

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

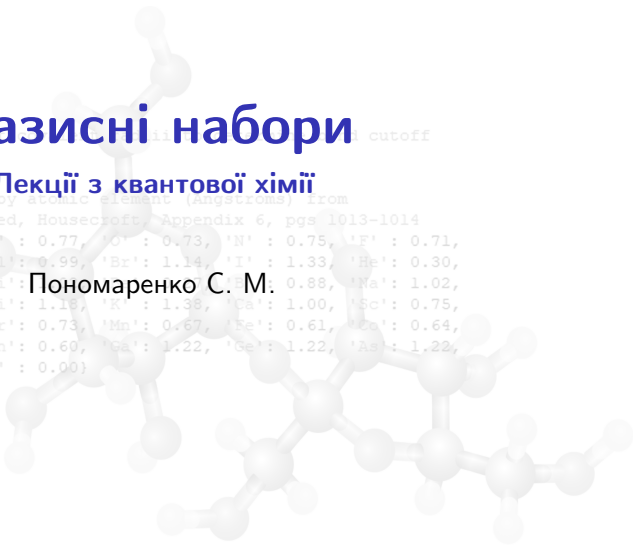
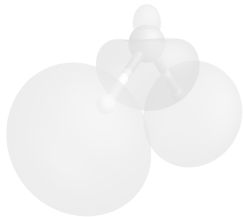
```
# threshold beyond average bond length is cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms), from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_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, 'Li' : 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 ϕ в загальному випадку

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

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

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

коефіцієнти c_j є параметрами, які визначаються шляхом мінімізації варіаційного інтеграла:

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

Варіаційний принцип для обмеженого базису

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку

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

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

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

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

Варіаційний принцип для обмеженого базису

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку

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

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

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

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

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

Варіаційний принцип для обмеженого базису

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку

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

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

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

Інтеграл W

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

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 ϕ в загальному випадку

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

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

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

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 ϕ в загальному випадку

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

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

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

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 ϕ в загальному випадку

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

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

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

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

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 зверху 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 ϕ в загальному випадку

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

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

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

Включення додаткових функцій χ_k в (1) підвищує точність розрахованих значень енергій. Якщо функції $\{\chi_k\}$ у (1) утворюють повний набір, то ми отримуємо **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 якимось 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 електрон рухається в нескінченній періодичній решітці, а атоми, до яких електрон притягається, 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:

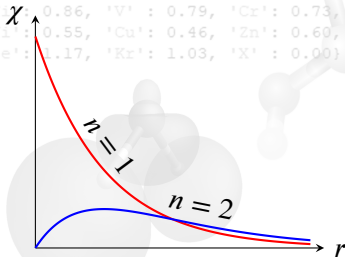
$$\chi_s = \frac{(2\zeta_s)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta_s r} \cdot Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Slater J. C. Atomic Shielding Constants. // Phys. Rev. 1930. Т. 36. С. 57—64.

Орбітальна експонента ζ :

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

де Z – заряд ядра,
 σ – константа екранування,
 n – ефективне квантове число.



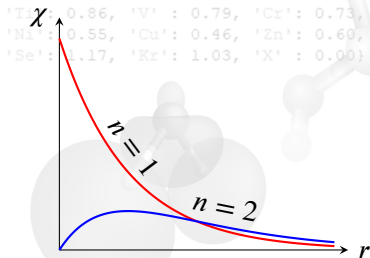
Базиси для МО ЛКАО

Орбіталі слейтерівського типу (STO)

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

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

Slater J. C. Atomic Shielding Constants. // Phys. Rev. 1930. Т. 36. С. 57—64



Радіальні частини STO не мають вузлів і задовольняють 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 *Слета Л. О., Іванов В. В.* Квантова хімія. X. : Фоліо, 2007. 443 с. ISBN 978-966-8319-93-8, Глава 14, §14.1 або *Levine I. N.* Quantum Chemistry. 7th ed. Pearson, 2014. 714 p. ISBN 978-0321803450, Chapter 15, 15.4

- Для **атомних розрахунків** цілком достатньо використовувати в якості базисних функцій **слейтерівські орбіталі (STO)**, параметри ζ цих орбіталей **табульовані**.
[*Roetti C., Clementi E.* Simple basis sets for molecular wavefunctions containing atoms from $Z = 2$ to $Z = 54$. // *J. Chem. Phys.* 1974. Т. 60. С. 4725—4729]
- 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

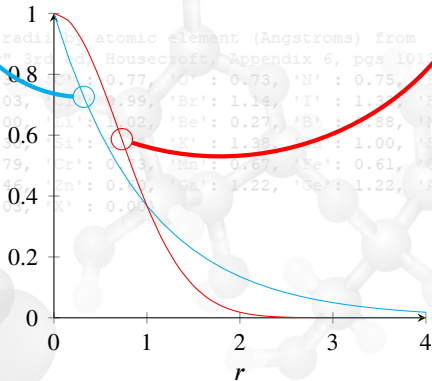
$$\chi = \left(\frac{\zeta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta r}$$

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

CONSTANTS

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 1013-1014
cov_radii = { 'H': 0.30, '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': 1.35, 'Si': 1.11, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.87, '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': 1.00, 'R': 0.00 }



Загальний вигляд GTO

Орбіталі гаусового типу мають вигляд:

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

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# thresh
```

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (angstroms) from
```

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

```
cov_rad = { 'H': 0.37, 'He': 0.30, 'Li': 1.47, 'Be': 0.35, 'B': 0.88, 'C': 0.77, 'N': 0.71, 'O': 0.66, 'F': 0.64, 'Ne': 0.38, 'Na': 1.90, 'Mg': 1.73, 'Al': 1.43, 'Si': 1.11, 'P': 1.06, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Ar': 0.88, 'K': 2.27, 'Ca': 1.97, 'Sc': 1.86, 'Ti': 1.78, 'V': 1.73, 'Cr': 1.66, 'Mn': 1.61, 'Fe': 1.55, 'Co': 1.52, 'Ni': 1.49, 'Cu': 1.45, 'Zn': 1.42, 'Ga': 1.35, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.20, 'Br': 1.14, 'Kr': 1.05, 'Rb': 2.48, 'Sr': 2.11, 'Y': 2.02, 'Zr': 1.75, 'Nb': 1.64, 'Mo': 1.55, 'Tc': 1.50, 'Ru': 1.46, 'Rh': 1.43, 'Pd': 1.41, 'Ag': 1.44, 'Cd': 1.41, 'In': 1.39, 'Sn': 1.35, 'Sb': 1.33, 'Te': 1.30, 'I': 1.33, 'Xe': 1.30, 'Ba': 2.22, 'La': 2.07, 'Ce': 2.07, 'Pr': 2.03, 'Nd': 2.01, 'Pm': 2.00, 'Sm': 1.95, 'Eu': 1.94, 'Gd': 1.92, 'Tb': 1.90, 'Dy': 1.89, 'Ho': 1.88, 'Er': 1.87, 'Tm': 1.86, 'Yb': 1.85, 'Lu': 1.84, 'Hf': 1.58, 'Ta': 1.56, 'W': 1.54, 'Re': 1.52, 'Os': 1.50, 'Ir': 1.48, 'Pt': 1.46, 'Au': 1.44, 'Hg': 1.42, 'Tl': 1.40, 'Pb': 1.38, 'Bi': 1.36, 'Po': 1.35, 'At': 1.34, 'Rn': 1.33, 'Fr': 2.50, 'Ra': 2.28, 'Ac': 2.05, 'Th': 2.06, 'Pa': 2.03, 'U': 2.01, 'Np': 2.00, 'Pu': 1.97, 'Am': 1.95, 'Cm': 1.94, 'Bk': 1.92, 'Cf': 1.90, 'Es': 1.89, 'Fm': 1.88, 'Md': 1.87, 'No': 1.86, 'Lr': 1.84 }
```

- 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 кутову поведінку 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 поведінка АО поблизу ядра, і швидко спадає на нескінченності (на відміну від STO).
- Якщо взяти достатню кількість GTO, можна апроксимувати STO.

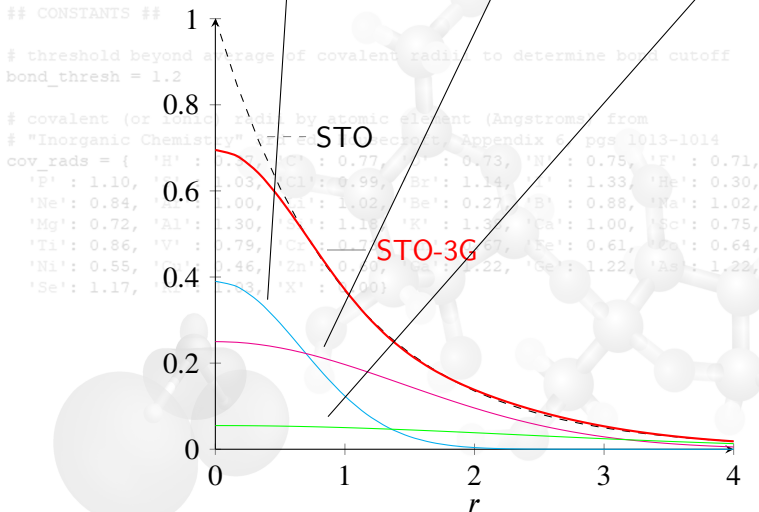
$$\text{STO} \approx \text{CGTO} = \sum \text{GTO},$$

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 **стискують** (контракують) 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 контракції STO-3G

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



Контракція базисів

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
covRadii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
'E' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He': 0.30,
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'K' : 1.16, 'Ca' : 1.00, 'Sc': 0.75,
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P' : 1.38, 'Ga': 1.00, 'V': 0.79,
'Ti': 0.86, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
'Ni': 0.63, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.00 }
```

Запис

$(11s4p2d1f) \rightarrow [4s3p1d1f]$

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.

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

Розрізняють двоєкспоненційний (Double Zeta), триєкспоненційний (Triple Zeta) базиси, тощо. Якщо розширення базису застосовується тільки до валентних орбіталей, базиси називаються валентно-розщепленими.

3. Полярizaційні функції

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 гауссіани *s*- і *p*-типу з малими експоненціальними множниками, що повільно спадають зі збільшенням відстані від ядра.

Молекулярні базиси Попла

Валентно-розщеплений базовий набір всіх атомів молекули:

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

- 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.

$$\phi_i = c_{i1} \cdot \sum_r^n C_r g_r(\alpha_r) + c_{i2} \cdot \sum_s^l C_s g_s(\alpha_s) + c_{i3} \cdot \sum_t^m C_t g_t(\alpha_t)$$

↑ CGTO $\chi_1(\zeta_1)$
↑ CGTO $\chi'_2(\zeta_2)$
↑ CGTO $\chi''_2(\zeta_3)$

↓ Внутрішня оболонка
↓ Валентна оболонка

Молекулярні базиси Попла

```
import sys, math
```

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

Основні включення в базисні набори розділяють на:

- **поляризаційні функції d -типу** для неводневих атомів (позначається **n-lm*** або **n-lmkG***) або **p -функцій** для атомів водню (**n-ijG**** та **n-lm****).
- **дифузні функції s -типу і трьох p -типу** (позначається **n-lm+G** або **n-lmk+G**). Набори **n-lm++G** та **n-lmk++G** отримані з попередніх додавань для атома водню трьох дифузних GTO p -типу.

Мінімальні бази STO-nG

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.5
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

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

	Атом	Набір STO	Число функцій
	H, He	1s	1
	Li – Ne	1s2s2p	5
	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 функції¹

- Поляризаційні функції є базисними функціями із вищим кутовим моментом, наприклад, функції p -типу функції в атомі Н або d -типу для О.
- Поляризаційні функції вносяться в набір, якщо розглядається поляризація атомів (в електричних полях, або в молекулах).
- Наприклад, дипольний момент H_2O становить 0.96 ea_0 для базису 6-31G, і більш точне значення 0.83 ea_0 для базису 6-31G*.
- Іншим прикладом є бар'єр для обертання в H_2O_2 . Взаємодія між диполями вздовж полярних зв'язків ОН описується точніше завдяки поляризаційним функціям.

¹Включення до базисного набору поляризаційних функцій вказується літерою «P» або зірочкою «*».

Дифузні функції²

- В **аніонах**, наприклад, зайвий електрон дуже слабо 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 великими базовими наборами.
- Для усунення невідповідності з експериментом в базисний поляризаційний набір включають дифузні функції s і p -типу з малими значеннями експоненціальних коефіцієнтів α , 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

²Включення дифузних функцій до базису позначається символом «+»

Застосування базисів Попла

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

```
## Constants
# 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

сс-pV_xZ,

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

- набори спеціально розроблені для урахування електронної кореляції та їх використання рекомендується для високоточних квантовохімічних розрахунків.
- 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 сс-VTZ і сс-pVQZ забезпечують гарну згода структурних параметрів молекул з експериментом.

Кореляційно-узгоджені базиси

cc-pVxZ,

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

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

- Поляризаційні функції включені до цих наборів за замовчуванням, їх не потрібно вказувати.
- Дифузні функції можуть бути додані вказівкою префікса **aug**.

Контракція 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 ▾

2ZaPa-NR
2ZaPa-NR-CV
3-21G
3ZaPa-NR
3ZaPa-NR-CV
4-31G
4ZaPa-NR
4ZaPa-NR-CV
5-21G
5ZaPa-NR
5ZaPa-NR-CV
6-21G
6-31++G
6-31++G*
6-31++G**
6-31++G***
6-31+G
6-31+G*
6-31+G**
6-31+G***
6-311++G
6-311++G(2d,2p)
6-311++G(3df,3pd)
6-311++G*

search basis sets...

References for selected basis

Plain Text ▾ [Get References](#)

Total found: 652 basis sets

Select All Reset Selection

Download basis set

Format ORCA ▾ [Get Basis Set](#) [Advanced](#)

Задавання базису в ORCA

Базис 6-31+G**



```
import sys, math
%basis
## C6-31+G**
S 3
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
1 0.3842163400E+02 0.4013973935E-01
2 0.5778030000E+01 0.2612460970E+00
3 (or ion 0.1241774000E+01; element 0.7931846246E+00)
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = {
1 0.2979640000E+00 1.0000000
'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,
'P': 1.10, 'Mg': 1.72, 'Al': 0.1100000000E+01 'K': 1.0000000
end
end
end
end
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.00}
```

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

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

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