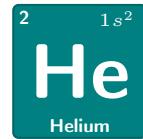


Базисні набори для атома



1. Що таке базис?

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

Розкладання орбіталі ϕ через базисні функції (базисні орбіталі) χ_i :

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

2. Базисні функції

- 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 (GTO):

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

- Якщо $i + j + k = 0$ (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 , або z .
- Якщо $i + j + k = 2$, ми маємо d -тип GTO і так далі ...

У GTO підносить r підноситься до квадрату, так що добуток гауссовых функцій є іншою гауссовою функцією. Цим самим, ми отримуємо інтеграли, з яким легше працювати, а також прискорюємо їх обрахунки. Однак, ціна, яку ми платимо — це втрата точності. Щоб компенсувати цю втрату, виявлено, що чим більше гауссовых рівнянь ми комбінуємо, тим точніше результат.

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

Базис STO-3G з [1]:

```
%basis
  NewGTO He
    S   3
      1      0.6362421394E+01      0.1543289673E+00
      2      0.1158922999E+01      0.5353281423E+00
      3      0.3136497915E+00      0.4446345422E+00
  end
end
```

Ці числа означають, що ми конструюємо на їх основі базисні функції s -типу за наступною формулою:

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

Підставимо коефіцієнти:

$$\begin{aligned} \text{STO-3G} &= 0.1543289673 \cdot \left(\frac{2 \cdot 0.6362421394 \cdot 10^1}{\pi} \right)^{3/4} e^{-0.6362421394 \cdot 10^1 \cdot r^2} + \\ &+ 0.5353281423 \cdot \left(\frac{2 \cdot 0.1158922999 \cdot 10^1}{\pi} \right)^{3/4} e^{-0.1158922999 \cdot 10^1 \cdot r^2} + \\ &+ 0.4446345422 \cdot \left(\frac{2 \cdot 0.3136497915}{\pi} \right)^{3/4} e^{-0.3136497915 \cdot r^2} \end{aligned}$$

Базис можна зобразити на двовимірному графіку (рис. 1). На рис. 1 також наведена «справжня» STO (штрихованою лінією). Ця орбіталь була побудована за формулою (1), при $\zeta = 1.7$ (екранований заряд). Як видно з графіку, STO-3G добре апроксимує STO за винятком області біля ядра.

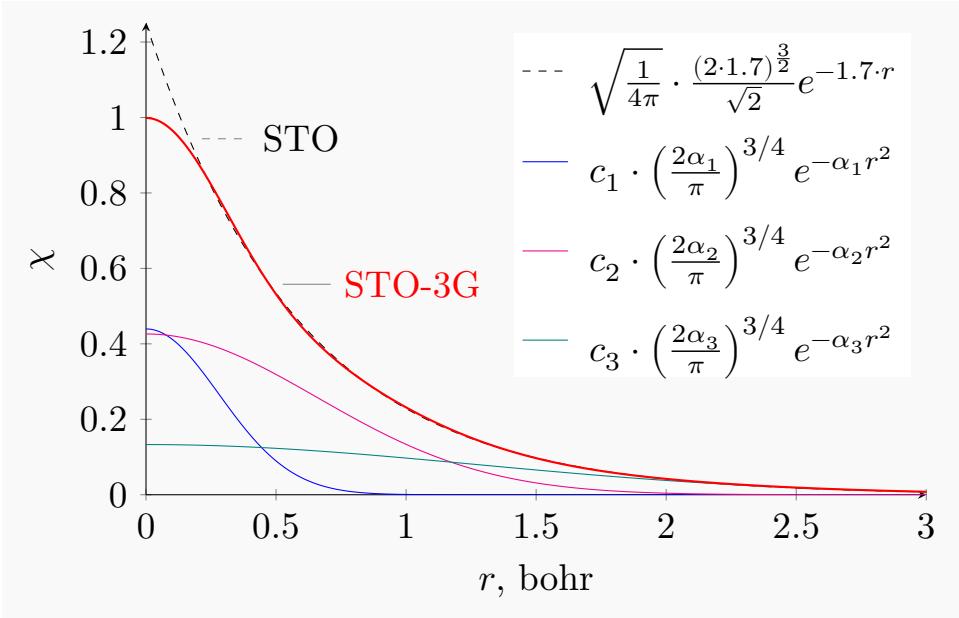


Рис. 1: Представлення STO трьома GTO

4. Розширений базис 6-31G

Базис 6-31G з [1]:

```
%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:

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

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

5. Розрахунки орбіталей в ORCA

Файл .inp:

```
!RHF SP 6-31G
!Printbasis
!PrintM0s

* xyz 0 1
 He      0.0      0.0      0.0
*
```

Метод розрахунку — RHF (Restricted Hartree-Fock), тип обчислень — SP (Single Point), базис — 6-31G.

Виведення енергії атома та її складових в ORCA:

```
-----
TOTAL SCF ENERGY
-----

Total Energy      :      -2.85516048 Eh      -77.69287 eV

Components:
Nuclear Repulsion   :      0.00000000 Eh      0.00000 eV
Electronic Energy    :      -2.85516048 Eh      -77.69287 eV
One Electron Energy  :      -3.88201948 Eh      -105.63512 eV
Two Electron Energy  :      1.02685900 Eh      27.94225 eV

Virial components:
Potential Energy     :      -5.71032096 Eh      -155.38573 eV
Kinetic Energy       :      2.85516048 Eh      77.69287 eV
Virial Ratio         :      2.00000000
```

Виведення орбіталей в ORCA:

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

Побудуємо орбіталі на основі розрахунків:

$$\phi_0 = 0.592081 \cdot \text{STO}_{1s} + 0.513586 \cdot \text{STO}_{2s},$$

$$\phi_1 = -1.149818 \cdot \text{STO}_{1s} + 1.186959 \cdot \text{STO}_{2s}.$$

Орбіталь ϕ_0 — двічі заселена, орбіталь ϕ_1 — не заселена електронами. Не заселені орбіталі називаються *віртуальними*.

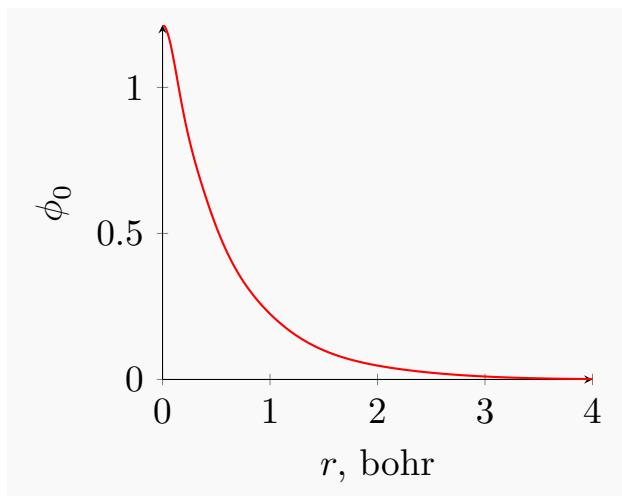
Детермінант Слейтера (*будується лише із заселених орбіталяй*):

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

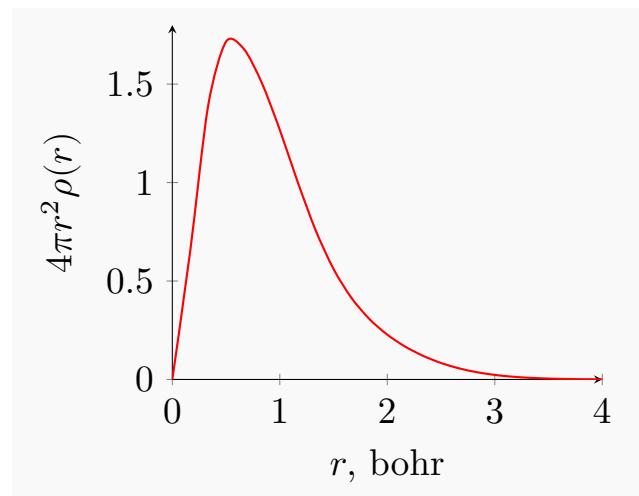
Електронна густина (*рахується лише по заселеним орбіталям*):

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

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



(a) Орбіталь



(б) Електронна густина

Рис. 2: Радіальні розподіли

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

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/>.