quad (5)$$

Розв'язком цього характеристичного рівняння знаходять  $n$  коренів  $W_1, W_2, \dots, W_n$ :

$$W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_n.$$

Найменше значення  $W_1$  є оцінкою зверзу енергії основного стану, решта коренів в рамках варіаційного методу Рітца є оцінками зверху для енергії відповідних збуджених станів.

# Варіаційний принцип для обмеженого базису

## Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

```
# import sys, math
# Compute the average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

```
# covalent (or ionic) radii by atom element (angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'B' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.10, 'P' : 0.90, 'S' : 0.75,
    'Ca' : 1.00, 'V' : 0.73, 'Cr' : 0.61, 'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 0.00}
```

Включення додаткових функцій  $\chi_k$  в (1) підвищує точність розрахованих значень енергій. Якщо функції  $\{\chi_k\}$  у (1) утворюють повний набір, то ми отримаємо точні хвильові функції системи.

У квантовій хімії в якості базису можуть використовуватись мільйони доданків у (1) щоб отримати точні результати для молекул. Очевидно, для цієї роботи необхідний комп'ютер.

# Побудова базисів

У квантової хімії є два основні підходи до побудови базисів.

## 1. Метод молекулярних орбіталей (МО) як лінійна комбінація атомних орбіталей (АО) (скор. МО ЛКАО)

Його ідея полягає в наступному. Молекула – це набір атомів. До великого об'єднання в молекулу, кожен атом мав свою електронну оболонку, в якій електрони жили собі на його особистих (атомних) орбіталях (АО). А потім прийшли інші атоми, і довелося електронам розподілитися якось по-новому. Але, інші атоми – це по-суті збурення, а значить нові стани можуть бути схожі на старі, і значить в якості базису має сенс взяти стани електронів, які у них були до великого об'єднання атомів в молекулу. Очевидно, що цей хід думок більше черпає ідеї з образу сферичної молекули в вакуумі, тому він є основним саме для таких систем.

## 2. Плоскі хвилі.

Стани вільного електрона — або так звані плоскі хвилі. Тому такий базис використовується в основному для кристалічних тіл. У ньому передбачається, що електрони рухається в нескінченній періодичній решітці, а атоми, до яких електрон притягается, це всього-лише збурення в його мандрах по кристалу.

# Базиси для МО ЛКАО

## Орбіталі слейтерівського типу (STO)

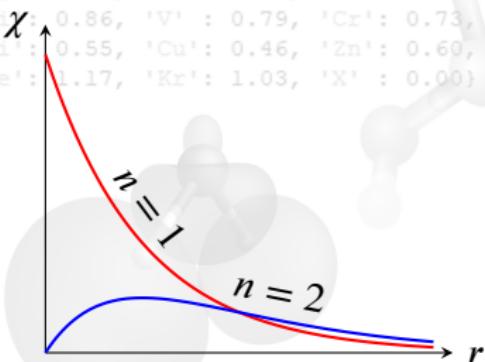
В якості базисних функцій для розрахунків використовують орбіталі слейтерівського типу (STO), нормалізована форма яких має вигляд:

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\chi_s = \frac{(2\zeta_s)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta_s r} \cdot Y_{lm}(\theta, \phi).$$

```
# covalent (or ionic) radii from "Handbook of Chemistry and Physics", Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B' : 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.75, 'Fe': 0.77,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00}
```



Орбітальна експонента  $\zeta$ :

$$\zeta = \frac{Z - \sigma}{n}$$

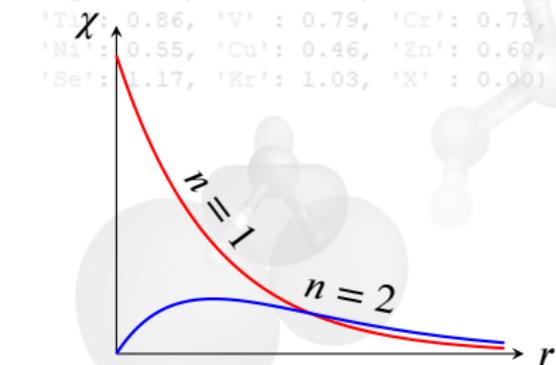
де  $Z$  – заряд ядра,  
 $\sigma$  – константа екронування,  
 $n$  – ефективне квантове число.

# Базиси для МО ЛКАО

## Орбіталі слейтерівського типу (STO)

В якості базисних функцій для розрахунків використовують орбіталі слейтерівського типу (STO), нормалізована форма яких має вигляд:

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
# covalent (or ionic) radius in Angstroms (Angström)
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Wiley, 2008, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B' : 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.75, 'Fe': 0.75,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00}
```



Радіальні частини STO не мають вузлів і задовільняють асимптотичній поведінці точної хвильової функції поблизу ядра та на великих відстанях від нього. При  $l = n - 1$  STO переходить в АО воднеподібного атома.

# Орбіталі гаусового типу (GTO)

Про базиси *Слєта Л. О., Іванов В. В.* Квантова хімія. Х. : Фоліо, 2007. 443 с. ISBN 978-966-8319-93-8, Глава 14, §14.1 або *Levine I. N.* Quantum Chemistry. 7th ed. Pearson, imp 2014. 714 p. ISBN 978-0321803450, Chapter 15, 15.4

`## CONSTANTS ##`

- Для атомних розрахунків цілком достатньо використовувати в якості базисних функцій слейтерівські орбіталі (STO),

параметри  $\zeta$  цих орбіталей табульовані.

# threshold beyond which average of covalent radii is determined by bond\_threshold  
# "Inorganic" basis sets for molecular wavefunctions containing cov\_rads atoms from Z = 2 to Z = 54. // J. Chem. Phys. 1974. Т. 60. С. 4725—4729]  
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 1.07, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,  
'Ne': 0.34, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,  
'Mg': 0.55, 'Al': 0.66, 'Zn': 0.60, 'Ca': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,  
'Se': 1.22, 'Te': 1.03,

- При проведенні молекулярних розрахунків, взяття інтегралів (елементи матриці Фока, та матриці перекриття) із-за наявності фактора  $e^{-\zeta r}$  становить математичні труднощі.

- В якості базисних функцій використовувати орбіталі, в яких замість фактора  $e^{-\zeta r}$  вводиться  $e^{-\alpha r^2}$ , такі орбіталі називаються орбіталі гаусового типу GTO (gaussian-type orbitals).

[Boys S. F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. // Proc. R. Soc. 1950. Т. A200 (1063). С. 542—554]

# Базисні функції 1s-STO та 1s-GTO

$$\chi = \left( \frac{\zeta}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta r}$$

imp. ID: sys, mathtools

$$g = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

## ORBITAL STO

*STO*

*GTO*

# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff  
bond\_thresh = 1.2

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry", 3rd Ed., Housecroft, Appendix 6, pgs 101-1014
cov_rads = { 'H' : 0.0, 'He' : 0.77, 'Li' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.3, 'He' : 0.30,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Ar' : 1.00, 'F' : 0.75, 'Rb' : 1.48, 'Cs' : 1.60, 'Ne' : 0.84,
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Cl' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.00, 'Si' : 1.00, 'K' : 1.38, 'Mn' : 0.67, 'Ne' : 0.61, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'In' : 0.90, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Rb' : 1.60 }
```

1

0.8

0.6

0.4

0.2

0

0

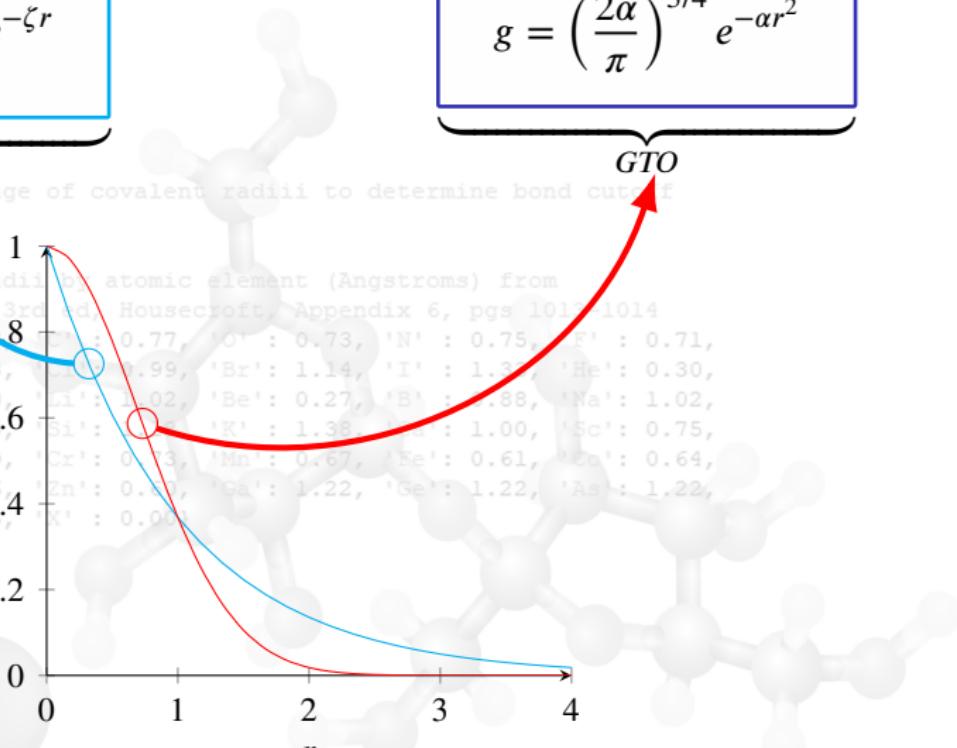
1

2

3

4

*r*



# Загальний вигляд GTO

Орбіталі гаусового типу мають вигляд:

```
import math

## CONSTANTS ##
GTO(x, y, z; α, i, j, k) =  $\left(\frac{2α}{π}\right)^{3/4} \sqrt{\frac{(8α)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}} x^i y^j z^k e^{-αr^2}$ 

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rad = {
```

- при  $i + j + k = 0$  (тобто, коли  $i = 0, j = 0, k = 0$ ) GTO називаються *s*-типу;
- при  $i + j + k = 1$  ми маємо GTO *p*-типу;
- при  $i + j + k = 2$  ми маємо GTO *d*-типу;
- ...

Існує шість GTO *d*-типу, з множниками  $x^2, y^2, z^2, xy, xz$  та  $yz$ . П'ять лінійних комбінацій (множники  $xy, xz, yz, x^2 - y^2$  і  $3z^2 - r^2$ ) можна утворити так, щоб вони мали однакову куту поведінка як п'ять реальних *3d* АО; шоста комбінація з множником  $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$  подібна функції *3s*. Ця шоста комбінація часто опускається з базового набору.

# Недоліки GTO. Контрактація базису

- Поведінка GTO не схожа на справжню поведінку АО поблизу ядра, і швидко спадає на нескінченості (на відміну від STO).
- Якщо взяти достатню кількість GTO, можна апроксимувати STO.

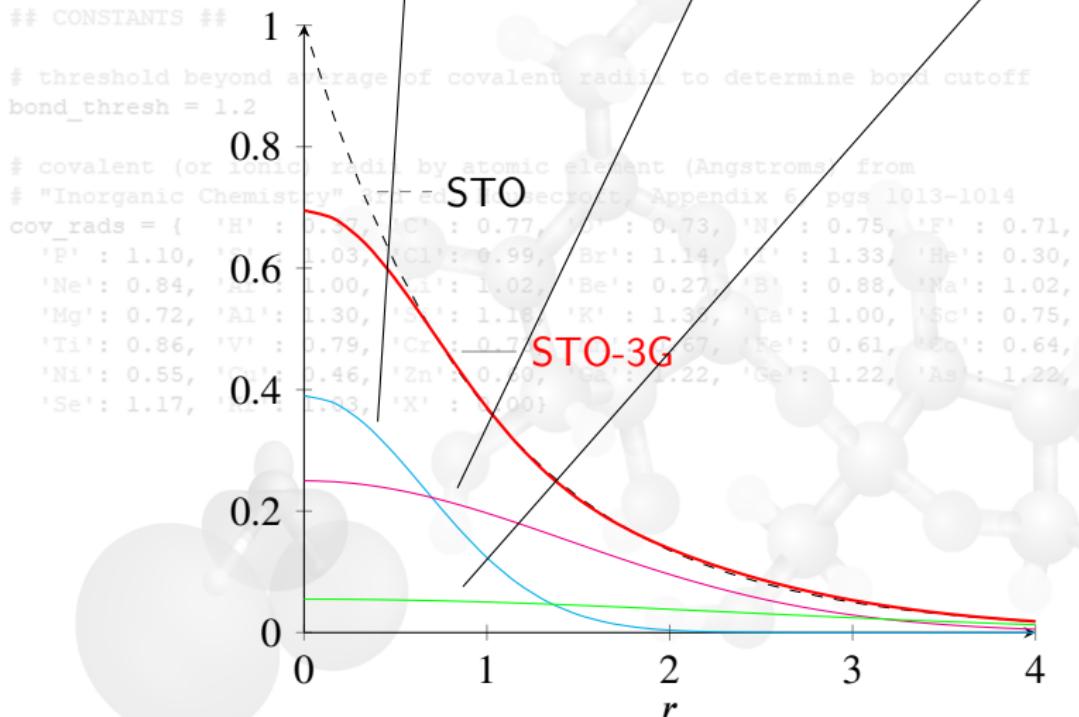
$$\text{STO} \approx \text{CGTO} = \sum \text{GTO},$$

Набір GTO що апроксимують STO — називається **стисненням**, або **контрактацією** (contractation) базису (CGTO — contracted GTO's).

Базиси STO-NG, де  $N$  — число гаусових функцій (GTO), які стискають (контрактують) одну орбіталь STO називають **мінімальним базисом**. Під терміном мінімальний базис розуміють базисний набір, при якому **число базисних функцій атома визначається числом заповнених оболонок атома**.

# Приклад контрактації STO-3G

$$\text{STO-3G} = c_1 \cdot \left( \frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_1 r^2} + c_2 \cdot \left( \frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_2 r^2} + c_3 \cdot \left( \frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_3 r^2}$$



# Контрактація базисів

Для компактного опису базису використовують спеціальні позначення. Один з найбільш інформативних способів полягає в переліченні примітивних функцій і результатів їхньої контрактації.

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.03, 'Na' : 1.02, 'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30,
    'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75, 'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79,
    'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64, 'Ni' : 0.72, 'Cu' : 0.63,
    'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22, 'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```

## Запис

означає, що

- 11 гаусових  $s$ -функцій утворює 4 STO типу  $s$ ,
- 4 гаусові  $p$ -функції формують 3 STO типу  $p$ ,
- 2 гаусові  $d$ -функції утворюють одну STO типу  $d$
- одна гаусова  $f$ -функція відповідає одній STO типу  $f$ .

# Ієрархія базисів

## 1. Мінімальний базис.

Мінімальний базисний набір (minimal basis set) — набір, в якому для кожного атома в молекулі використовується одна базисна функція для кожної орбіталі.

```
## CONSTANTS ##
```

## 2. Розширені атомні базисні набори — кожну атомну орбіталь описують великою кількістю базисних функцій.

```
# Covariance matrix for atomic basis functions (Double Zeta)
```

Розрізняють двоекспоненційний (Double Zeta), триекспоненційний (Triple Zeta) базиси, тощо. Якщо розширення базису застосовується тільки до валентних орбіталей, базиси називаються **валентно-розділеними**.

```
'Ne': 0.81, 'Al': 1.00, 'Li': 1.00, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,  
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,  
'Ti': 0.80, 'Cl': 0.75, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,  
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

Застосовуються при описі хімічного зв'язку для врахування зміщення центру тяжіння електронного заряду, а також абсолютно необхідні для розрахунків з урахуванням кореляції електронів, щоб забезпечити опис збуджених станів.

## 4. Дифузні функції.

Важливі для правильного опису аніонів та слабких зв'язків (наприклад, ван-дер-ваальсових та водневих зв'язків). Зазвичай це гауссіані *s*- і *p*-типу з малими експоненціальними множниками, що повільно спадають зі збільшенням відстані від ядра.

# Молекулярні базиси Попла

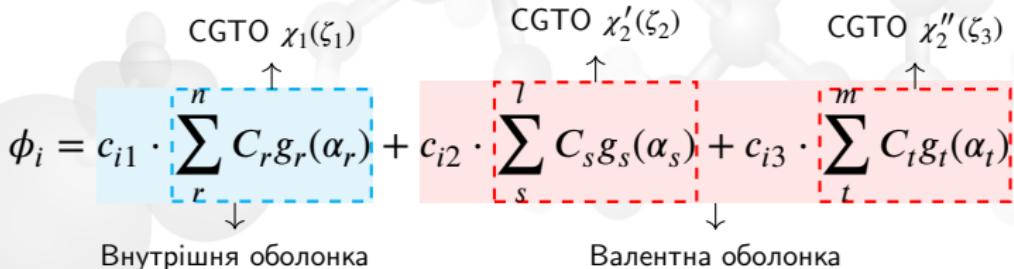
Валентно-розділений базовий набір всіх атомів молекули:

```
import sys, math

## CONSTANTS ##
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

n-ImG, n-ImkG

- $n$  — задає число GTO для опису внутрішніх оболонок,
- Дві цифри  $l$  та  $m$  (або три  $l, m$ , та  $k$ ) визначає число GTO, що входять до CGTO для валентних оболонок.
- Кількість цифр  $lm$  або  $lmk$  вказують на валентний набір, що використовується — Double Zeta або Triple Zeta.



# Молекулярні базиси Попла

```
import sys, math
```

```
## Constants
```

```
# threshold beyond average of each atom's radii to define bond cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

**Хвильові функції атомів в молекулах деформуються! Для опису їх спотворень в атомні базисні набори включають додаткові функції !**

```
# cov_rads = {atom: 0.0 for atom in ('H', 'He', 'Li', 'Be', 'B', 'C', 'N', 'O', 'F', 'Ne', 'Mg', 'Al', 'Si', 'P', 'S', 'Cl', 'Ar', 'K', 'Ca', 'Sc', 'Ti', 'V', 'Cr', 'Mn', 'Fe', 'Co', 'Ni', 'Cu', 'Zn', 'Ga', 'Ge', 'As', 'Se', 'Te', 'I', 'Xe')}
```

Основні включення в базисні набори розділяють на:

- поляризаційні функції  $d$ -типу для неводневих атомів (позначається  $n\text{-}l\text{m}^*$  або  $n\text{-}l\text{mkG}^*$ ) або  $p$ -функцій для атомів водню ( $n\text{-}ijG^{**}$  та  $n\text{-}lm^{**}$ ).
- дифузні функції  $s$ -типу і трьох  $p$ -типу (позначається  $n\text{-}l\text{m+G}$  або  $n\text{-}l\text{mk+G}$ ). Набори  $n\text{-}l\text{m++G}$  та  $n\text{-}l\text{mk++G}$  отримані з попередніх додавань для атома водню трьох дифузних GTO  $p$ -типу.

# Мінімальні базиси STO-nG

```
import sys, math
```

- Мінімальний базис (або одноекспоненційний, Single Zeta)
  - набір, в якому для кожного атома в молекулі використовується одна базисна функція дляожної орбіталі.

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from # "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014			
Atom	Набір STO	Число функцій	
'H' : 0.37, 'P' : 1.10, 'Ne' : 0.84, 'Mg' : 0.72, 'Ti' : 0.86, 'Ni' : 0.55, 'Se' : 1.17,	H, He	1s	1
'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Ar' : 1.00, 'Al' : 1.30, 'V' : 0.79, 'Cu' : 0.46, 'Kr' : 1.03,	Li – Ne	1s2s2p	5
'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30, 'Na' : 1.02, 'Sc' : 0.75, 'Fe' : 0.67, 'Ca' : 1.00, 'Zn' : 0.60, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,	Na – Ar	1s2s3s3p	9

- Для кожного з атомів від Na до Ar мінімальними АО є  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_{x,y,z}$ ,  $3s$ ,  $3p_{x,y,z}$  (але не  $3d$ ).

# Поляризаційні функції<sup>1</sup>

- ```

import sys, math
## CONSTANTS
# threshold for bond length to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
# covalent radii (Å) read by script from Inorganic Chemistry 3rd Ed. Housecroft & Sharpen, pg. 1013-1014
# "Inorganic Chemistry" 3rd Ed. Housecroft & Sharpen, Appendix 1, pgs 1013-1014
cov_rads = {
    'H': 0.77, 'Li': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'C': 1.03, 'Cl': 0.99, 'B': 1.14, 'O': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Mg': 0.72, 'Al': 0.83, 'S': 1.07, 'Mn': 0.67, 'Cr': 0.73, 'Be': 0.61, 'Ca': 0.64,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zr': 0.66, 'Sn': 0.60, 'Pb': 0.64, 'Bi': 1.22
}
  
```
- Поляризаційні функції є базисними функціями із вищим кутовим моментом, наприклад, функції *p*-типу функції в атомі H або *d*-типу для O.
  - Поляризаційні функції вносяться в набір, якщо розглядається поляризація атомів (в електричних полях, або в молекулах).
    - Наприклад, дипольний момент  $\text{H}_2\text{O}$  становить  $0.96 \text{ } ea_0$  для базису 6-31G, і більш точне значення  $0.83 \text{ } ea_0$  для базису 6-31G\*.
    - Іншим прикладом є бар'єр для обертання в  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Взаємодія між диполями вздовж полярних зв'язків OH описується точніше завдяки поляризаційним функціям.

<sup>1</sup> Включення до базисного набору поляризаційних функцій вказується літерою «P» або зірочкою «\*».

# Дифузні функції<sup>2</sup>

- В аніонах, наприклад, зайвий електрон дуже слабко зв'язаний з ядром, що проявляється в низькій спорідненості з електроном і значною віддаленістю електронної густини від ядра. Тому, властивості аніонів погано відтворюються навіть з величими базовими наборами.
- Для усунення невідповідності з експериментом в базисний поляризаційний набір включають дифузні функції  $s$  і  $p$ -типу з малими значеннями експоненціальних коефіцієнтів  $\alpha$ , що обумовлює великий розмір і віддаленість цих функцій від ядра.

Результати розрахунку енергій депротонування (ккал/моль) деяких сполук:

| Реакція                                                              | STO-3G | 3-21G | 6-31G(d) | 6-31+G(d) | Експеримент |
|----------------------------------------------------------------------|--------|-------|----------|-----------|-------------|
| $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^- + \text{H}^+$                 | 560    | 453   | 457      | 435       | 426         |
| $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$            | 565    | 450   | 429      | 402       | 398         |
| $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$            | 602    | 432   | 409      | 374       | 376         |
| $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}^- + \text{H}^+$ | 496    | 405   | 403      | 382       | 381         |

<sup>2</sup> Включення дифузних функцій до базису позначається символом «+»

# Застосування базисів Попла

Базисні набори розроблені досить давно і на сьогодні забезпечують одержання результатів лише середнього рівня точності.

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

| Базиси                   | Число базисних функцій |        | Опис                                                                                                       |
|--------------------------|------------------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                          | Неводневі атоми        | Водень |                                                                                                            |
| STO-3G                   | 5                      | 1      | Економічний з точки зору витрат часу та машинних ресурсів. Точність дуже низька. Для тестових розрахунків. |
| 3-21G                    | 9                      | 2      | Точніше описує валентні орбіталі і системи без поляризації.                                                |
| 6-31G* або 6-31G(d)      | 15                     | 2      | Системи з анізотропією заряду                                                                              |
| 6-31G** або 6-31G(d,p)   | 15                     | 5      | Там де є водневий зв'язок                                                                                  |
| 6-31+G* або 6-31+G(d)    | 19                     | 2      | Молекули з неподіленими парами, молекулярні аніони, збуджені стани.                                        |
| 6-31+G** або 6-31+G(d,p) | 19                     | 5      | Уточнення для попереднього базису                                                                          |

# Кореляційно-узгоджені базиси

cc-pV<sub>x</sub>Z,

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

де  $x$  – експоненціальність базису ( $x = D, T, Q, 5, 6, 7, \dots$ )

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

`bond_threshold` • набори спеціально розроблені для урахування електронної кореляції та їх використання рекомендується для високоточних квантовохімічних розрахунків.

```
# covalent radii from Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
# "Inorganic Chemistry", 5th ed., Wiley, 2005, pgs 1013-1014
```

```
covalent_radii = { 'H': 0.37, 'He': 0.73, 'Li': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
```

```
'P': 0.88, 'Cl': 0.73, 'Ar': 1.00, 'O': 0.73, 'S': 0.88, 'Na': 1.02,
```

```
'Mg': 0.73, 'Al': 1.00, 'Si': 1.00, 'K': 1.00, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
```

```
'Ti': 0.73, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.73, 'Fe': 0.73, 'Co': 0.73,
```

```
'Ni': 0.73, 'Cu': 0.73, 'Zn': 0.73, 'Ga': 0.73, 'Ge': 0.73, 'As': 0.73,
```

```
'Se': 0.73, 'Br': 0.73, 'I': 0.73, 'Tl': 0.73, 'Pb': 0.73, 'Bi': 0.73,
```

- Поляризаційні функції включені до цих наборів за замовчуванням, їх не потрібно вказувати.

• Дифузні функції можуть бути додані вказівкою префікса `aug.`

- Набори дуже швидко збільшуються у розмірі при зростанні  $x$ .

Тому на звичайних робочих станціях розрахунки в цих базисах вищі за VQZ можливі лише малих молекул. Одночасно точність розрахунку швидко зростає і здебільшого базиси cc-VTZ і cc-pVQZ забезпечують гарну згода структурних параметрів молекул з експериментом.

# Кореляційно-узгоджені базиси

cc-pV<sub>x</sub>Z,

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

де  $x$  – експоненціальність базису ( $x = D, T, Q, 5, 6, 7, \dots$ )

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

`bond_threshold` • набори спеціально розроблені для урахування електронної кореляції та їх використання рекомендується для високоточних квантовохімічних розрахунків.

```
# covalent radii from Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
# "Inorganic Chemistry", 5th ed., Wiley, 2005, pgs 1013-1014
```

```
covalent_radii = { 'H': 0.37, 'He': 0.54, 'Li': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
```

```
'P': 0.88, 'Ar': 1.00, 'O': 0.72, 'Cl': 0.73, 'S': 0.88, 'Na': 1.02,
```

```
'Mg': 0.75, 'Al': 0.88, 'Si': 0.98, 'K': 1.00, 'Ca': 0.95, 'Sc': 0.75,
```

```
'Ti': 0.98, 'V': 1.17, 'Cr': 1.22, 'Mn': 1.22, 'Fe': 1.22, 'Co': 1.22,
```

```
'Ni': 0.95, 'Cu': 1.00, 'Zn': 1.00, 'Ga': 1.00, 'As': 1.00, 'Ge': 1.00,
```

```
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.90}
```

- Поляризаційні функції включені до цих наборів за замовчуванням, їх не потрібно вказувати.

- Дифузні функції можуть бути додані вказівкою префікса `aug.`

Контрактація GTO для атомів першого ряду

| cc-pVDZ  | cc-pVTZ     | cc-pVQZ       | cc-pVQ5Z        |
|----------|-------------|---------------|-----------------|
| (9s4p1d) | (10s5p2d1f) | (12s6p3d2f1g) | (14s9p4d3f2g1h) |
| [3s2p1d] | [4s3p2d1f]  | [5s4p3d2f1g]  | [6s5p4d3f2g1h]  |
| 14       | 30          | 55            | 91              |

## Basis Set Exchange

Базисні набори та літературні посилання для них доступні на веб-сайті Basis Set Exchange.

# Basis Set Exchange

Download GitHub Feedback About Help Request a basis set

All roles All

Total found: 652 basis sets

Select All Reset Selection

|          |             |       |          |             |       |          |             |       |          |             |       |        |         |          |            |        |         |           |          |         |                |                 |           |
|----------|-------------|-------|----------|-------------|-------|----------|-------------|-------|----------|-------------|-------|--------|---------|----------|------------|--------|---------|-----------|----------|---------|----------------|-----------------|-----------|
| 22aPa-NR | 22aPa-NR-CV | 3-21G | 32aPa-NR | 32aPa-NR-CV | 4-31G | 42aPa-NR | 42aPa-NR-CV | 5-21G | 52aPa-NR | 52aPa-NR-CV | 6-21G | 6-31+G | 6-31+G* | 6-31+G** | 6-31+G**-J | 6-31+G | 6-31+G* | 6-31+G*-J | 6-31+G** | 6-311+G | 6-311++G(d,2p) | 6-311++G(d,3pd) | 6-311++G* |
| H        | Li          | Ba    | Na       | Mg          | K     | Sr       | V           | Cr    | Ma       | Fe          | Co    | Ni     | Cu      | Zn       | Ge         | As     | Se      | Br        | Kr       | He      |                |                 |           |
| Rb       | Sr          | Y     | Zr       | Nb          | Mo    | Tc       | Ru          | Rh    | Pd       | Ag          | Cd    | In     | Sn      | Sb       | Te         | I      | Xe      |           |          |         |                |                 |           |
| Cs       | Ba          | Hf    | Ta       | W           | Re    | Ov       | Ir          | Pt    | Au       | Hg          | Tl    | Pb     | Bi      | Pe       | At         | Rn     |         |           |          |         |                |                 |           |
| Fr       | Ra          | Rf    | Db       | Sg          | Bh    | Hs       | Mt          | Ds    | Rg       | Cu          | Nd    | Fl     | Mc      | Lv       | Ts         | Og     |         |           |          |         |                |                 |           |
| La       | Cs          | Pr    | Nd       | Pm          | Sm    | Ew       | Gd          | Tb    | Dy       | Ho          | Er    | Tm     | Yb      | Lu       |            |        |         |           |          |         |                |                 |           |
| Ac       | Tb          | Pa    | U        | Np          | Pu    | An       | Cm          | Bk    | Cf       | Es          | Fm    | Md     | Nd      | Lr       |            |        |         |           |          |         |                |                 |           |

search basis sets...

References for selected basis

Plain Text Get References

Download basis set

Format ORCA Get Basis Set Advanced

# Задавання базису в ORCA

Базис 6-31+G\*\*



```

import sys, math
%basis
## CONSTANTS ##
NewGTO He
      S   3
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2  0.3842163400E+02    0.4013973935E-01
      2      0.5778030000E+01    0.2612460970E+00
# covalent radii (or ionization energy elements) 0.1241774000E+01
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'O': 0.60, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
              'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
              'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
              'Mg': 1.72, 'Al': 0.1100000000E+01, 'K': 1.00000000, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
              'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
              'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
              'Se': 1.17, 'Kr': 1.02, 'Xe': 0.00}
      1      0.2979640000E+00    1.00000000
      P   1
      Ne  1
      Ar  1
      Li  1
      Be  1
      B   1
      Na  1
      Ca  1
      Sc  1
      Ti  1
      V   1
      Cr  1
      Mn  1
      Fe  1
      Co  1
      Ni  1
      Cu  1
      Zn  1
      Ga  1
      Ge  1
      As  1
      Se  1
      Kr  1
      Xe  1
      end
      end
      Se  1
      Kr  1
      Xe  1

$$\chi_{1s} = C_1 \left( \frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_1 r^2} + C_2 \left( \frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_2 r^2} + C_3 \left( \frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_3 r^2}.$$


```

$$\chi_{2s} = C \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}.$$

$$\chi_{1p_{x,y,z}} = C \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \sqrt{4\alpha} (x, y, z) e^{-\alpha r^2}.$$