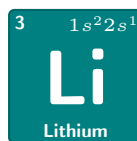


# Розрахунок атома



в ORCA

## 1. Розрахунки орбіталей в ORCA

Файл .inp

```
!ROHF SP STO-3G
!Printbasis
!PrintMOs

%coords
  CTyp xyz          # the type of coordinates = xyz or internal
  Charge 0          # the total charge of the molecule
  Mult 2            # the multiplicity = 2S+1 ; S = +1/2 - 1/2 = 1/2
  Units Angs        # the unit of length = angstroms or bohrs
  coords
    Li              0.000000      0.00000      0.00000
  end
end
```

## Базисні функції

```
# Basis set for element : Li
NewGTO Li
S 3
  1      16.1195750000      0.1543289703
  2       2.9362007000      0.5353281412
  3       0.7946505000      0.4446345410
S 3
  1       0.6362897000     -0.0999672298
  2       0.1478601000      0.3995128292
  3       0.0480887000      0.7001154686
P 3
  1       0.6362897000      0.1559162650
  2       0.1478601000      0.6076837007
  3       0.0480887000      0.3919573775
end;
```

## Виведення орбіталей в ORCA

### ORBITAL ENERGIES

| NO | OCC    | E(Eh)     | E(eV)    |
|----|--------|-----------|----------|
| 0  | 2.0000 | -2.353491 | -64.0417 |
| 1  | 1.0000 | -0.180172 | -4.9027  |
| 2  | 0.0000 | 0.130126  | 3.5409   |
| 3  | 0.0000 | 0.130126  | 3.5409   |
| 4  | 0.0000 | 0.130126  | 3.5409   |

### MOLECULAR ORBITALS

|     |     | 0         | 1         | 2         | 3         | 4         |
|-----|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|     |     | -2.35349  | -0.18017  | 0.13013   | 0.13013   | 0.13013   |
|     |     | 2.00000   | 1.00000   | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000   |
|     |     | -----     | -----     | -----     | -----     | -----     |
| 0Li | 1s  | -0.991218 | 0.281468  | -0.000000 | -0.000000 | -0.000000 |
| 0Li | 2s  | -0.034144 | -1.029840 | 0.000000  | 0.000000  | 0.000000  |
| 0Li | 1pz | -0.000000 | 0.000000  | 0.212225  | 0.933091  | 0.290348  |
| 0Li | 1px | -0.000000 | 0.000000  | -0.089877 | -0.277220 | 0.956594  |
| 0Li | 1py | -0.000000 | 0.000000  | 0.973079  | -0.229108 | 0.025030  |

Побудуємо орбіталі на основі розрахунків:

$$\begin{aligned}\phi_0 &= -0.991218 \cdot \text{STO}_{1s} + (-0.034144) \cdot \text{STO}_{2s}, \\ \phi_1 &= 0.281468 \cdot \text{STO}_{1s} + (-1.029840) \cdot \text{STO}_{2s}, \\ \phi_2 &= 0.212225 \cdot \text{STO}_{1p_z} + (-0.089877) \cdot \text{STO}_{1p_x} + 0.973079 \cdot \text{STO}_{1p_y}, \\ \phi_3 &= 0.933091 \cdot \text{STO}_{1p_z} + (-0.277220) \cdot \text{STO}_{1p_x} + (-0.229108) \cdot \text{STO}_{1p_y}, \\ \phi_4 &= 0.290348 \cdot \text{STO}_{1p_z} + 0.956594 \cdot \text{STO}_{1p_x} + 0.025030 \cdot \text{STO}_{1p_y}.\end{aligned}$$

Орбіталь  $\phi_0$  — двічі заселена, орбіталь  $\phi_1$  — заселена одним електроном. Інші орбіталі не заселені (*віртуальні*).

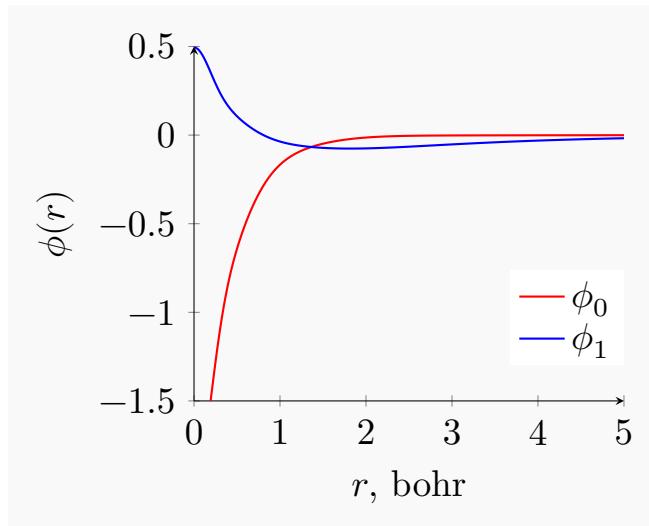
Детермінант Слейтера (*будується лише із заселених орбіталей*):

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \vec{\xi}_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \phi_0(1)\alpha(1) & \phi_0(1)\beta(1) & \phi_1(1)\alpha(1) \\ \phi_0(2)\alpha(2) & \phi_0(2)\beta(2) & \phi_1(2)\alpha(2) \\ \phi_0(3)\alpha(3) & \phi_0(3)\beta(3) & \phi_1(3)\alpha(3) \end{vmatrix}.$$

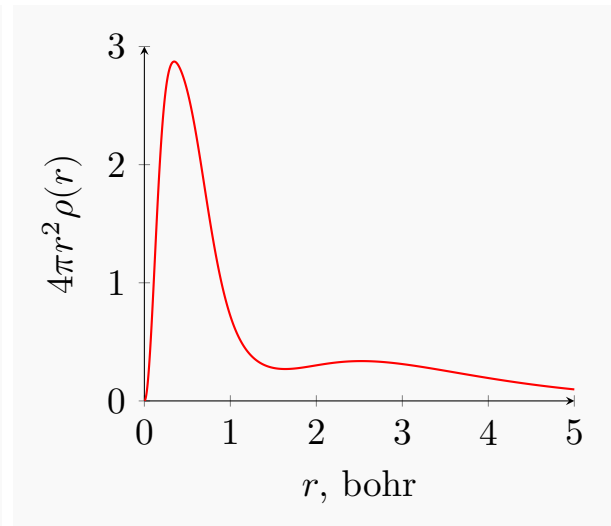
Електронна густина (*рачується лише по заселеним орбіталям*):

$$\rho = 2 \cdot |\phi_0|^2 + 1 \cdot |\phi_1|^2.$$

Віртуальні орбіталі не мають фізичного сенсу (артефакт методу)<sup>1</sup>.



(а) Зайняті орбіталі



(б) Електронна густина

Рис. 1: Радіальні розподіли

<sup>1</sup>Однак вони використовуюся в деяких пост-Хартрі-Фоківських методах.

## 2. Візуалізація орбіталей та радіального розподілу в Multiwfn

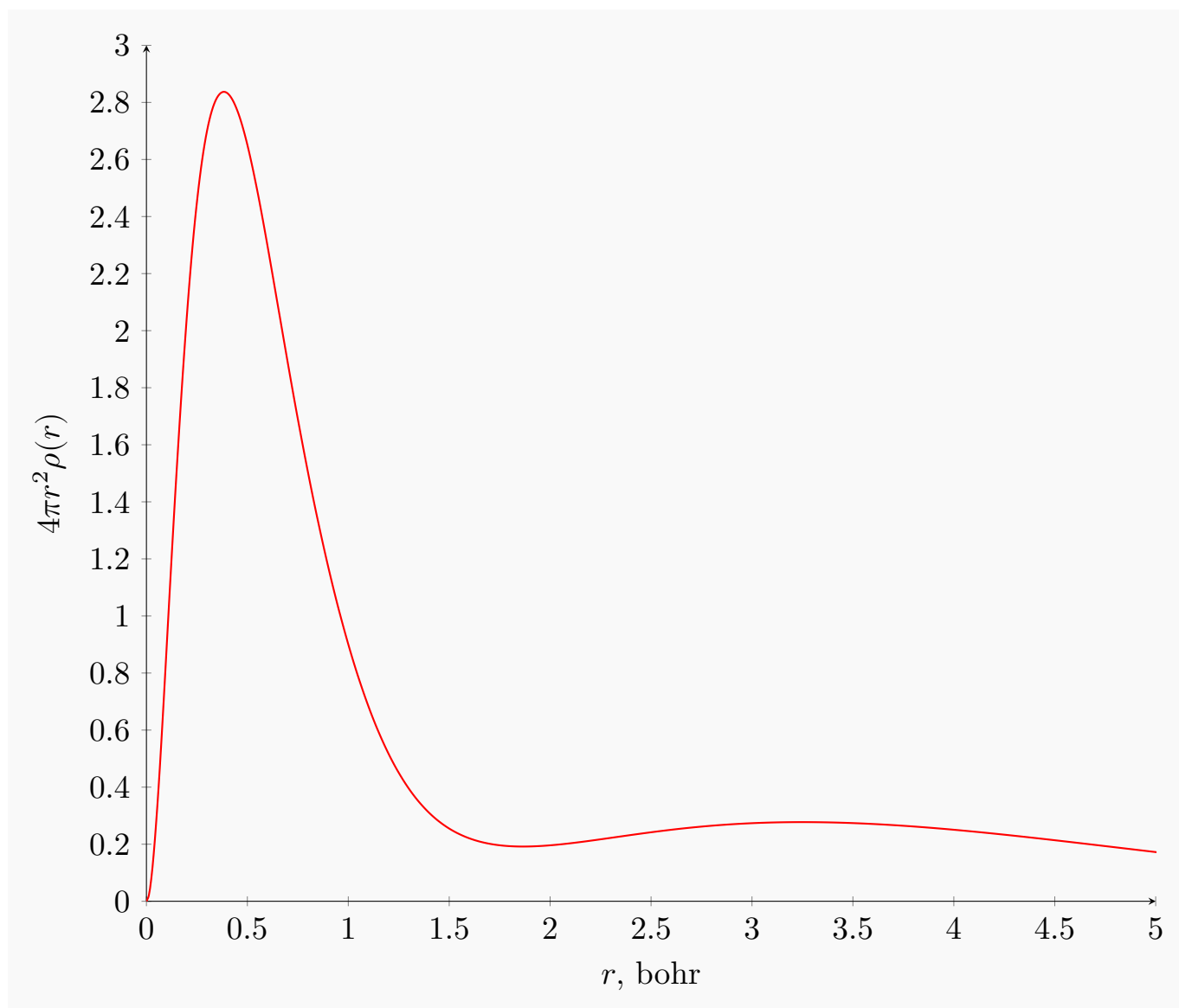
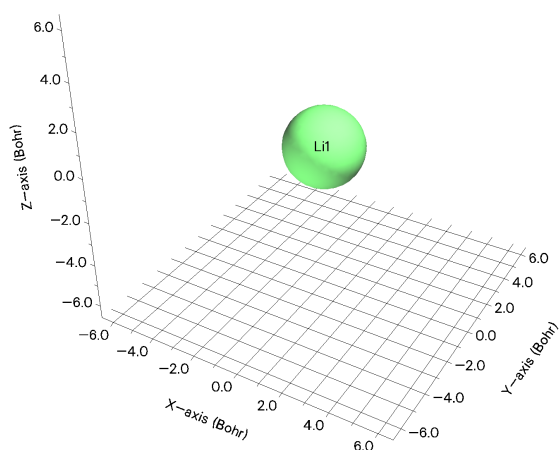
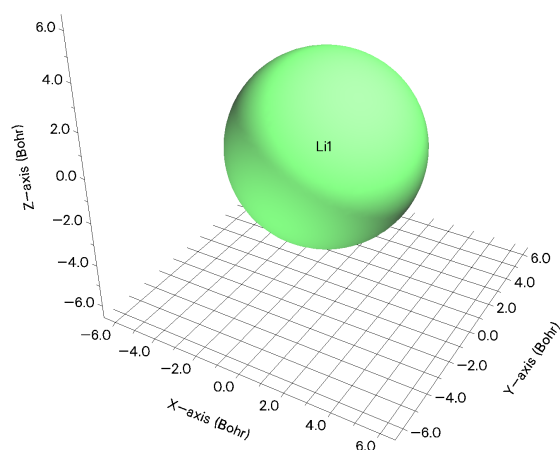


Рис. 2: Радіальний розподіл електронної густини

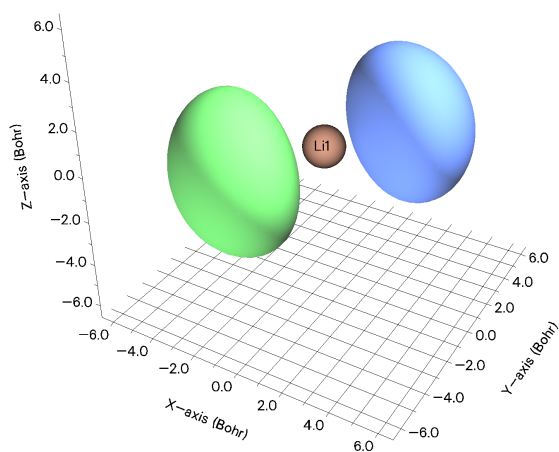
Радіальний розподіл електронної густини атома показує, що атом має оболонкову структуру.



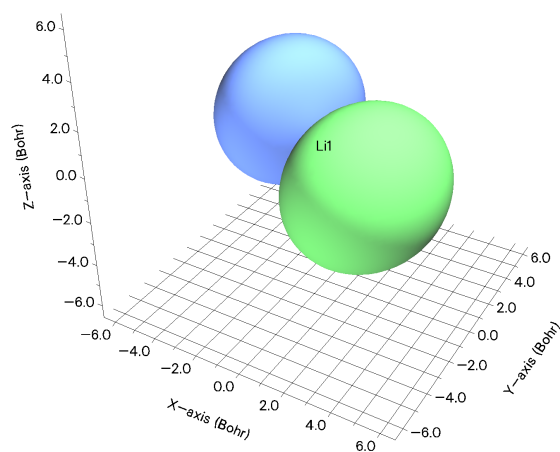
(а) Орбіталь  $\phi_0$



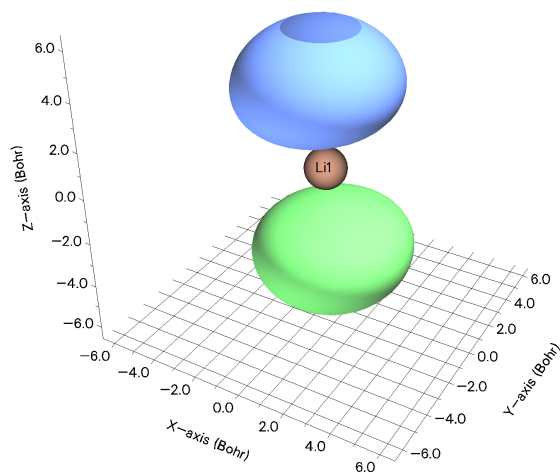
(б) Орбіталь  $\phi_1$



(в) Орбіталь  $\phi_2$



(г) Орбіталь  $\phi_3$



(д) Орбіталь  $\phi_4$

Рис. 3: Орбіталі

## Перелік використаних джерел

1. *Bartell L. S., Brockway L. O.* The Investigation of Electron Distribution in Atoms by Electron Diffraction // Physical Review. — 1953. — June. — Vol. 90, no. 5. — P. 833–838. — ISSN 0031-899X. — DOI: 10.1103/physrev.90.833. — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.90.833>.
2. Basis Set Exchange: A repository for quantum chemistry basis sets. — URL: <https://www.basissetexchange.org>.
3. Multiwfn: program for realizing electronic wavefunction analysis. — URL: <http://sobereva.com/multiwfn/>.