



Chemical Materials Department

CLOSE

ОДНОЕЛЕКТРОННІ БАЗИСНІ НАБОРИ ДЛЯ НЕЕМПІРИЧНИХ (АВ ІНІТІО) РОЗРАХУНКІВ МОЛЕКУЛ

Іванов В. В.

Gaussian, GAMESS, DALTON, COLUMBUS, SAPT

Загальна класифікація методів квантової хімії

Напівемперичні методи (1000-10000 атомів)

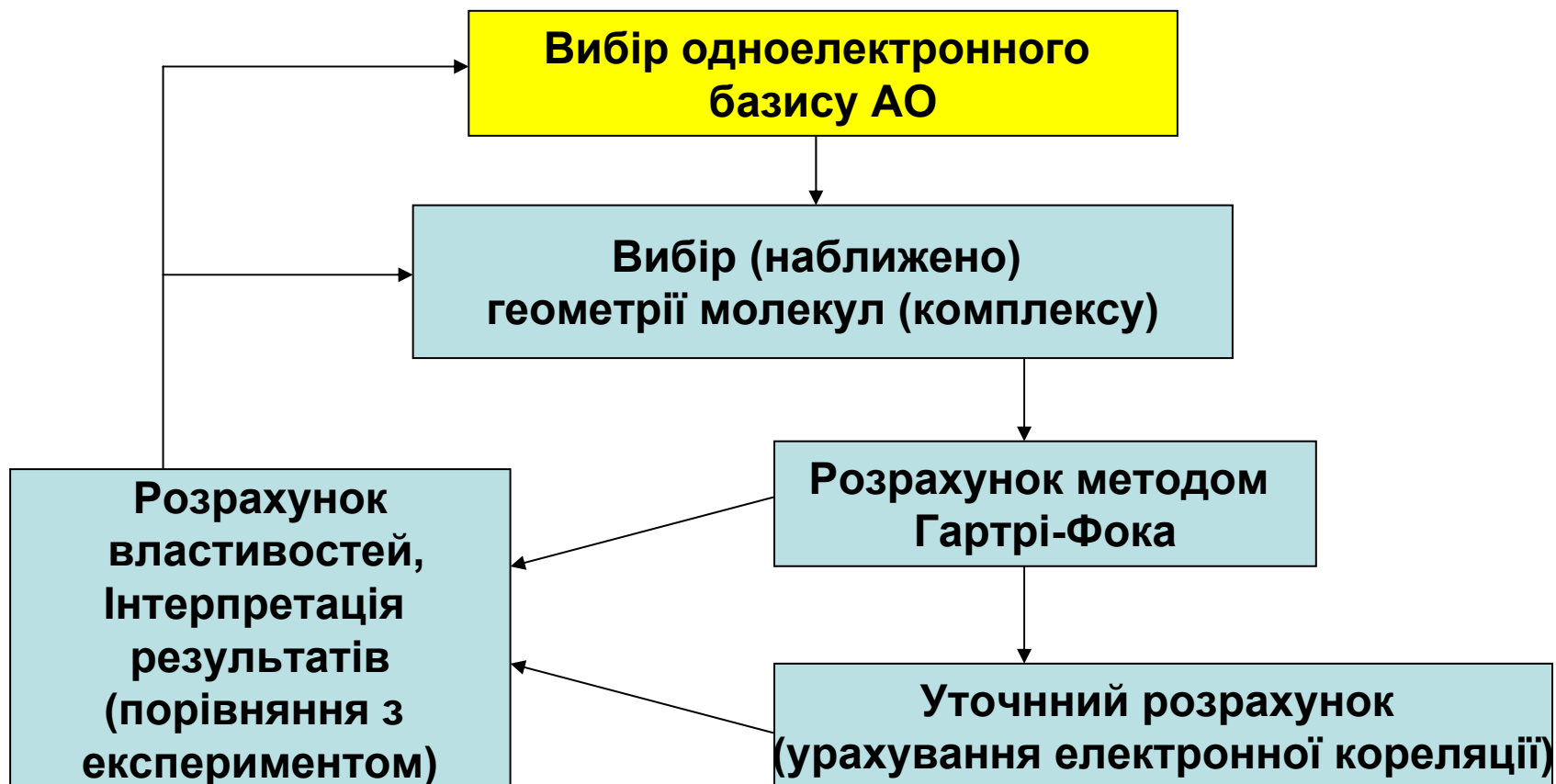
В напівемпіричних методах для набору тестових систем робиться підгонка параметрів під експериментальні данні

$$\text{Властивість} = F(P_1, P_2, P_3, \dots)$$

P_i – параметри моделі; **Властивість**: теплоти утворення, енергії спектральних переходів і т.д.

Неемпіричні (*ab initio* - із начал) методи
(на сьогоднішній день 100-500 атомів)

Типова схема квантовохімічного (*ab initio*) розрахунку



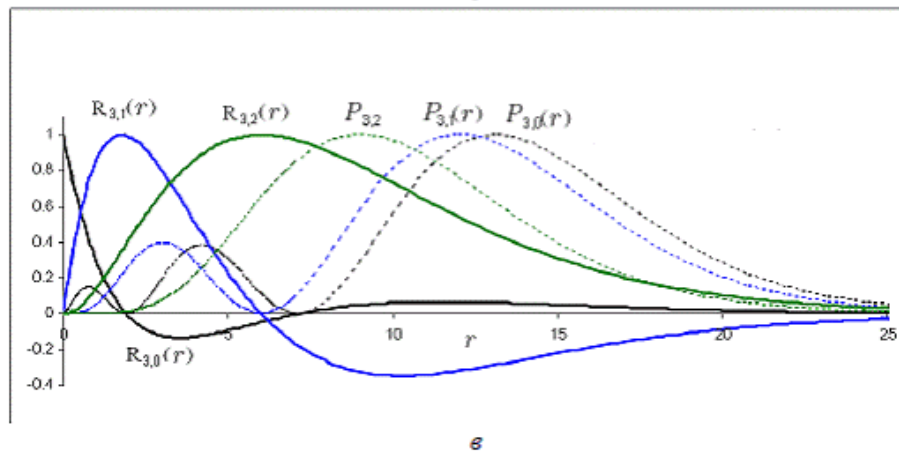
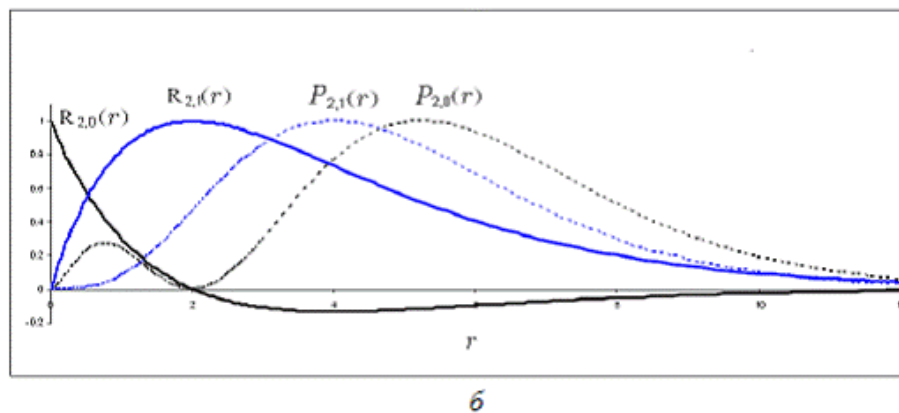
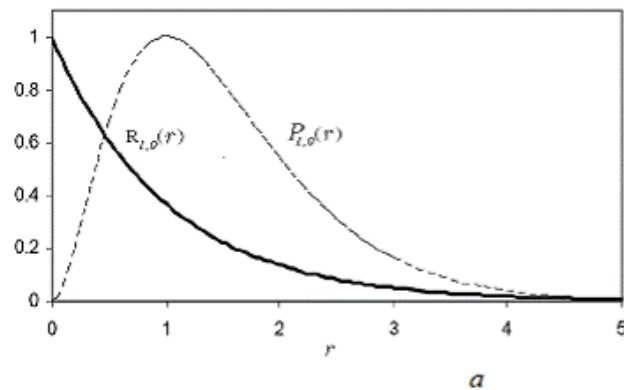
Slater Type Orbitals, STO

$$\chi_{n,m,l} = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{m,l}(\theta, \phi)$$

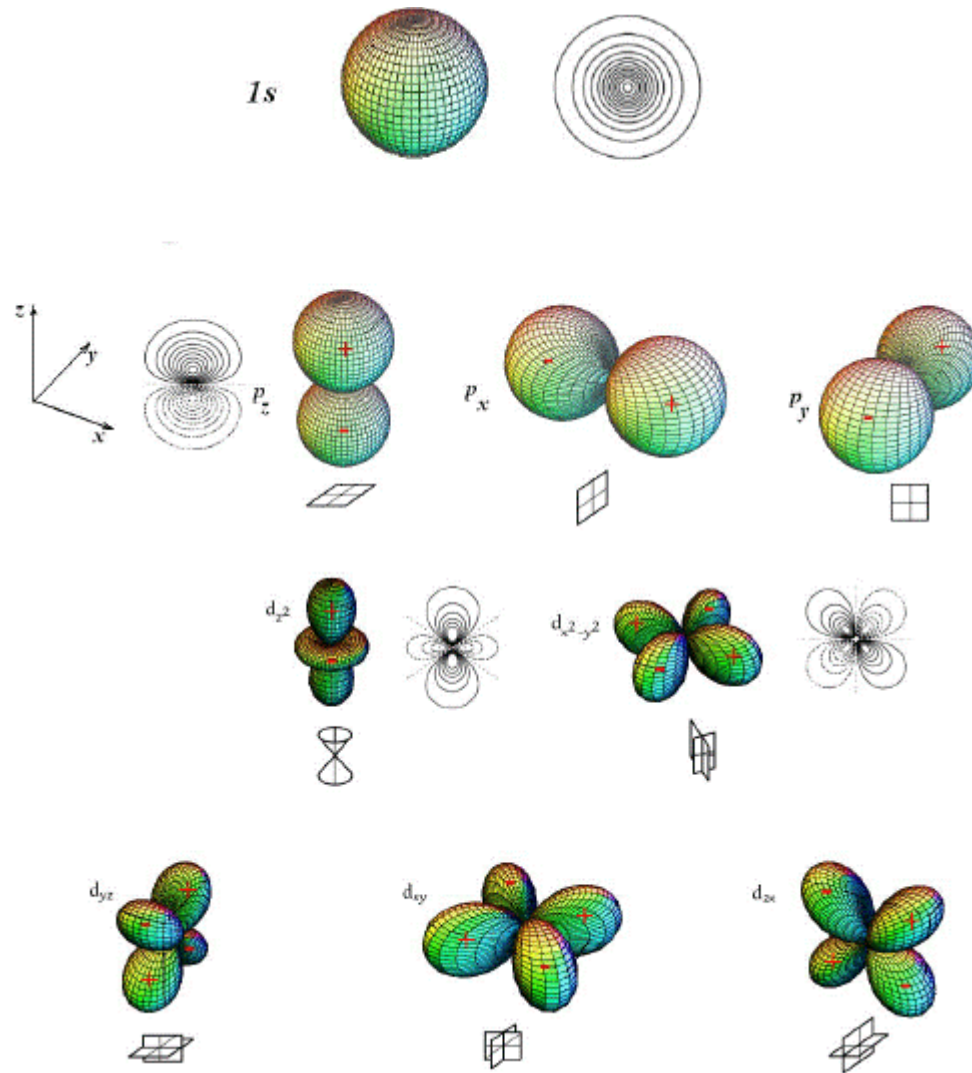
l и **m** — квантові числа орбітального моменту,
N — стала нормування,
r — відстань від електрона до ядра,
α — орбітальна експонента.

Radial Part of the wave function

$$e^{-\alpha r}$$



Spherical Harmonic $Y_{m,l}(\theta, \phi)$



10.04.2022

Superposition of functions

$$\varphi = \sum_{\mu} C_{\mu} \chi^{(\mu)}$$

C_{μ} α_{μ} Can be obtained by using variational methods

$$\min_{C_{\mu}, \alpha_{\mu}} E(C_{\mu}, \alpha_{\mu})$$

Slater Type Orbitals, STO

$$\chi_{n,m,l} = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{m,l}(\theta, \phi)$$

Cartesian STO

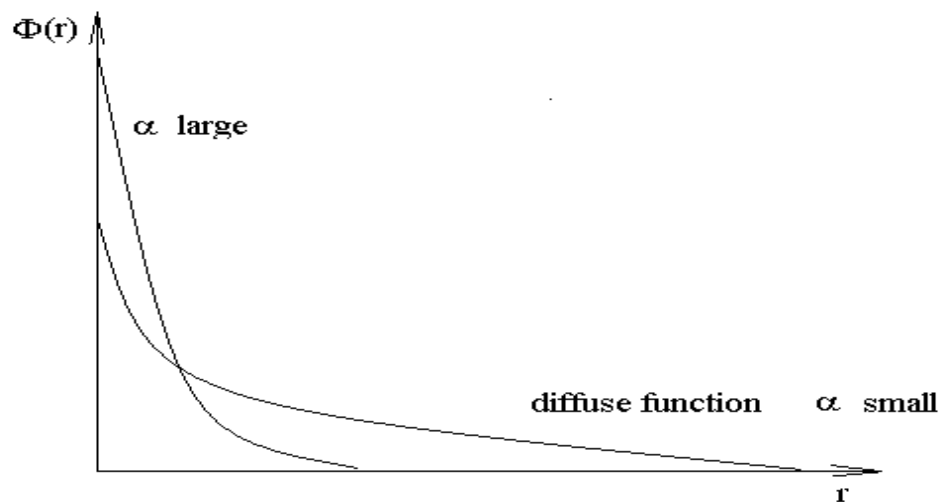
$$\Phi_{n,m,l}^{\text{STO}}(x, y, z) = N x^n y^m z^l e^{-\alpha r}$$

N – normalisation

n, m, l – quantum numbers of angular momentum

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$L = n + m + l$$



Quantum Chemistry computational problem

$$H|\psi(123\dots N)\rangle = E|\psi(123\dots N)\rangle$$

$$|\psi(123\dots N)\rangle = \dots + \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3)\dots\varphi_N(N) + \dots$$

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{1 < i < j \leq N} g(ij)$$

$$|\varphi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i^{\text{STO}}\rangle$$

Quantum Chemistry computational problem

$$H|\psi(123\dots N)\rangle = E|\psi(123\dots N)\rangle$$

$$\langle\psi(123\dots N)|H|\psi(123\dots N)\rangle = E\langle\psi(123\dots N)|\psi(123\dots N)\rangle$$

$$E = \frac{\langle\psi(123\dots N)|H|\psi(123\dots N)\rangle}{\langle\psi(123\dots N)|\psi(123\dots N)\rangle}$$

$$|\varphi\rangle = \sum c_i |\phi_i^{\text{STO}}\rangle$$

Two electron integrals

$$E = \sum^i \dots [\varphi_r \varphi_s | \varphi_t \varphi_u]$$

$$[\varphi_a \varphi_b | \varphi_c \varphi_d] = \int \frac{\varphi_a(1)\varphi_b(1)\varphi_c(2)\varphi_d(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

Gauss type AO (GTO)

$$\chi_{n,m,l} = N r^{n-1} e^{-\zeta r^2} Y_{m,l}(\theta, \phi)$$

Cartesian GTO

$$\Phi_{n,m,l}^{\text{GTO}}(x, y, z) = N x^n y^m z^l e^{-\zeta r^2}$$

N – normalisation $L = n + m + 1$

L = 0 **(s-orbitals)**

$$e^{-\zeta r^2}$$

L = 1 **(p-orbitals)**

$$n = 1, m = 0, l = 0 \quad x e^{-\zeta r^2}$$

$$n = 1, m = 0, l = 0 \quad y e^{-\zeta r^2}$$

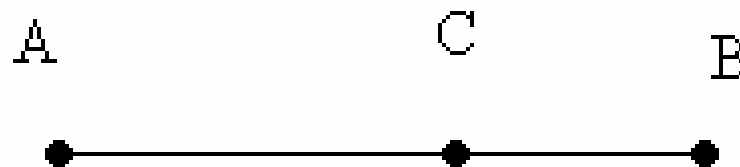
$$n = 0, m = 0, l = 1 \quad z e^{-\zeta r^2}$$

L = 2 **(d-orbitals)**

$$x^2 e^{-\zeta r^2} \quad y^2 e^{-\zeta r^2} \quad x y e^{-\zeta r^2}$$

$$x z e^{-\alpha r^2} \quad z^2 e^{-\zeta r^2} \quad y z e^{-\zeta r^2}$$

Main Theorem GTO



$$e^{-\zeta_A r_A^2} e^{-\zeta_B r_B^2} = P e^{-\zeta_C r_C^2}$$

$$P = e^{\frac{-\zeta_A \zeta_B}{\zeta_A + \zeta_B} R_{AB}^2} \quad \zeta_C = \zeta_A + \zeta_B$$

R_{AB} - Internuclear Distance between A and B atoms

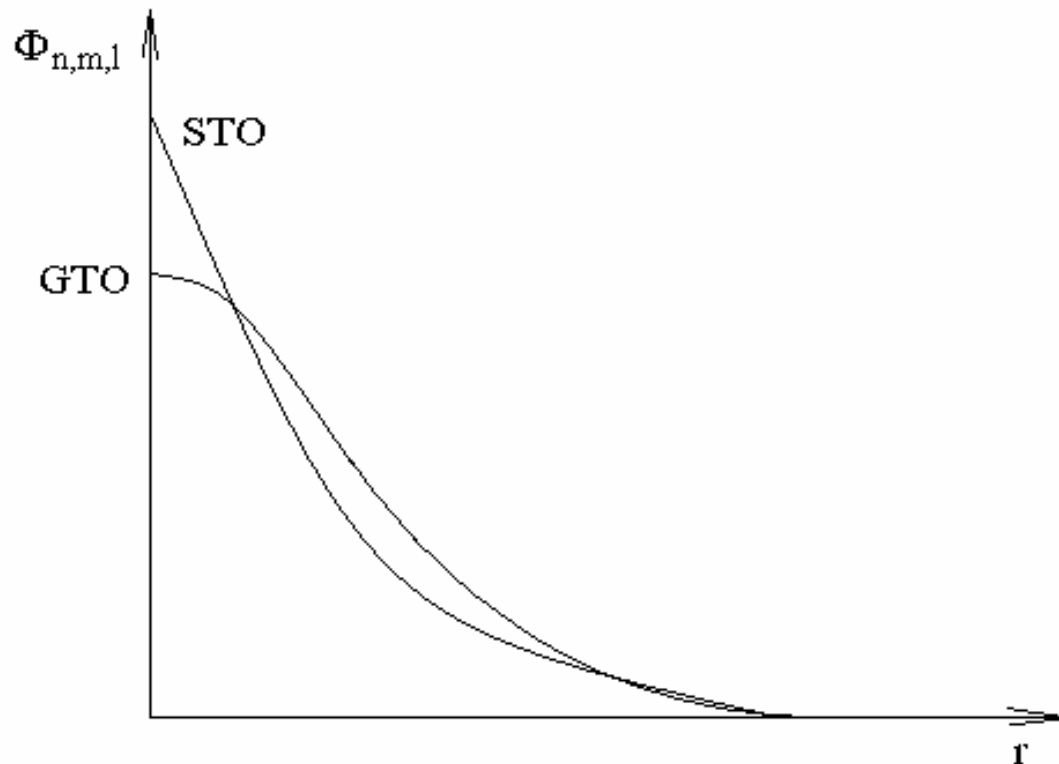
C coordinates:

$$x_C = \frac{\zeta_A x_A + \zeta_B x_B}{\zeta_A + \zeta_B} \quad y_C = \frac{\zeta_A y_A + \zeta_B y_B}{\zeta_A + \zeta_B} \quad z_C = \frac{\zeta_A z_A + \zeta_B z_B}{\zeta_A + \zeta_B}$$

Основний недолік GTO

$$e^{-\zeta r^2}$$

погана асимптотика при $r \rightarrow \infty$ $r \rightarrow 0$



GTO і STO функції.

$$\text{STO} \approx \sum_{i=1}^N C_i e^{-\zeta_i r^2}$$

$$e^{-\zeta_i r^2}$$

примітивні функції.
 суперпозиція – набір
 групованих (стиснутих або
 контрагованих).

C_i – коеф. контрактації.

cusp condition.

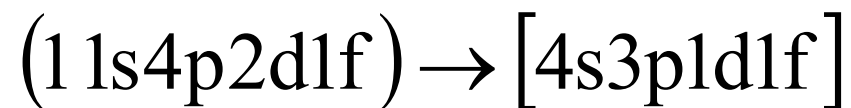
Як знайти *груповані* набори ?

1) Метод найменших квадратів:

$$J = \int_0^{\infty} \left(\text{STO} - \sum_i C_i e^{-\zeta_i r^2} \right)^2 dr$$

2) варіаційний принцип для електронної оболонки атомів.

Позначення для опису базису:



Попловські базиси.

Дж. Попл, нобелівський лауреат 1998 г.



(31/10/1925-15/03/2004)

Мінімальний базис, STO-nG, где n=3-6

Приклад: мінімальний базис для опису молекули **LiH**
включає 6 функцій

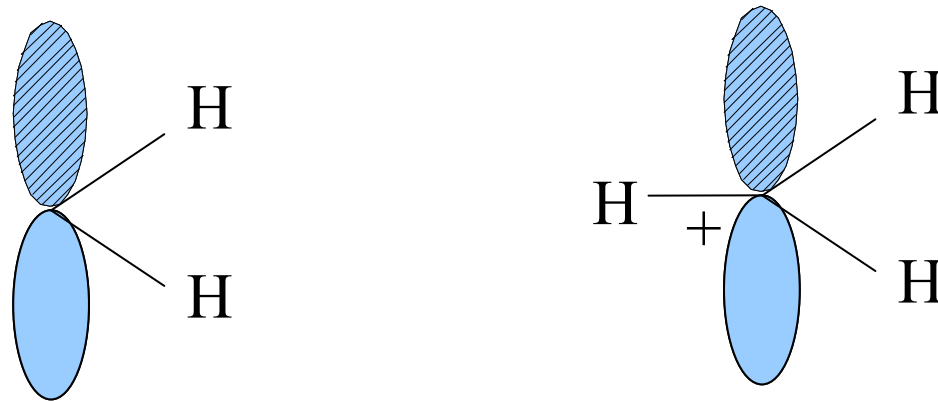
Для атома водню – 1s

Для атома літію – 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Молекулярні Орбіталі LiH в мінімальному базисі STO-nG

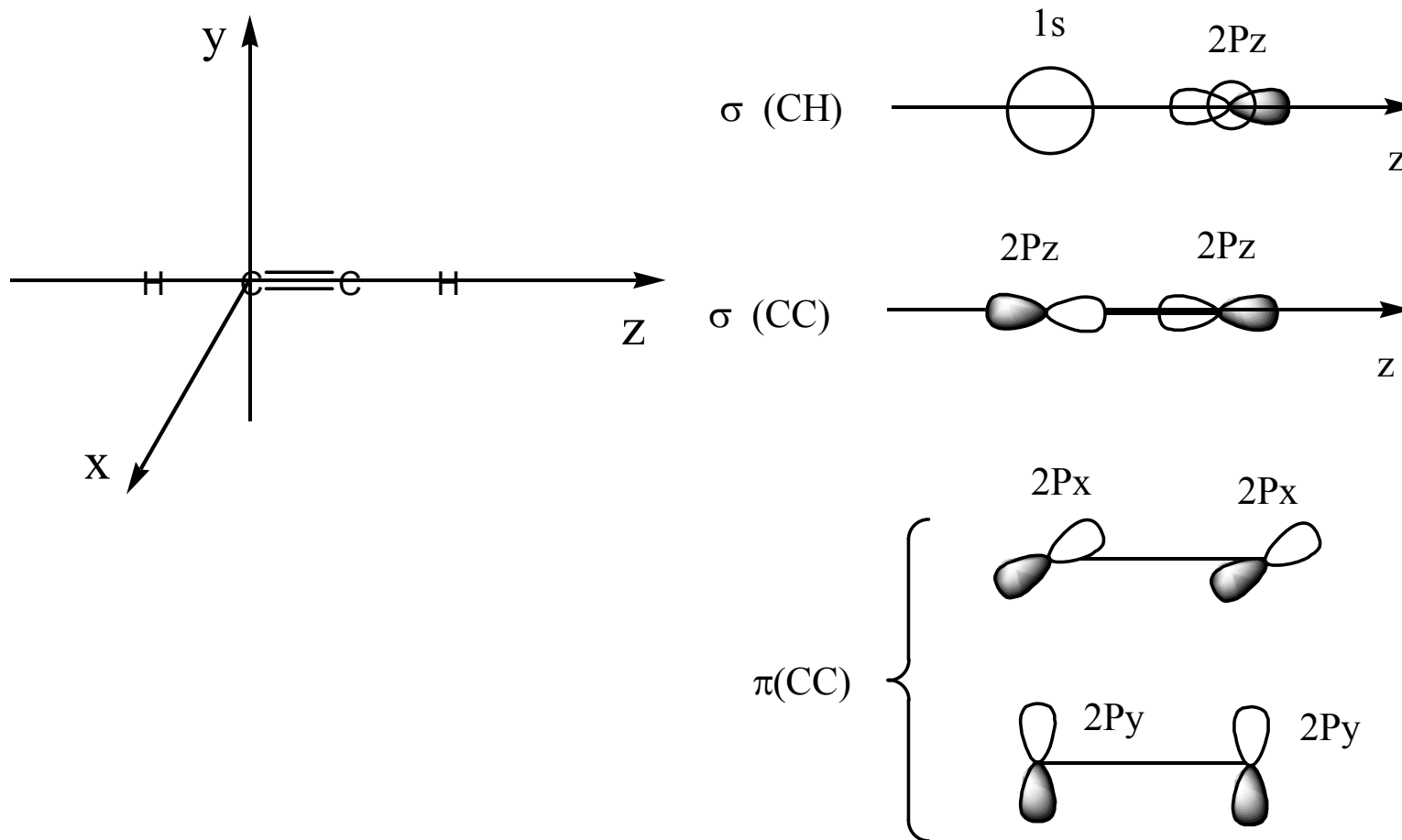
$$\varphi_{\text{LiH}} = c_1 \cdot 1s_{(\text{Li})} + c_2 \cdot 2s_{(\text{Li})} + c_3 \cdot 2p_{x(\text{Li})} + c_4 \cdot 2p_{y(\text{Li})} + c_5 \cdot 2p_{z(\text{Li})} + c_6 \cdot 1s_{(\text{H})}$$

В мінімальному базисі відсутня можливість зміни розмірів орбіталей в залежності від будови молекули. Приклад: H_2O і іон H_3O^+ :

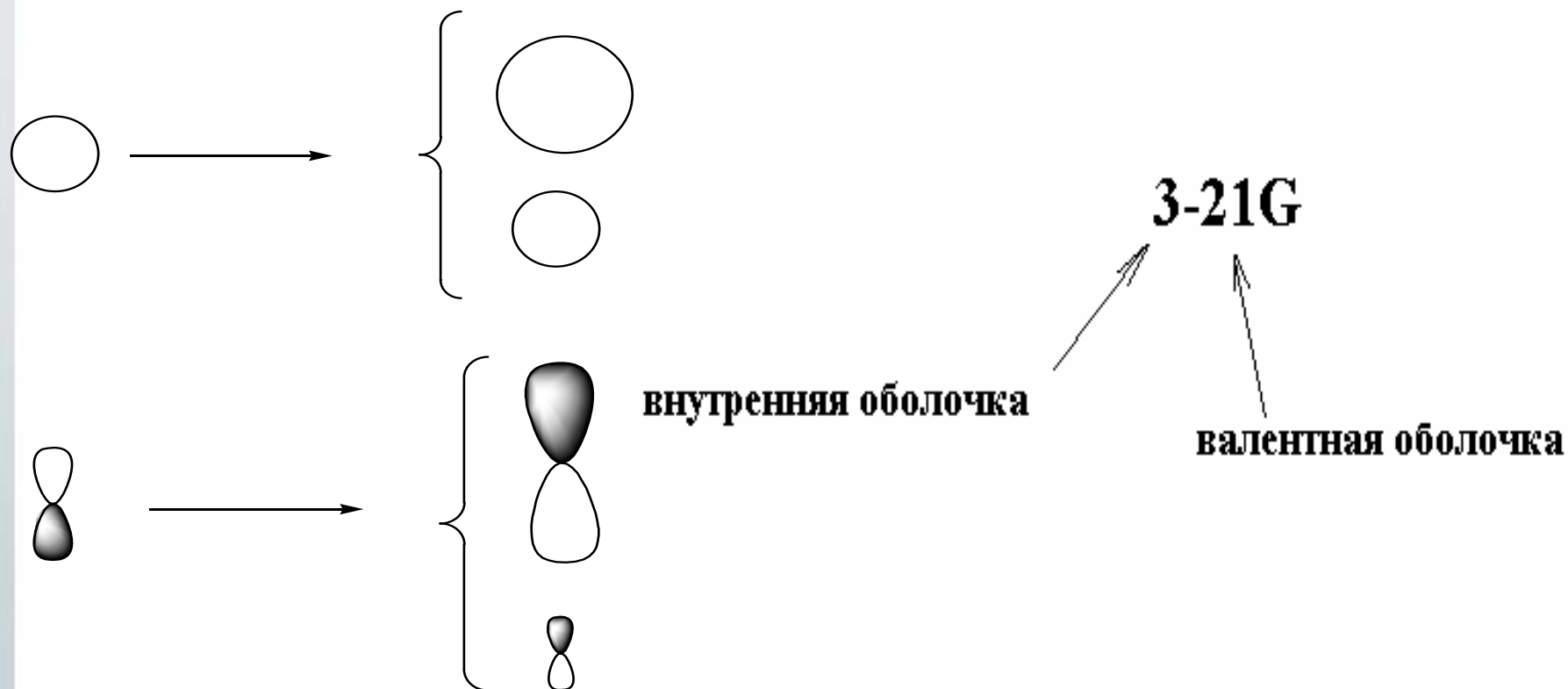


Розміри p-орбіталей однакові, але у H_3O^+ p-орбіталь повинна бути “прижата” до кисню !

Необхідність валентно-розщеплених базисів



Валентно-розщеплені (valence double zeta) базиси



4-21G, 3-21G – середня похибка в геометрії - 0.071 Å

6-31G похибка – 0.035 Å

Базис 6-31G для атому водню

$$\text{STO} \approx \sum_{i=1}^N C_i e^{-\zeta_i r^2} \quad (4s) \rightarrow [2s]$$

| орбіталь | № | ζ_i | C_i |
|----------|---|-------------|--------------|
| S | 1 | 18.73113700 | 0.0334946000 |
| | 2 | 2.825393700 | 0.2347269500 |
| | 3 | 0.640121700 | 0.8137573300 |
| S | 1 | 0.161277800 | 1.0000000000 |

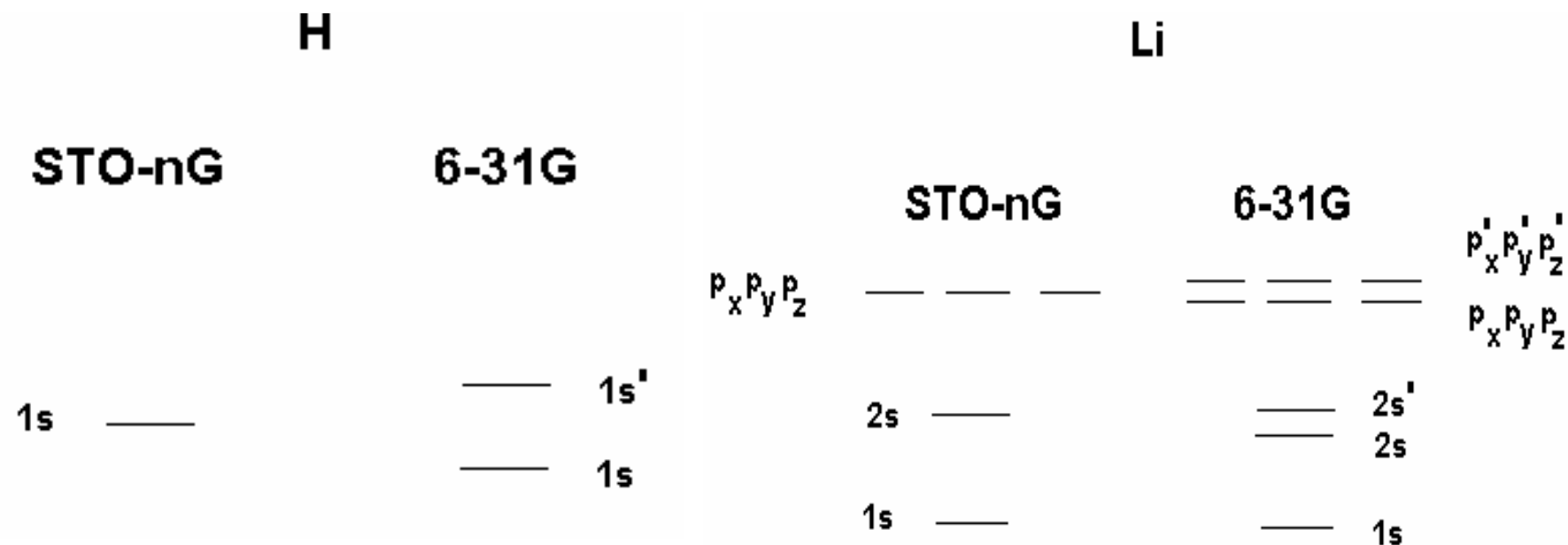
Базис 6-31G для атому літію

i can Chemical Materials Department

$$(10s, 4p) \rightarrow [3s, 2p] \quad \text{STO} \approx \sum_{i=1}^N C_i e^{-\zeta_i r^2}$$

| орбіталь | № | ζ_i | C_i |
|-------------|---|-----------|------------|
| S | 1 | 642.41892 | 0.0021426 |
| | 2 | 96.798515 | 0.0162089 |
| | 3 | 22.091121 | 0.0773156 |
| | 4 | 6.2010703 | 0.2457860 |
| | 5 | 1.9351177 | 0.4701890 |
| | 6 | 0.6367358 | 0.3454708 |
| S, P | 1 | 2.3249184 | -0.0350917 |
| | 2 | 0.6324306 | -0.1912328 |
| | 3 | 0.0790534 | 1.0839878 |
| S, P | 1 | 0.0359620 | 1.0000000 |

Молекулярна орбіталь LiH в двічі валентно-розщепленому базисі (6-31G)



(базис 6-31G) – лінійна комбінація 11 базисних функцій

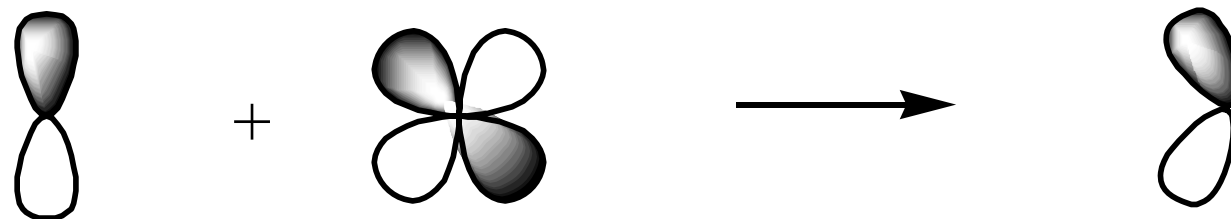
$$\begin{aligned} \varphi_{\text{LiH}} = & c_1 \cdot 1s_{(\text{Li})} + c_2 \cdot 2s_{(\text{Li})} + c_3 \cdot 2s'_{(\text{Li})} + c_4 \cdot 2p_{x(\text{Li})} + c_5 \cdot 2p_{y(\text{Li})} + c_6 \cdot 2p_{z(\text{Li})} \\ & + c_7 \cdot 2p'_{x(\text{Li})} + c_8 \cdot 2p'_{y(\text{Li})} + c_9 \cdot 2p'_{z(\text{Li})} + c_{10} \cdot 1s_{(\text{H})} + c_{11} \cdot 1s'_{(\text{H})} \end{aligned}$$

Базиси з тричі розщепленою валентною оболонкою (valence triple zeta). 6-311G.

Валентно-розщеплені базиси з поляризаційними орбіталями

Для “важких елементів” – d-орбіталі: 6-31G*, 6-311G* (або 6-31G(d) і 6-311G(d)).

Для водню - p-орбіталь. 6-31G**, 6-311G** (або 6-31G(p,d) і 6-311G(p,d)).



Валентно-розщеплені базиси з дифузними орбіталями.

(аніони, електронно-збуджені стани, розрахунки поляризованостей, міжмолекулярна взаємодія). Наприклад: 6-31+G, 6-311+G $\zeta_i = 0.1 - 0.01$

Дифузні s- і p-функції 6-31++G, 6-311++G Для 6-31+G

Похибки спорідненість до протону у аніона зменшується на 10-40 ккал/моль. Однак геометрія не покращується.

Базис Худзинаги–Данінга

double zeta: **DZ**, triple zeta: **TZ**.

Valence double zeta: **DZV**, Valence triple zeta: **TZV**.

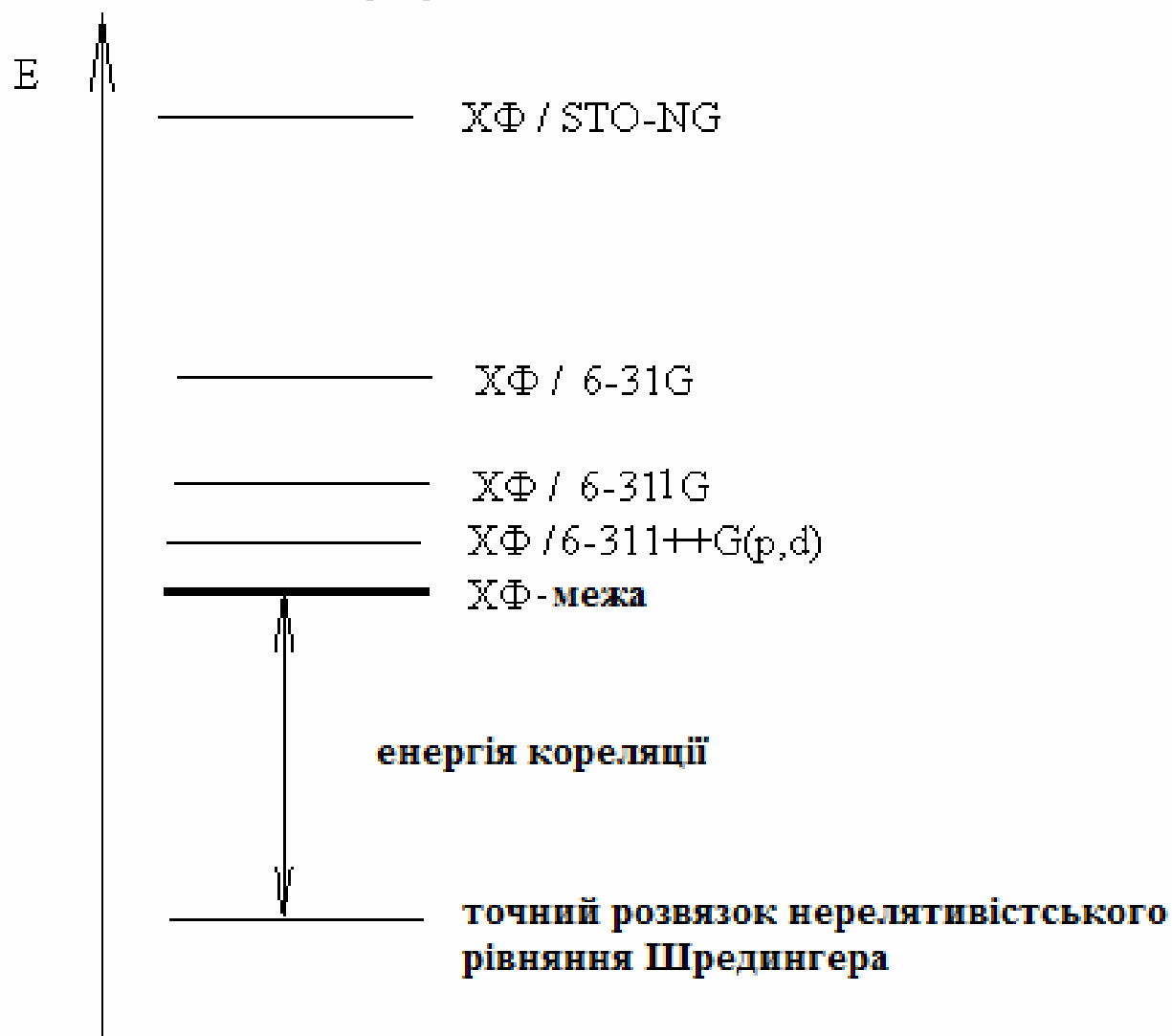
Correlation consists **cc-pVXZ**, X=D,T,Q,5,6

aug-cc-pVXZ– додаткові поляризаційні функції (augmented)

cc-pCVXZ - для більш якісного опису взаємодії основних орбіталей з валентною оболонкою (tight functions. Al, Si,.....)

| Базис | Примитив. | Контракт. | Поляриз. | aug | cc-pCVXZ |
|----------------|-----------|-----------|----------|--------------|------------|
| cc-pVDZ | (9s4p) | [3s2p] | [1d] | [1s1p1d] | [1s1p] |
| cc-pVTZ | (10s5p) | [4s3p] | [2d1f] | [1s1p1d1f] | [2s2p1d] |
| cc-pVQZ | (12s6p) | [5s4p] | [2d2f1g] | [1s1p1d1f1g] | [3s3p2d1f] |

Гартри-Фоківська межа



Атомна система одиниць (Гартрі, 1928)

$$\hbar = 1, m_e = 1, e = 1$$

**1 а.у. (енергія) = 1 hartree = 2625.5 kJ/mol = 627.5 kcal/mol
= 27.21138 eV = 219474.6 cm⁻¹.**

1 а.у. (відстань) = 0.529177 Å

(середня відстань від електрону до ядра в атомі водню)

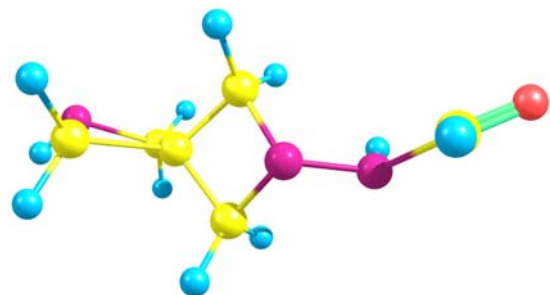
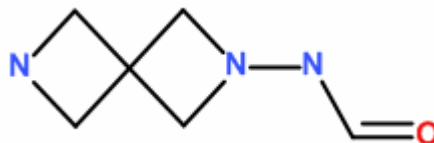
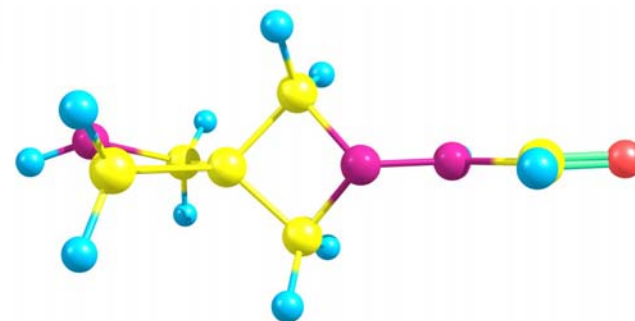
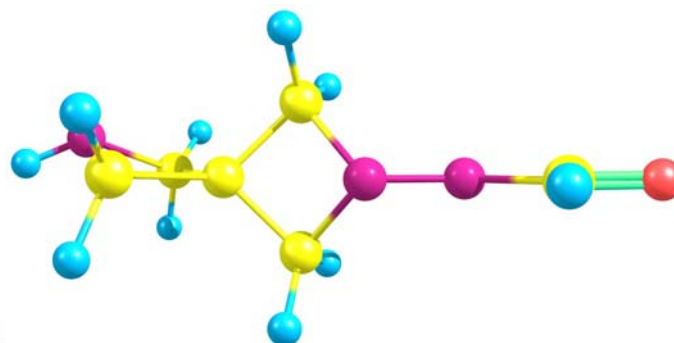
HF/6-31G E(H₂O) = -75.985359 а.у.



online Physical Values Converter:

http://www-chemo.univer.kharkov.ua/ivanov/energy_converter.html

| Базис | $\angle \text{НОН}$ | R_{OH} | $\mu(\text{D})$ | E(a.u.) |
|--------------------|---------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|
| STO-3G | 100.0 | 0.989 | 1.709 | -74.965901 |
| STO-6G | 100.0 | 0.986 | 1.754 | -75.681200 |
| 6-31G | 111.5 | 0.950 | 2.501 | -75.985359 |
| 6-31G(d) | 105.5 | 0.947 | 2.199 | -76.010747 |
| 6-31G(p,d) | 106.0 | 0.943 | 2.148 | -76.023615 |
| 6-31++G(p,d) | 107.1 | 0.943 | 2.227 | -76.031309 |
| 6-311G | 111.9 | 0.945 | 2.488 | -76.010955 |
| 6-311G(p,d) | 105.5 | 0.941 | 2.139 | -76.047092 |
| 6-31G++(p,d) | 106.2 | 0.941 | 2.196 | -76.053446 |
| 6-311G++(3p,3d,f) | 106.3 | 0.940 | 1.968 | -76.059488 |
| Эксперимент | 104.5 | 0.957 | 1.833 | ХФ межа -76.066 |

N-(2,6-diazaspiro[3.3]heptan-2-yl)formamide**STO-3G****6-31G****6-31G(d,p)**

Дипольний момент CO

| | | | | | |
|---------------|--------------|---------------|-------------------|-----------------------|------------------------|
| STO-1G | 6-31G | 6-311G | 6-311G(3d) | 6-311+G(3d,1f) | C-O⁺ |
| +0.730 | -0.573 | -0.477 | -0.080 | -0.147 | +0.112 |

Гармонічні частоти (см⁻¹). Вода. (в скобках – абс. Похибка відносно експ.)

| базис | Валентн. (асим.) | Валентн. (сим.) | Деформац. |
|-----------------|-----------------------------|----------------------------|------------------|
| STO-6G | 4351.4(596) | 4101.5(445) | 2161.5(568) |
| 6-31G | 4145.4(390) | 3988.5(332) | 1736.9(143) |
| 6-311G | 4172.1(416) | 4016.6(360) | 1737.0(149) |
| 6-311G** | 4225.1(469) | 4153.9(497) | 1782.4(188) |
| Експ. | 3755.8 | 3656.7 | 1594 |

Інтернет ресурси (Базиси)

<https://bse.pnl.gov/bse/portal>

<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform-orig.html>

<http://www.re3data.org/repository/r3d100011165>

To be continued

«Z-матриця»