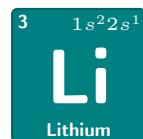


Розрахунок атома



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 = angs 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 ϕ_0 — двічі заселена, орбіталь ϕ_1 — заселена одним електроном. Інші орбіталі не заселені (віртуальні).

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

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

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

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

Віртуальні орбіталі не мають фізичного сенсу (артефакт методу)¹.

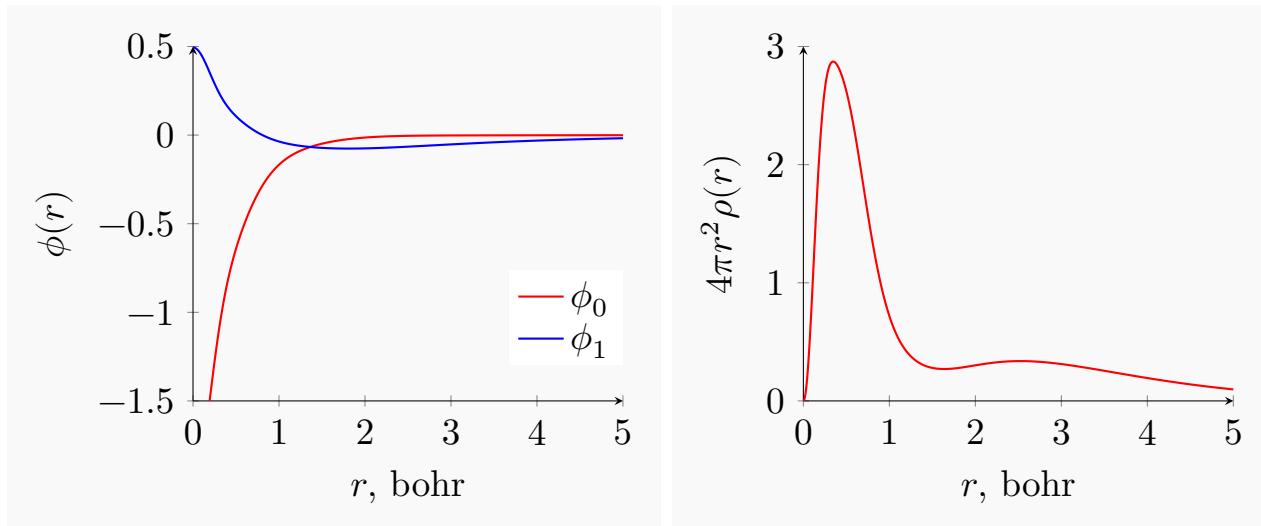


Рис. 1: Радіальні розподіли

¹Однак вони використовуюся в деяких пост-Хартрі-Фоківських методах.

2. Візуалізація орбіталей та радіального розподілу в Multiwfn

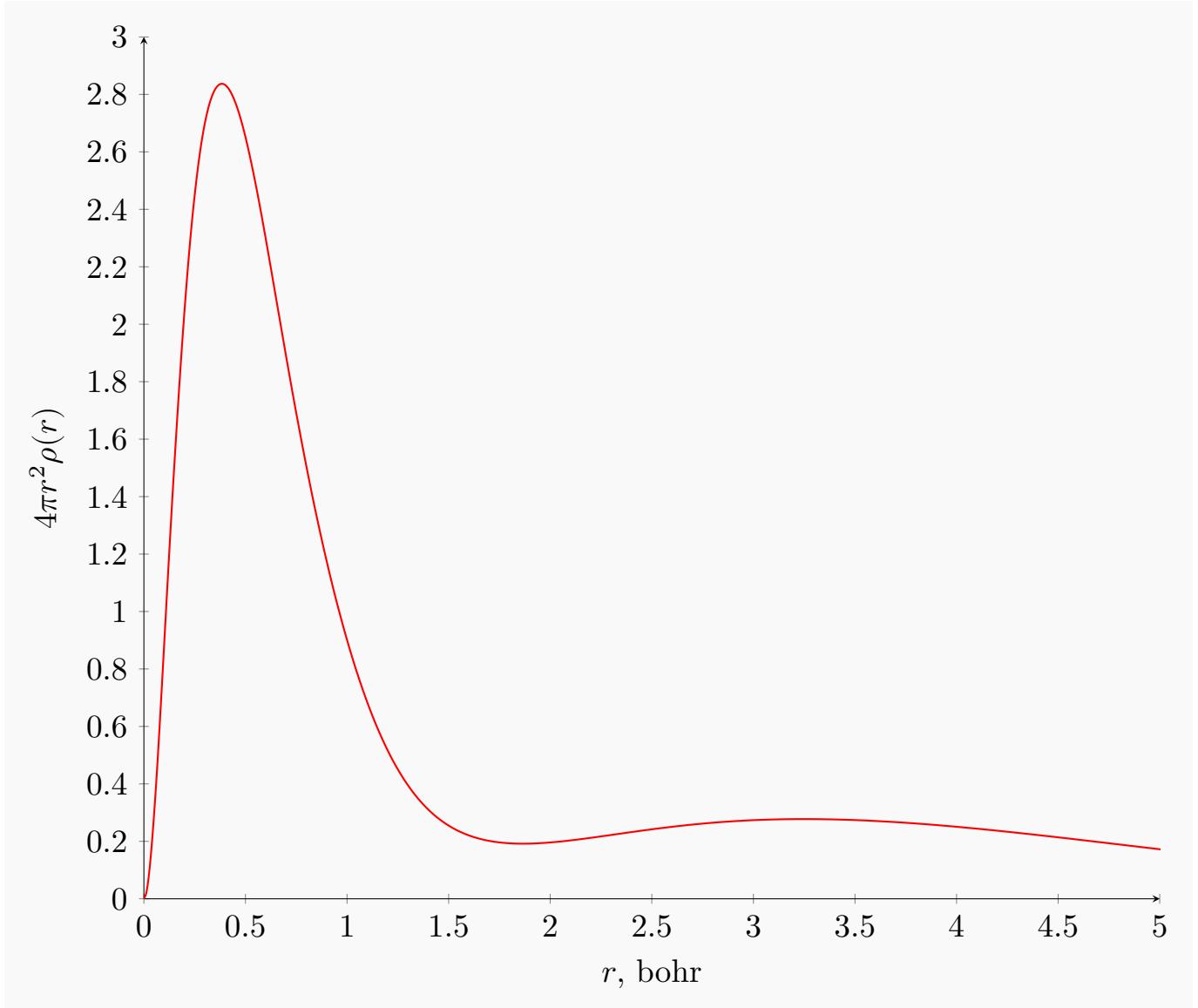
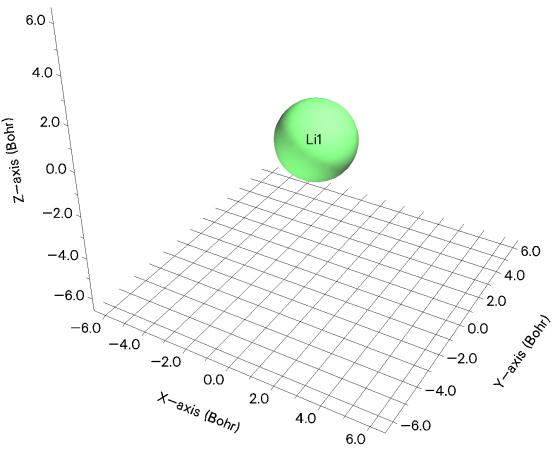
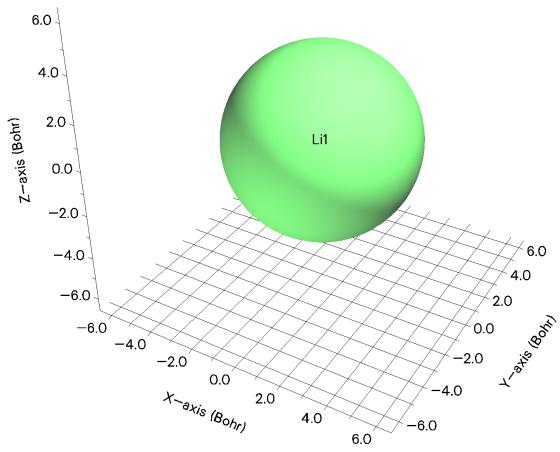


Рис. 2: Радіальний розподіл електронної густини

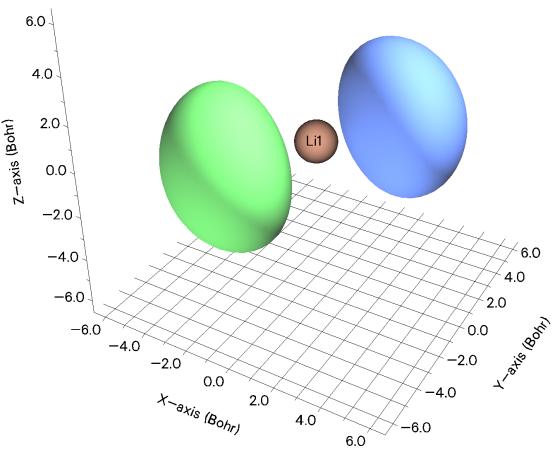
Радіальний розподіл електронної густини атома показує, що атом має оболонкову структуру.



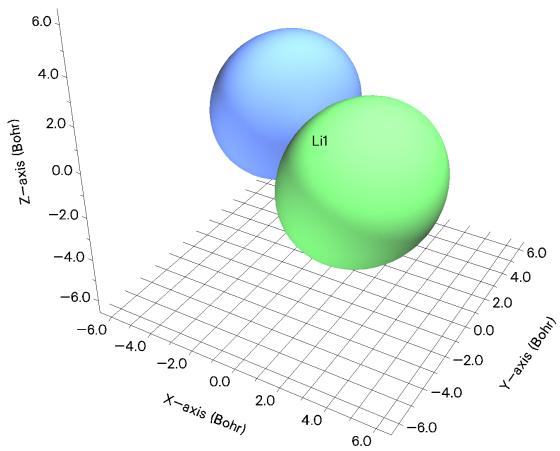
(а) Орбіталь ϕ_0



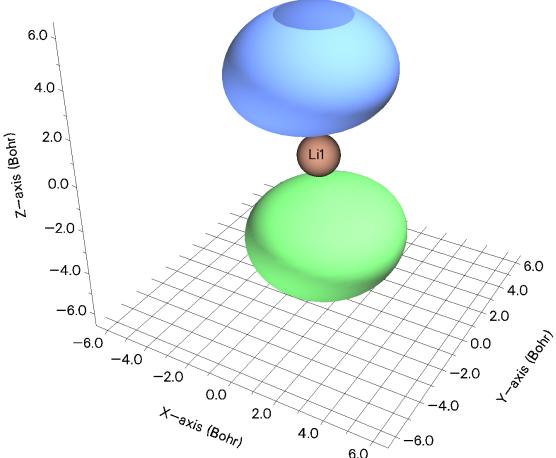
(б) Орбіталь ϕ_1



(в) Орбіталь ϕ_2



(г) Орбіталь ϕ_3



(д) Орбіталь ϕ_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.basisissetexchange.org>.
3. Multiwfn: program for realizing electronic wavefunction analysis. — URL: <http://sobereva.com/multiwfn/>.