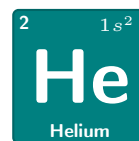


Базисні набори для атома



1. Що таке базис?

Базисний набір — функції, що слугують для представлення наближеної хвильової функції атома (чи молекули). Чим точніше цей набір обрано, тим точніше можна отримати результати при розв'язанні рівнянь Хартрі-Фока, що визначають електронну структуру системи.

Базиси для представлення орбіталей:

$$\phi(x, y, z) = \sum_{i=1}^M c_i \chi_i(x, y, z | \zeta).$$

2. Орбіталі слейтерового типу (STO) та орбіталі гаусового типу

Орбіталі слейтерового типу (STO):

$$\text{STO} = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \times \text{Linear combination of } Y. \quad (1)$$

Орбіталі гаусового типу (GTOs):

$$\text{GTO}(x, y, z; \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \sqrt{\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!}} x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (2)$$

Коли $i + j + k = 0$ (такі що, $i = 0, j = 0, k = 0$), GTO називається s -типу.

Якщо $i + j + k = 1$, маємо гауссову функцію p -типу, яка містить множник x, y , or z . Якщо $i + j + k = 2$, ми маємо d -тип GTO.

Різниця між STO і GTO полягає у r -експоненті. GTO підносить r до квадрату, так що добуток гауссових «примітивів» (вихідних гауссових рівнянь) є іншою гауссовою величиною. Таким чином, ми отримуємо рівняння,

з яким можна працювати, і яке значно спрощується. Однак, ціна, яку ми платимо — це втрата точності. Щоб компенсувати цю втрату, ми виявили, що чим більше гауссових рівнянь ми комбінуємо, тим точніше наше рівняння.

Усі рівняння базисного набору у формі STO-nG (де n — кількість ГТО, об'єднаних для апроксимації STO) вважаються «мінімальними» базисними наборами. «Розширені» базисні набори — це ті, що враховують вищі орбіталі молекули і враховують розмір і форму розподілу молекулярного заряду.

3. Мінімальний базис STO-3G

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

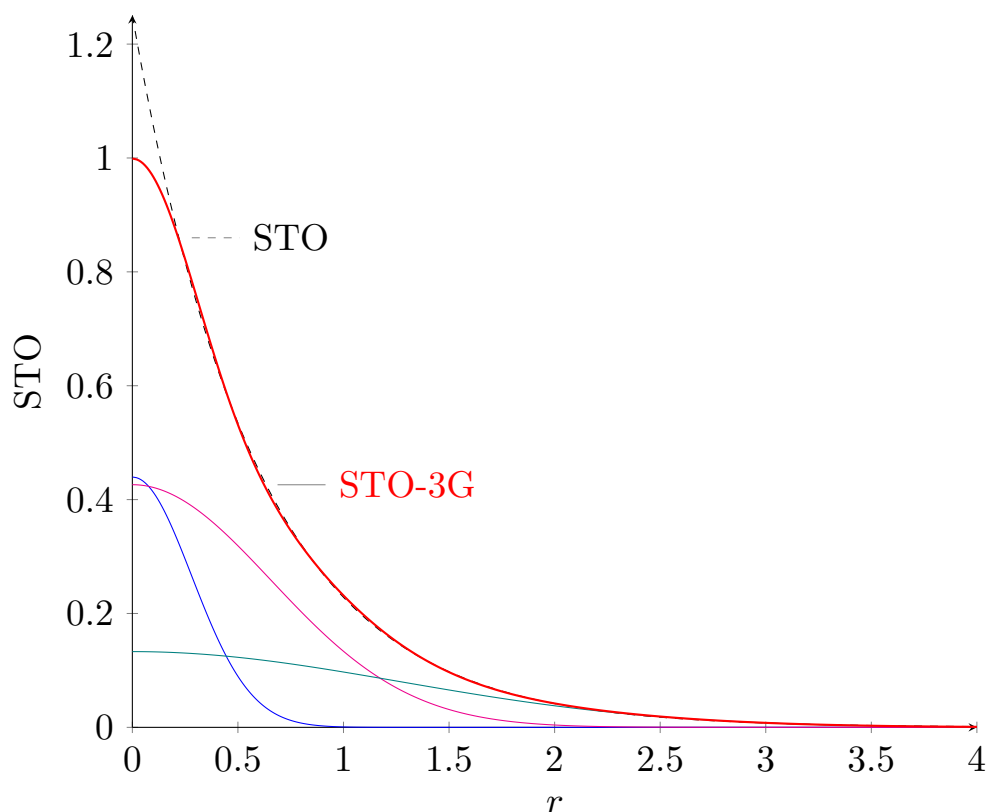


Рис. 1: Представлення STO трьома ГТО

4. Побудова STO на основі базису

Базис

```
%basis
NewGTO He
S 3
  1      38.3549367370      0.0401838903
  2      5.7689081479      0.2613913445
  3      1.2399407035      0.7930391578
S 1
  1      0.2975781595      1.0000000000
end
end
```

Побудова STO на основі базису:

$$\begin{aligned}
 \text{STO}_1 &= \sum_{i=1}^3 C_i \cdot \text{GTO}(\alpha_i) = \\
 &= 0.0401838903 \cdot \left(\frac{2 \cdot 38.3549367370}{\pi} \right)^{3/4} e^{-38.3549367370 \cdot r^2} + \\
 &\quad + 0.2613913445 \cdot \left(\frac{2 \cdot 5.7689081479}{\pi} \right)^{3/4} e^{-5.7689081479 \cdot r^2} + \\
 &\quad + 0.7930391578 \cdot \left(\frac{2 \cdot 1.2399407035}{\pi} \right)^{3/4} e^{-1.2399407035 \cdot r^2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{STO}_2 &= C_i \cdot \text{GTO}(\alpha_i) = \\
 &= 1.0000000000 \cdot \left(\frac{2 \cdot 0.2975781595}{\pi} \right)^{3/4} e^{-0.2975781595 \cdot r^2}.
 \end{aligned}$$

5. Розрахунки орбіталей в ORCA

Виведення ORCA

		0	1
		-0.91413	1.39986
		2.00000	0.00000
		-----	-----
0He	1s	0.592081	-1.149818
0He	2s	0.513586	1.186959

Орбіталі:

$\phi_0 = 0.592081 \cdot \text{STO}_1 + 0.513586 \cdot \text{STO}_1$, двічі заселена орбіталь

$\phi_1 = -1.149818 \cdot \text{STO}_1 + 1.186959 \cdot \text{STO}_1$. віртуальна (незаселена) орбіталь

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

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \phi_0(\vec{r}_1)\phi_0(\vec{r}_2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$$

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

$$\rho = 2 \cdot |\phi_0|^2.$$

Незаселені орбіталі не мають фізичного сенсу (артефакт методу).

6. Побудова орбіталей

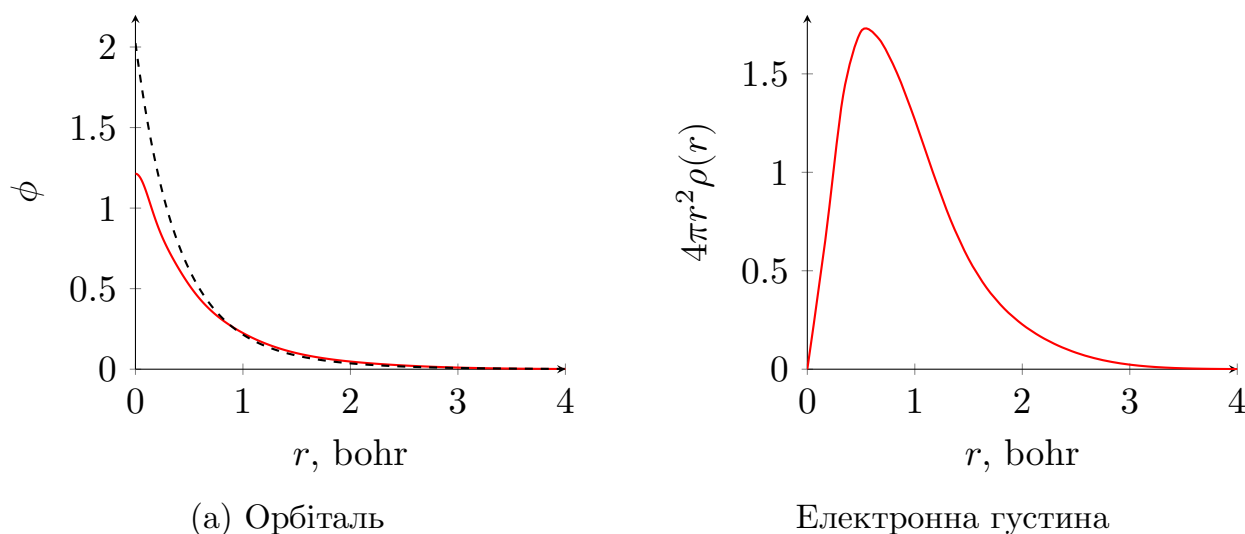


Рис. 2: Радіальні розподіли

Литература

- [1] *Basis Set Exchange: A repository for quantum chemistry basis sets*. АНГЛ. URL: <https://www.basissetexchange.org>.
- [2] Minhuy Ho та Julio Manuel Hernández-Perez. “Evaluation of Gaussian Molecular Integrals. I Overlap Integrals”. АНГЛ. В: *The Mathematica Journal* 14 (2012). URL: <https://www.mathematica-journal.com/2012/02/16/evaluation-of-gaussian-molecular-integrals/>.
- [3] Minhuy Ho та Julio Manuel Hernández-Perez. “Evaluation of Gaussian Molecular Integrals. II. Kinetic-Energy Integrals”. АНГЛ. В: *The Mathematica Journal* 15 (2013). URL: <https://www.mathematica-journal.com/2013/01/31/evaluation-of-gaussian-molecular-integrals-2/>.
- [4] Minhuy Ho та Julio Manuel Hernández-Perez. “Evaluation of Gaussian Molecular Integrals. III. Nuclear-Electron Attraction Integrals”. АНГЛ. В: *The Mathematica Journal* 16 (2014). URL: <https://www.mathematica-journal.com/2014/12/08/evaluation-of-gaussian-molecular-integrals-4/>.