



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)**

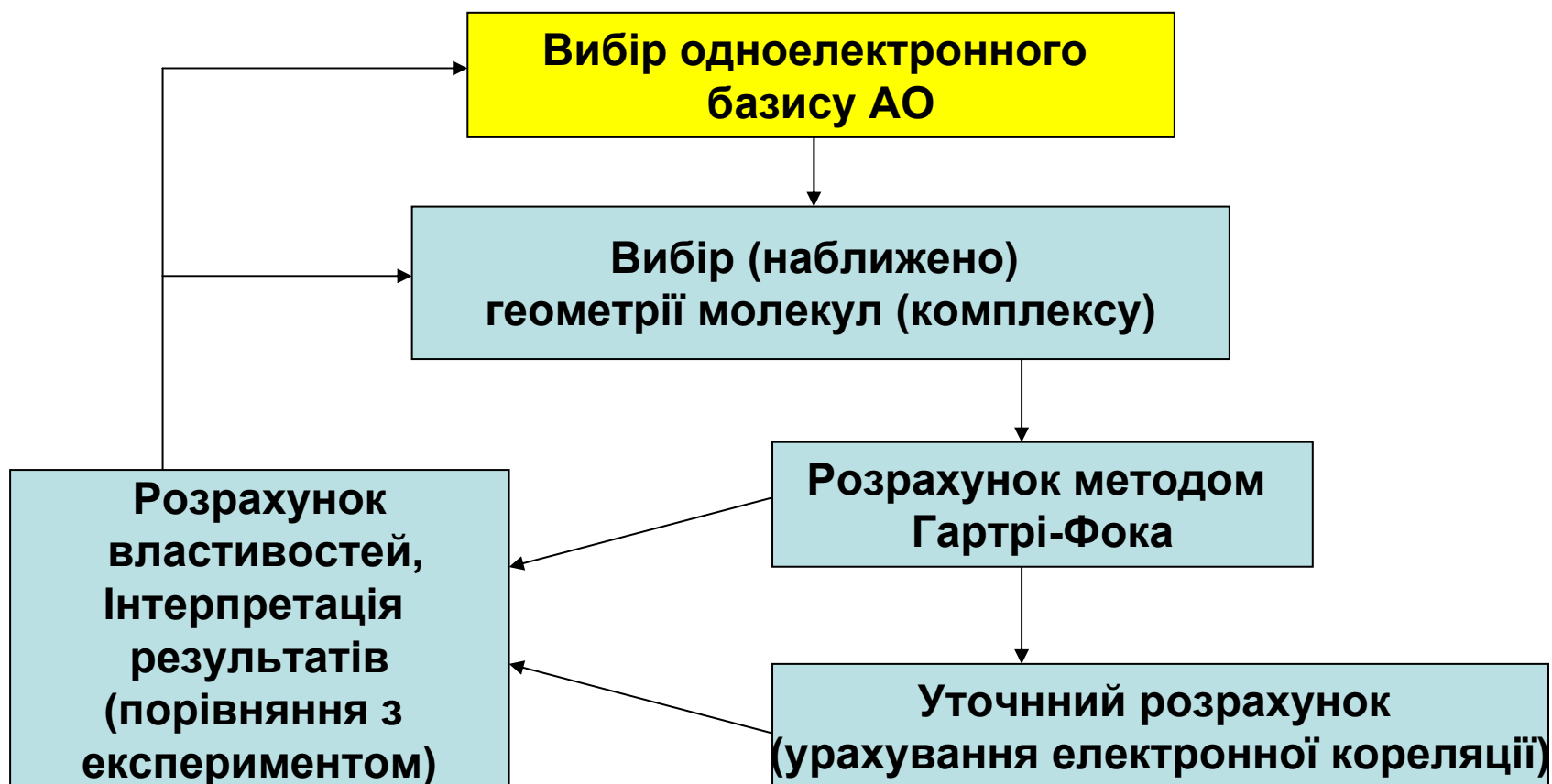
В напівемпіричних методах для набору тестових систем робиться підгонка параметрів під експериментальні данні

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

$P_i$  – 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



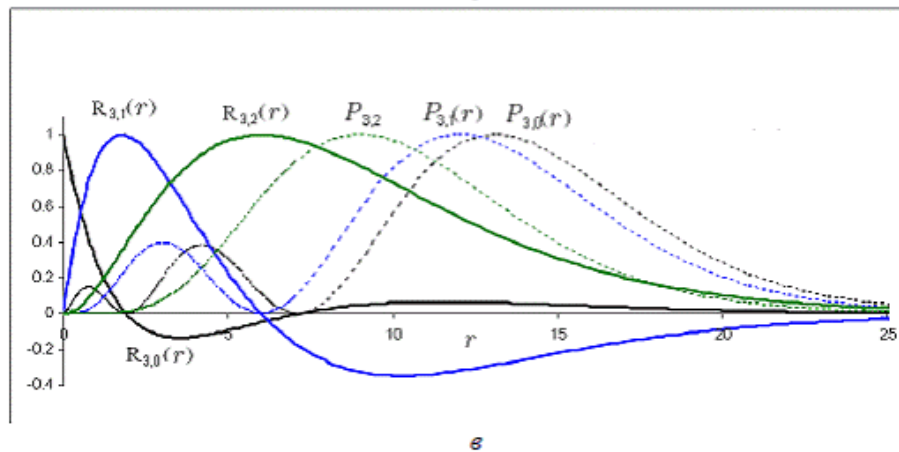
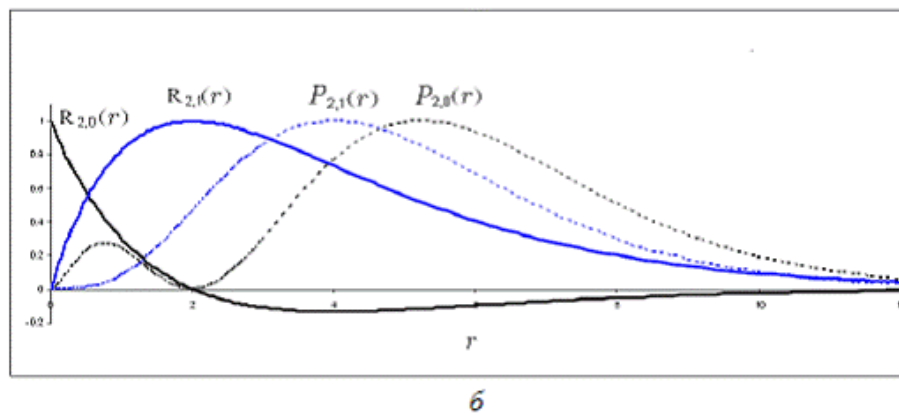
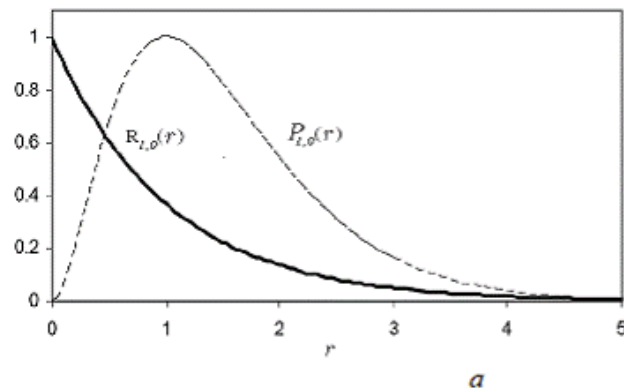
## Slater Type Orbitals, STO

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

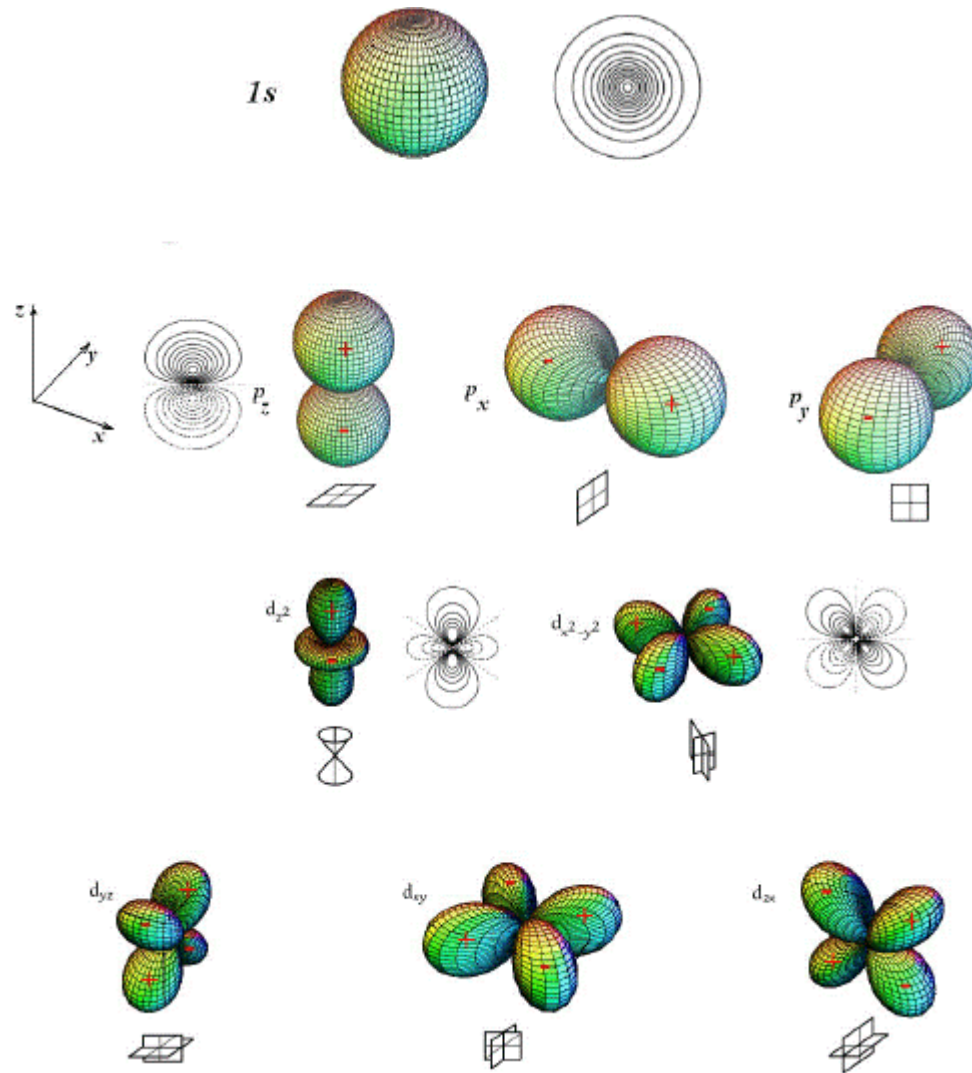
**l** и **m** — квантові числа орбітального моменту,  
**N** — стала нормування,  
**r** — відстань від електрона до ядра,  
**α** — орбітальна експонента.

# Radial Part of the wave function

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



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



22.03.2021

## Superposition of functions

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

$C_{\mu}$   $\alpha_{\mu}$  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

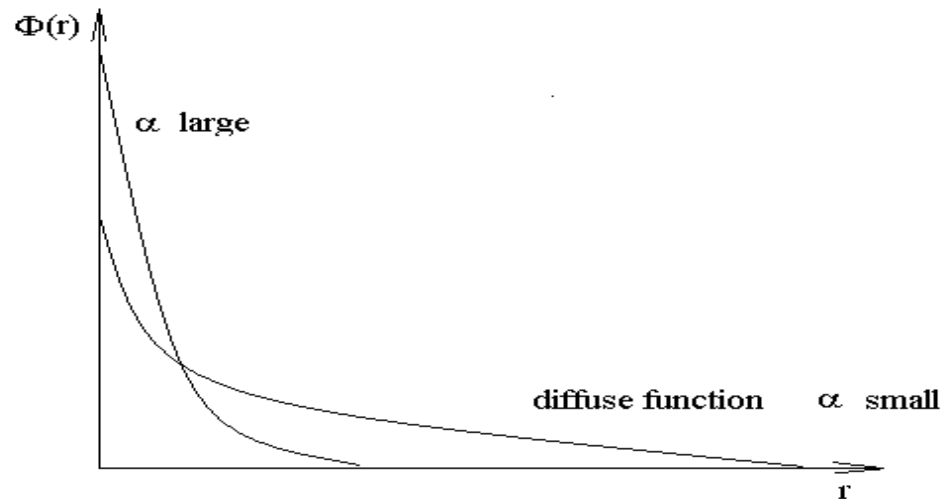
$$\Phi_{n,m,l}^{\text{STO}}(x, y, z) = N x^n y^m z^l e^{-\alpha r}$$

**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)**

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

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

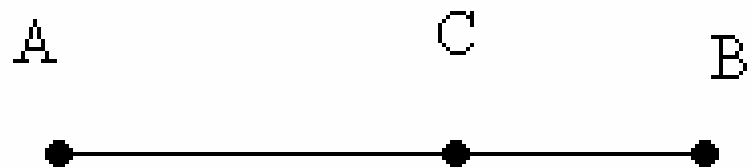
$$n = 0, m = 0, l = 1 \quad z e^{-\zeta r^2}$$

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**

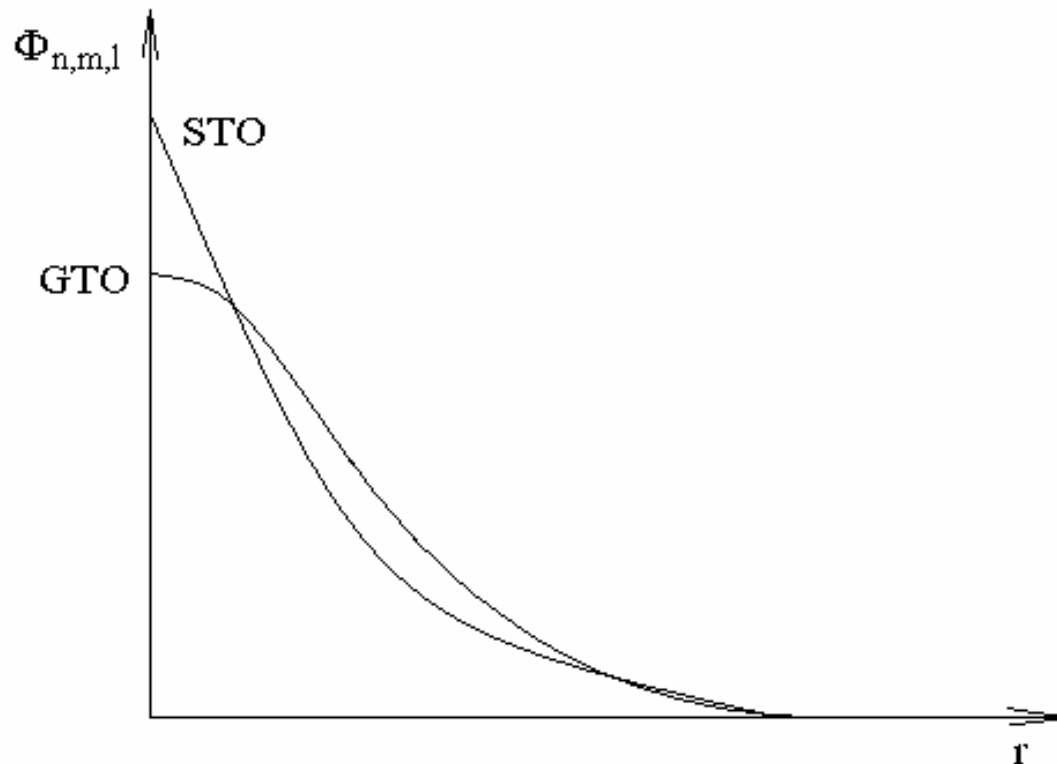
**C coordinates:**

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

## 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  
контракованих).

$C_i$  – коеф. контрактації.

**cusp condition** (cusp – острие, острый выступ, кончик).

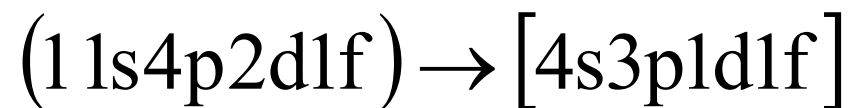
## Як знайти *груповані* набори ?

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

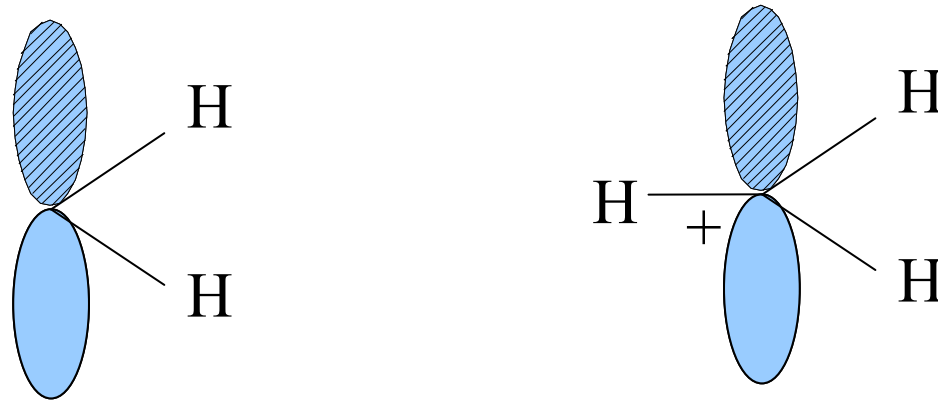
Для атома водню – 1s

Для атома літію – 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>

Молекулярні Орбіталі LiH в мінімальному базисі STO-nG

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

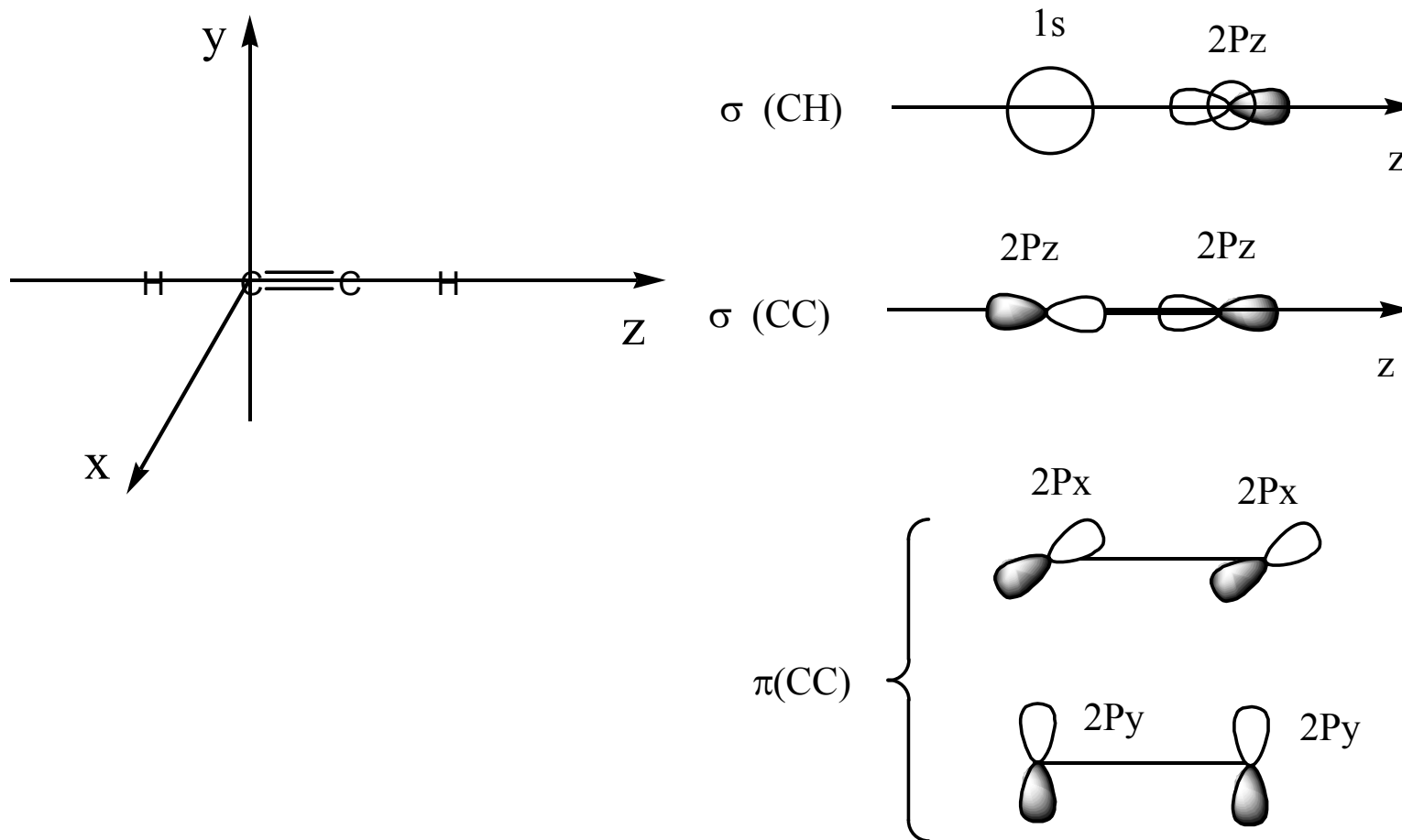
**В мінімальному базисі відсутня можливість зміни розмірів орбіталей в залежності від будови молекули. Приклад:  $\text{H}_2\text{O}$  і іон  $\text{H}_3\text{O}^+$ :**



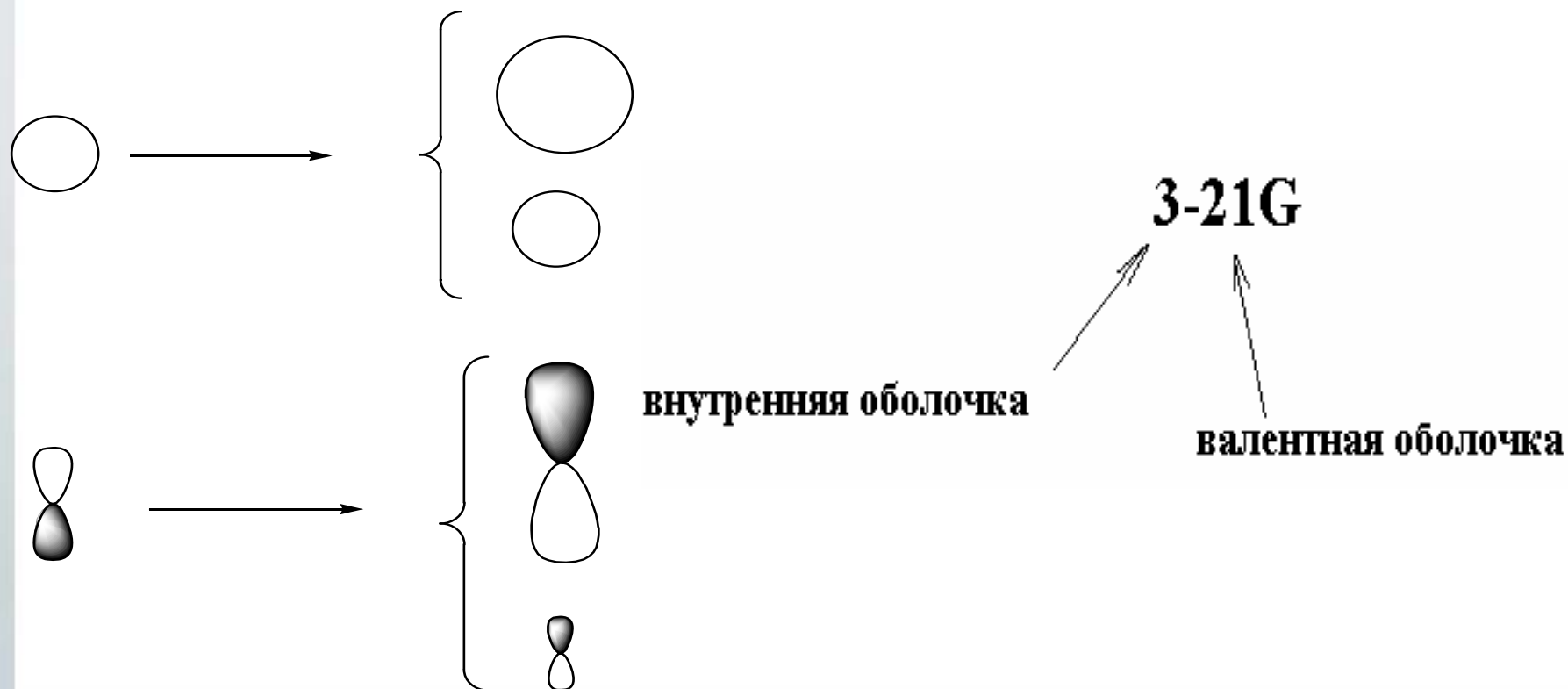
**Розміри p-орбіталей однакові, але у  $\text{H}_3\text{O}^+$  p-орбіталь повинна бути “прижата” до кисню !**



# 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 атома водню

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

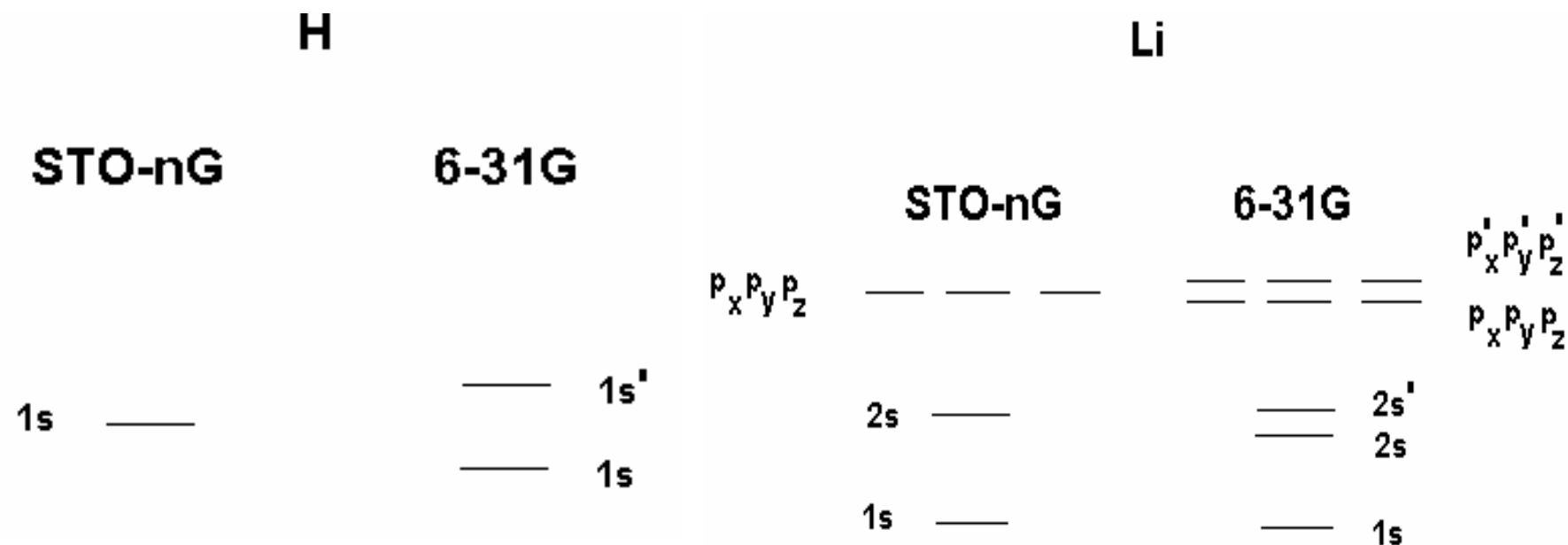
орбіталь	№	$\zeta_i$	$C_i$
S	1	18.73113700	0.0334946000
	2	2.825393700	0.2347269500
	3	0.640121700	0.8137573300
S	1	0.161277800	1.0000000000

# Базис 6-31G для атому літію

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

орбіталь	№	$\zeta_i$	$C_i$
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**

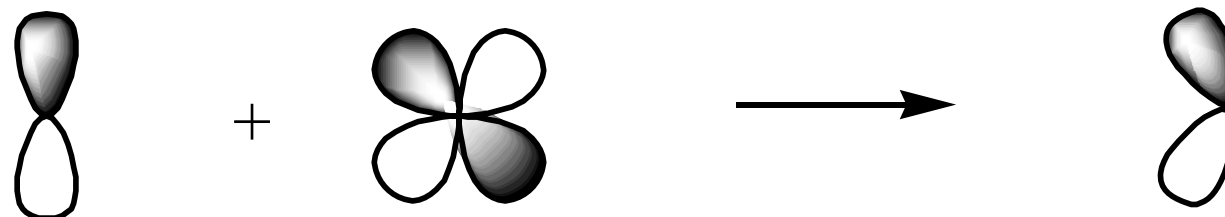
$$\begin{aligned} \varphi_{\text{LiH}} = & c_1 \cdot 1s_{(\text{Li})} + c_2 \cdot 2s_{(\text{Li})} + c_3 \cdot 2s'_{(\text{Li})} + c_4 \cdot 2p_{x(\text{Li})} + c_5 \cdot 2p_{y(\text{Li})} + c_6 \cdot 2p_{z(\text{Li})} \\ & + c_7 \cdot 2p'_{x(\text{Li})} + c_8 \cdot 2p'_{y(\text{Li})} + c_9 \cdot 2p'_{z(\text{Li})}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

## 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
<b>cc-pVDZ</b>	(9s4p)	[3s2p]	[1d]	[1s1p1d]	[1s1p]
<b>cc-pVTZ</b>	(10s5p)	[4s3p]	[2d1f]	[1s1p1d1f]	[2s2p1d]
<b>cc-pVQZ</b>	(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<sup>-1</sup>.**

**1 а.у. (відстань) = 0.529177 Å**

**(середня відстань від електрону до ядра в атомі водню)**

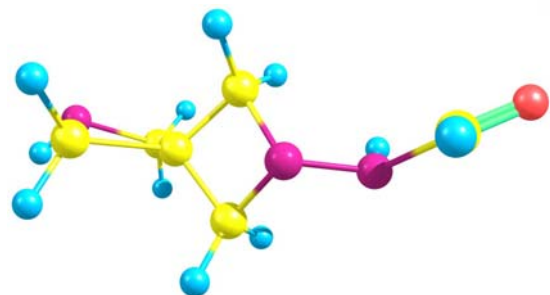
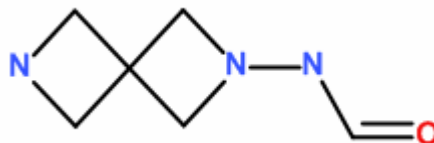
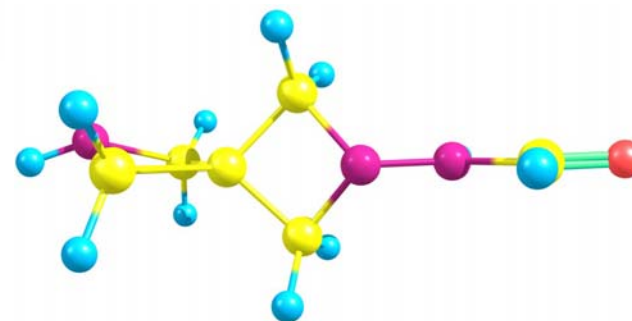
**HF/6-31G E(H<sub>2</sub>O) = -75.985359 а.у.**



*online* Physical Values Converter:

[http://www-chemo.univer.kharkov.ua/ivanov/energy\\_converter.html](http://www-chemo.univer.kharkov.ua/ivanov/energy_converter.html)

<b>Базис</b>	$\angle$ <b>НОН</b>	$R_{OH}$	$\mu(D)$	<b>E(a.u.)</b>
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
<b>Эксперимент</b>	104.5	0.957	1.833	<b>ХФ межа -76.066</b>

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

## Дипольний момент CO

<b>STO-1G</b>	<b>6-31G</b>	<b>6-311G</b>	<b>6-311G(3d)</b>	<b>6-311+G(3d,1f)</b>	<b>C-O<sup>+</sup></b>
+0.730	-0.573	-0.477	-0.080	-0.147	+0.112

## Гармонічні частоти (см<sup>-1</sup>). Вода. (в скобках – абс. Похибка відносно експ.)

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