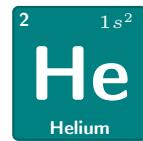


# Базисні набори для атома



## 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 гауссовых «примітивів» (вихідних гауссовых 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 гауссовых рівнянь ми комбінуємо, тим точніше наше рівняння.

Усі рівняння базисного набору у формі STO-nG (де  $n$  — кількість GTO, 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

$$\text{STO-3G} = \textcolor{blue}{c}_1 \cdot \left( \frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_1 r^2} + \textcolor{red}{c}_2 \cdot \left( \frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_2 r^2} + \textcolor{teal}{c}_3 \cdot \left( \frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_3 r^2}$$

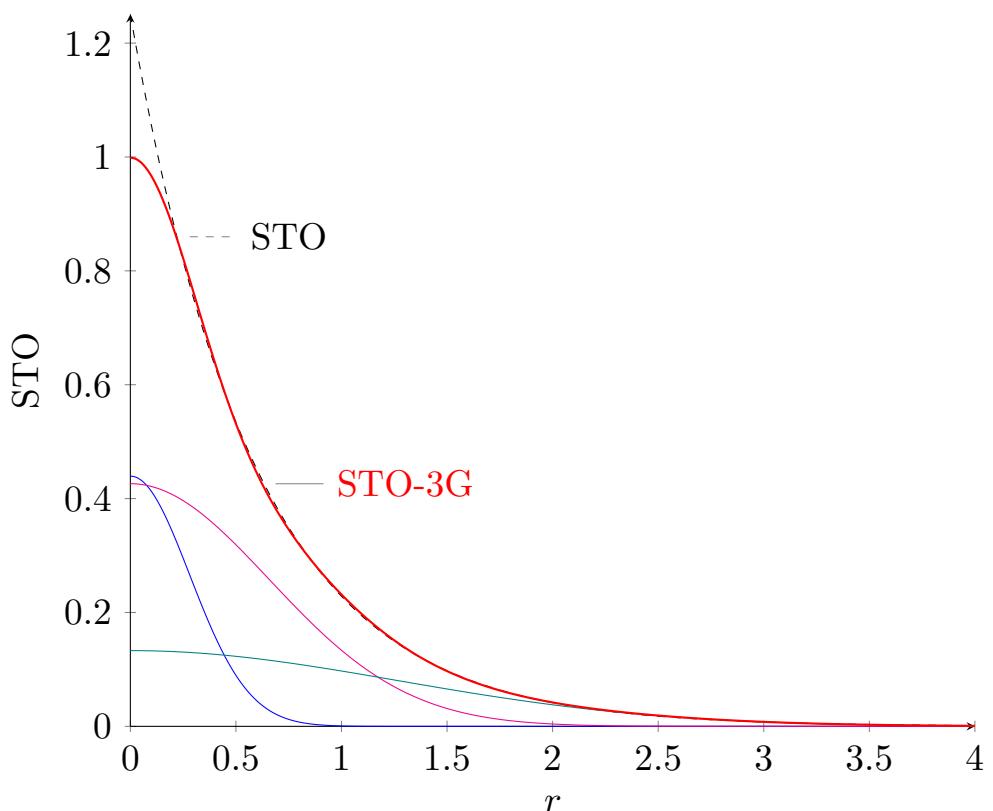


Рис. 1: Представлення STO трьома GTO

## 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 обнові базису:

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

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

## 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:

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

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

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

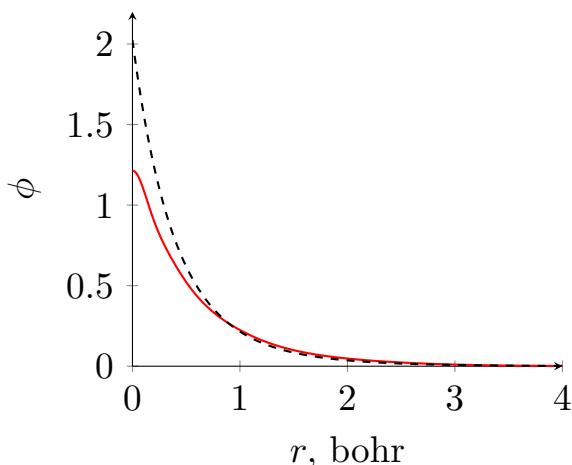
$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \phi_0(\vec{r}_1)\phi_0(\vec{r}_2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$$

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

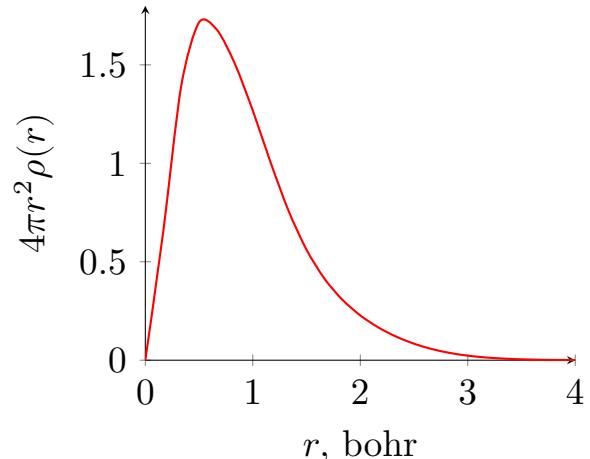
$$\rho = 2 \cdot |\phi_0|^2.$$

Незаселені орбіталі не мають фізичного сенсу (артефакт методу).

## 6. Побудова орбіталей



(a) Орбіталь



Електронна густина

Рис. 2: Радіальні розподіли

## Література

- [1] *Basis Set Exchange: A repository for quantum chemistry basis sets.* Англ.  
URL: <https://www.basissetexchange.org>.
- [2] Minhhuy 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] Minhhuy 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] Minhhuy 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/>.