

КАК РАССЧИТАТЬ ЧИСЛО БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ

Пример: *РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ HF В РАЗЛИЧНЫХ БАЗИСАХ.*

I. *Базисные наборы на основе орбиталей слейтеровского типа (STO):*

1. SZ – single- ζ :

$$\text{HF} = \text{H} (1s) + \text{F} (1s + 2s + 2p*3) = 6$$

2. DZ – double- ζ :

$$\text{HF} = \text{H} (1s)*2 + \text{F} (1s + 2s + 2p*3)*2 = 12$$

3. TZ – triple- ζ :

$$\text{HF} = \text{H} (1s)*3 + \text{F} (1s + 2s + 2p*3)*3 = 18$$

II. *Базисные наборы Попла на основе гауссовых примитивов:*

1. Минимальные базисы STO-NG, N = 2, 3, 4, 5, 6:

$$\text{HF} = \text{H} (1s) + \text{F} (1s + 2s + 2p*3) = 6$$

Контракция для любой АО. Пример, 1s: $\chi(1s) = \sum_{i=1}^N a_i G_i$,

при N=3 \rightarrow STO-3G: $1s = \sum_{i=1}^3 a_i G_i$, a_i – коэффициент контракции.

2. Расширенные валентно расщепленные (SV) базисы:

2.1 n-ijG (например, 3-21G, 6-21G, 4-31G, 5-31G, 6-31G):

$$\text{HF} = \text{H} (1s*2) + \text{F} (1s + (2s + 2p*3)*2) = 11$$

Контракция для основной АО, например, $1s^F$:

$$1s^F = \sum_{i=1}^N a_i G_i, \text{ при } N=6,$$

$$6-31 \text{ G: } 1s^F = \sum_{i=1}^6 a_i G_i$$

Контракция для любой валентной АО, например, $1s^H$:

$$1s^H = c_1 \sum_{i=1}^K a_i G_i + c_2 \sum_{j=1}^L \Sigma a_j G_j, \text{ при } i=3, i=1, 6-31 G: 1s^H = c_1 \Sigma a_i G_i + c_2 G_j$$

c_i – варьируемый коэффициент разложения МО по базисным функциям.

2.2 n-ijkG (6-311G):

$$NF = N (1s^*3) + F (1s + (2s + 2p^*3)^*3) = 16$$

Контракция для основной АО, например, $1s^F$: $1s^F = \sum_{i=1}^N a_i G_i$, при $N=6$,

$$6-311 G: 1s^F = \sum_{i=1}^6 a_i G_i$$

Контракция для любой валентной АО, например, $1s^H$:

$$1s^H = c_1 \sum_{i=1}^K a_i G_i + c_2 \sum_{j=1}^L a_j G_j + c_3 \sum_{k=1}^M a_k G_k ; i=3, j=1, k=1, 6-311 G: 1s^H = c_1 \sum_{i=1}^3 a_i G_i + c_2 G_j + c_3 G_k$$

3. Широкие базисы

3.1 Поляризационные функции:

Базис*: 3-21 G*, 6-21 G*, 4-31 G*, 5-31 G*, 6-31 G*, 6-311 G*:

для каждого неводородного атома (исключения - H и He) добавлен набор из 6-ти поляризационных d-функций.

Пример: 6-31 G*:

$$NF = N (1s^*2) + F (1s + (2s + 2p^*3)^*2 + 3d^*6) = 17$$

Базис**, 3-21 G**, 6-21 G**, 4-31 G**, 5-31 G**, 6-31 G**, 6-311 G**: для каждого неводородного атома добавлен набор из 6-ти поляризационных d-функций. а для атомов H и He- 3-и p функции.

6-31 G**:

$$NF = N (1s^*2 + 2p^*3) + F (1s + (2s + 2p^*3)^*2 + 3d^*6) = 20$$

3.2 Диффузные функции:

3.2.1 Базис+: 3-21+ G,6-21+ G**,4-31+ G**, 5-31+ G**, 6-31+ G**, 6-311+ G**:** для каждого неводородного атома (за исключением H и He) добавлены диффузные 1 s- и 3 p-функции.

6-31+ G:**

$$NF = N (1s^*2 + 2p^*3) + F (1s + (2s + 2p^*3)^*2 + 3d^*6 + 3s + 3p^*3) = 24$$

3.2.2 Базис++, 3-21++ G,6-21++ G**,4-31++ G**, 5-31++ G**, 6-31++ G**, 6-311++ G**:** для каждого неводородного атома добавлены диффузные 1 s- и 3 p-функции, а для H и He- s-функции.

6-31++ G:**

$$NF = N (1s^*2 + 2p^*3 + 2s) + F (1s + (2s + 2p^*3)^*2 + 3d^*6 + 3s + 3p^*3) = 25$$