

# Квантовохимични методи

---

## ЛЕКЦИЯ 15

### Неемпирични квантовохимични методи. Базисни функции – поляризационни и дифузни функции.

Неемпиричните методи изискват изчисляване на всички величини, които възникват от прилагането на съответното вълново уравнение за една многоелектронна система.

Първо опростяване: приближението на Борн-Опенхаймер.

Не е приложимо в областта на неадиабатност, която възниква при доближаване на повърхнините на потенциална енергия на основно и първо възбудено състояние на една реакция.

Друго приближение: използване на базиси от функции за изчисляване на молекулните интеграли.

Изчисленията, базирани на *ab initio* методите са доста по-пълни и точни, но за сметка на това изискват голям изчислителен ресурс – **мощни изчислителни машини.**



Leibniz Supercomputing Centre of the Bavarian Academy of Sciences  
[www.lrz.de](http://www.lrz.de)

# Квантовохимични методи

## Базисни функции

Всяка спин-орбитала се описва с базисни функции.

по-голям набор от базисни функции → по-ниска енергия на системата

→ Ако се използва безкраен набор от функции резултатът би бил енергия, равна на тази, която се получава от вариационното уравнение. Тази енергия се нарича *Хартри – Фок лимит*.

→ Грешката, която неминуемо възниква при ограничаване броя на базисните функции се нарича *грешка на базисния набор* (*basis-set truncation error*).

Като базисни функции може да се използват *орбитали от Слейтъров тип* (анг. STO, бълг. СТО):

$$\psi \propto e^{-\zeta r} \quad \text{орбиталният експонент } \zeta \text{ е винаги положителен}$$

Те са центрирани при атомното ядро.

Гаусов тип орбитали (анг. GTO, бълг. ГТО, или G-функции) като базисни функции:

ГТО в  
декартови  
координати

$$\theta_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha |r_1 - r_c|^2}$$

декартови координати електрон 1

$i, j, k$  -  
положителни  
цели числа

декартови координати на центъра на G-функцията

$\alpha$  - положителна  
експонента

# Квантовохимични методи

- ⇒  $i = j = k = 0$  s - тип гаусови орбитали
- ⇒  $i + j + k = 1$  p - тип гаусови орбитали
- ⇒  $i + j + k = 2$  d - тип гаусови орбитали

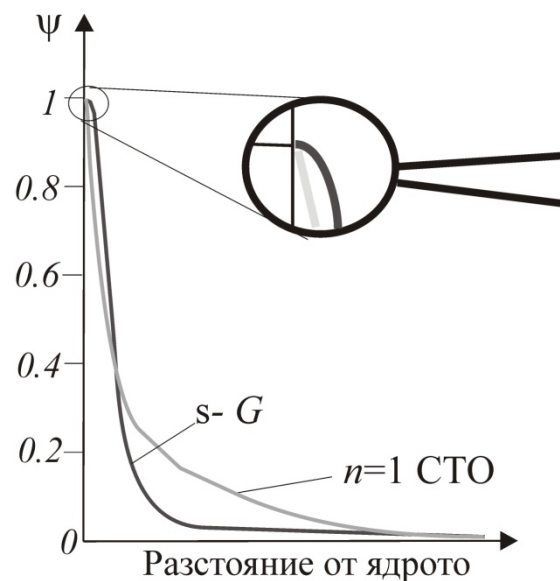
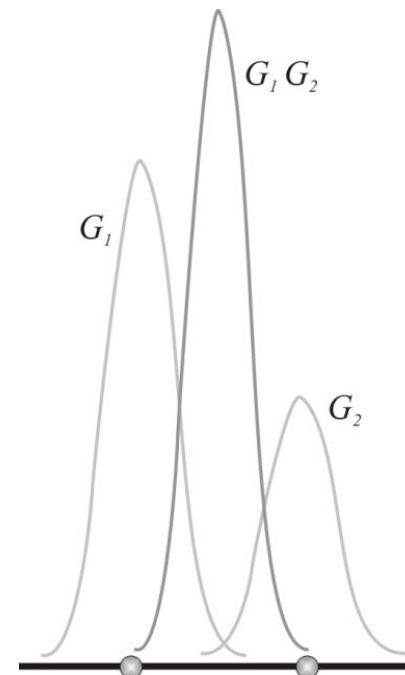
**Предимство на ГТО:** произведението от две ГТО при различни центрове е една гаусова функция, центрирана при точка, която се намира между двата центъра.



Двуелектронните интеграли за три, четири и т.н. центъра могат да се редуцират до интеграли на два центъра - значително опростява изчислителната процедура.

**Недостатък на ГТО:** гаусовата орбитала не описва коректно състоянието на електрона близо до атомното ядро.

Това налага използването на по-голям брой Гаусови функции, за да се получат резултати с точност, която бихме постигнали с по-малък брой СТО.



# Квантовохимични методи

**Решение на този проблем:** групиране на орбиталите от гаусов тип в групи *контрактирани гаусови функции*  $\chi_j$ .

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i$$

коэффициенти на  
контракция

Координатните функции представляват сума от контрактирани G-функции:

$$\Psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j$$

**Предимство:** намаляване броя на неизвестните коэффициенти  $c_{ji}$ , които се намират с метода на Хартри – Фок.

Скъсява се изчислителното време с незначително намаляване на точността.

примитивни (начални,  
неконтрактирани) гаусови функции

$$g_s = \left( \frac{2\alpha^3}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2}$$

$$g_x = \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} x.e^{-\alpha r^2}$$

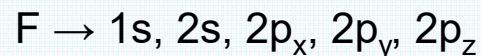
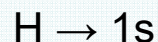
$$g_y = \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y.e^{-\alpha r^2}$$

$$g_z = \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} z.e^{-\alpha r^2}$$

Минимален базис от функции: орбиталите, които са необходими за описване на всички електрони в една система

# Квантовохимични методи

Минималният базис за флуороводорода включва следните АО:



**Недостатък:** минималният базис от функции е далече от Хартри-Фок лимита.

Представянето на една СТО, чрез  $N$  Гаусови функции се записва по следния начин STO- $NG$ . Например, при използване на три  $G$ -функции,  $N=3$ , базисният набор се записва както следва STO-3G.

**Пример:** STO-3G базисен набор H

За водородния атом:

3 примитивни гаусови функции:

експоненти:                      коефициенти:

3.425251                      0.154329

0.623914                      0.535328

0.168855                      0.444636

$$\Phi_{1s}^{\text{STO-3G}} = N_1 c_1 e^{-\alpha_1 r} + N_2 c_2 e^{-\alpha_2 r} + N_3 c_3 e^{-\alpha_3 r}$$

Оптимизирани базисни функции за атомите в различни формати (за различни програми) могат да бъдат намерени в базата данни:

<https://www.basissetexchange.org>

# Квантовохимични методи

Базисен набор за водородния атом, взет от [www.basissetexchange.org](http://www.basissetexchange.org)

## Програма GAUSSIAN

```
!-----  
! Basis Set Exchange  
! Version v0.8.12  
! https://www.basissetexchange.org  
!-----  
! Basis set: STO-3G  
! Description: STO-3G Minimal Basis (3 functions/AO)  
! Role: orbital  
! Version: 1 (Data from Gaussian09)  
!-----  
  
H 0  
S 3 1.00  
0.3425250914D+01 0.1543289673D+00  
0.6239137298D+00 0.5353281423D+00  
0.1688554040D+00 0.4446345422D+00  
****
```

## Програма MOLPRO

```
!-----  
! Basis Set Exchange  
! Version v0.8.12  
! https://www.basissetexchange.org  
!-----  
! Basis set: STO-3G  
! Description: STO-3G Minimal Basis (3 functions/AO)  
! Role: orbital  
! Version: 1 (Data from Gaussian09)  
!-----  
  
basis={  
!  
! hydrogen (3s) -> [1s]  
s, H , 0.3425250914E+01, 0.6239137298E+00, 0.1688554040E+00  
c, 1.3, 0.1543289673E+00, 0.5353281423E+00, 0.4446345422E+00  
}
```

## Програма GAMESS

```
! Basis Set Exchange  
! Version v0.8.12  
! https://www.basissetexchange.org  
!-----  
! Basis set: STO-3G  
! Description: STO-3G Minimal Basis (3 functions/AO)  
! Role: orbital  
! Version: 1 (Data from Gaussian09)  
!-----  
  
$DATA  
  
HYDROGEN  
S 3  
1 0.3425250914E+01 0.1543289673E+00  
2 0.6239137298E+00 0.5353281423E+00  
3 0.1688554040E+00 0.4446345422E+00  
$END
```

# Квантовохимични методи

---

Би-, три-....., експоненциални базисни набори:



**Биекспоненциални, „дабъл-дзета” (DZ)** : всяка базисна функция от минималния базисен набор е заменена от две базисни функции.

Броят на базисните функции се **удвоява** в сравнение с минималния бази, а с това и броят на коефициентите  $c_{ji}$

Значително подобряване на резултатите от изчисленията.



**Триекспоненциални, „трипъл-дзета” (TZ)** : всяка базисна функция от минималния базисен набор е заменена от три базисни функции.

Броят на базисните функции се **утроява** в сравнение с минималния бази, а с това и броят на коефициентите  $c_{ji}$

Изискват значителен изчислителен ресурс.

# Квантовохимични методи

Валентно-разцепените базиси от функции (SV, split-valence):

Всяка **валентна атомна орбитала** е представена от две базисни функции.

Всяка **невалентна атомна орбитала** – от една базисна функция.

Пример: атома на въглерода

1s – АО - описва се от една контрактирана G-функция  
2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> и 2p<sub>z</sub> – АО - всяка се описва от две контрактирани

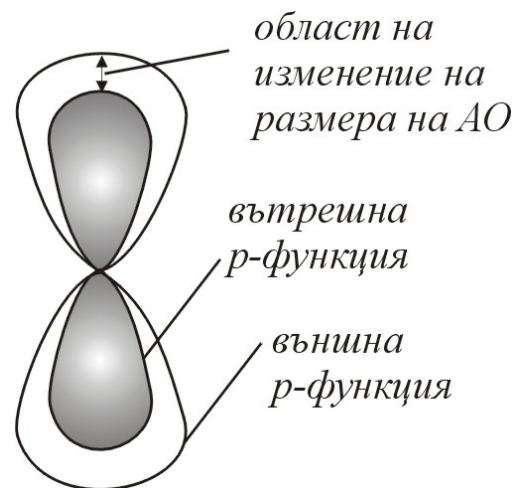
С тези базисни функции се постига по-голяма свобода в гъвкавостта на АО, тъй като тя се представя от две части – вътрешна *компактна* и външна *дифузна* част.

КОНТРАКЦИОННИ СХЕМИ:

една контрактирана G-функция, съставена от три примитивни функции се използва за **невалентните атомни орбитали**

**3-21G**

всяка **валентна атомна орбитала** е описана от две функции – една контрактирана G-функция от две примитивни и една единична примитивна G-функция





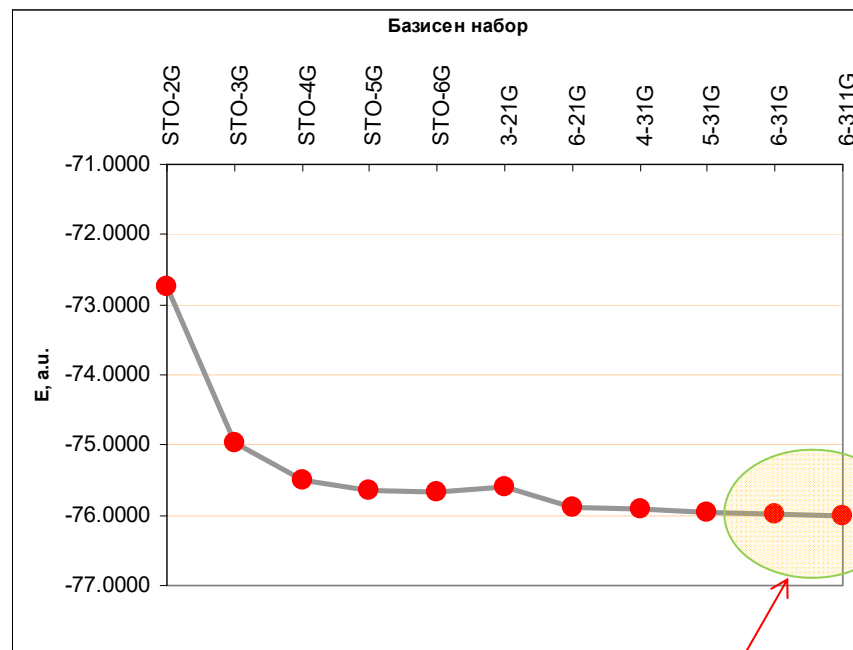
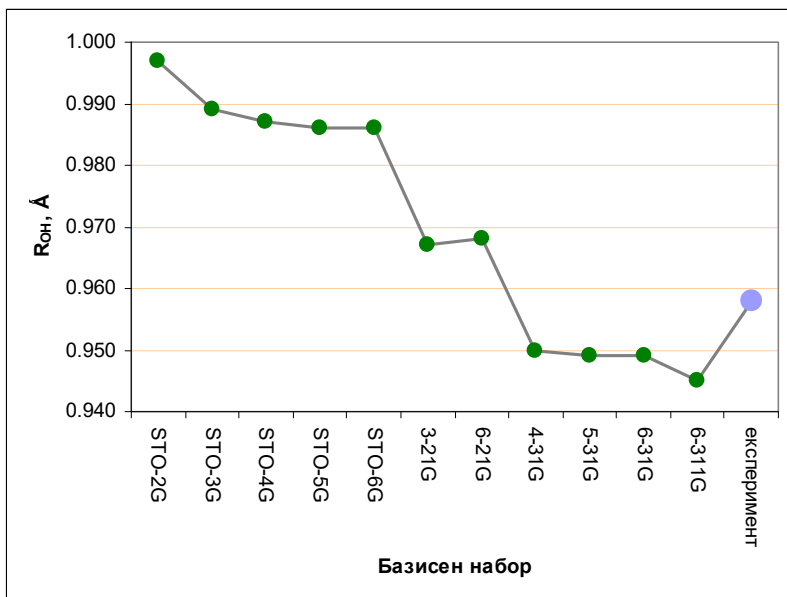
# Квантовохимични методи

## 6-311G

всяка валентна атомна орбитала се описва от три групи от G-функции, а не две както в предния случай

Резултати от неемпирични изчисления за вода

	E, a.u.	RON.10 <sup>10</sup> , m
STO-2G	-72.7441	0.997
STO-3G	-74.9659	0.989
STO-4G	-75.4993	0.987
STO-5G	-75.6390	0.986
STO-6G	-75.6812	0.986
3-21G	-75.5859	0.967
6-21G	-75.8884	0.968
4-31G	-75.9086	0.950
5-31G	-75.9696	0.949
6-31G	-75.9853	0.949
6-311G	-76.0109	0.945
експеримент	-	0.958



Разделянето на АО на три групи слабо понижава енергията.

# Квантовохимични методи

## Поляризациялни и дифузни функции

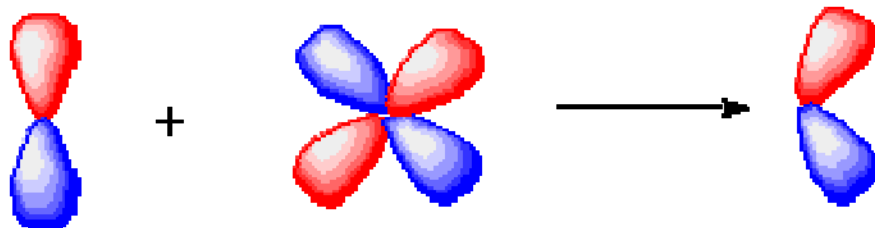
При образуването на химични връзки в молекулите атомните орбитали се деформират (или поляризират). Тези деформации на АО могат да се отчетат чрез включването на базисни функции, които съдържат орбитали с големи стойности на квантовото число  $l$ .

деформацията на 1s-АО → базисни функции от p-тип



поляризиращи  
(поляризациялни)  
функции

деформацията на p-АО → базисни функции от d-тип



- Означение:**
- ➡ към биэкспоненциалните базисни набори (DZ) се означава като DZP и се чете „дабъл-дзета плюс поляризациялни функции”.
  - ➡ към валентно-разцепените базиси – с \* за d-АО и \*\* за d- и p-АО.  
6-31G\* или 6-31G(d) – “спектроскопски” базисен набор  
6-31G\*\* или 6-31G(d,p)

# Квантовохимични методи

**Дифузни функции** от s- и p- тип: със стойности на експонентите съответно от 0,1 до 0,01.

За пресмятанията на аниони или молекули, които изискват разглеждане и на несвързващите електронни двойки на атомите

**Означение:** 6-31+G\* включени са дифузни s- и p-функции на тежките атоми  
6-31++G\* - освен дифузни s- и p-функции на тежките атоми са включени и s-функции на водородните атоми

Дифузните функции позволяват по-добро описание на поведението на електроните, които се намират на големи разстояния от ядрата, което ги прави задължителни при теоретичното изучаване на йонни системи (особено анион).

**GAUSSIAN**  
**6-31+G(d) за C-атом**

S	6 1.00		
	.3047524880D+04	.1834737130D-02	
	.4573695180D+03	.1403732280D-01	
	.1039486850D+03	.6884262220D-01	
	.2921015530D+02	.2321844430D+00	
	.9286662960D+01	.4679413480D+00	
	.3163926960D+01	.3623119850D+00	
SF	3 1.00		
	.7868272350D+01	-.1193324200D+00	.6899906660D-01
	.1881288540D+01	-.1608541520D+00	.3164239610D+00
	.5442492580D+00	.1143456440D+01	.7443082910D+00
SF	1 1.00		
	.1687144782D+00	.1000000000D+01	.1000000000D+01
SF	1 1.00		
	.4380000000D-01	.1000000000D+01	.1000000000D+01
D	1 1.00		
	.8000000000D+00	.1000000000D+01	
****			

експоненти

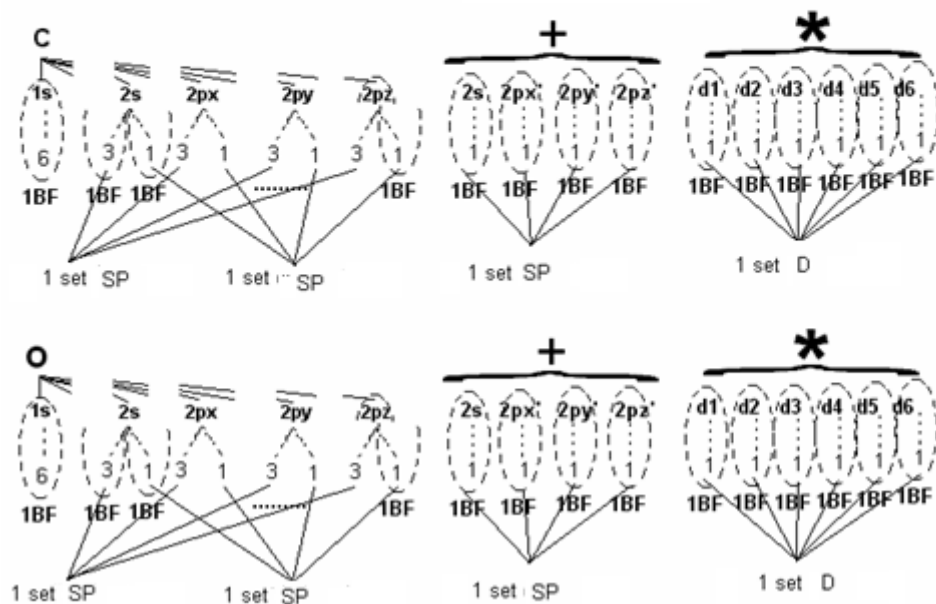
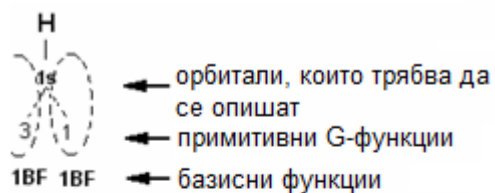
коэффициенти на контракция

6-31+G(d)

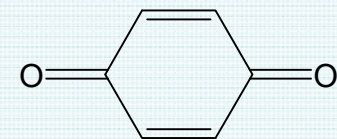
# Квантовохимични методи

## ОБОБЩЕНИЕ

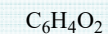
КИСЛОРОДСЪДЪРЖАЩО ОРГ. C-E     **6-31+G\***     или     **6-31+G(d)**



Пример:



бензохинон



**Примитивни G-функции:**

C: бр. G-ф-ии = 32 x бр.атоми = 6 → 192

H: бр. G-ф-ии = 4 x бр.атоми = 4 → 16

O: бр. G-ф-ии = 32 x бр.атоми = 2 → 64

**ОБЩО: 272**

**Базисни функции (BF):**

C: бр. BF = 19 x бр.атоми = 6 → 114

H: бр. BF = 2 x бр.атоми = 4 → 8

O: бр. BF = 19 x бр.атоми = 2 → 38

**ОБЩО: 160BF**