


# Basis sets

# כללי

- לצורך חישוב קוונטי יש לבחור:
- שיטה – HF, DFT, CI
- בסיס – STO-3G, 3-21G, 6-311G(d,p)
- כל שיטה ניתנת לחישוב ע"י כל בסיס
- ב-gaussian יש רשימת בסיסים, ניתן לעיין ב-  
<http://gaussian.com/basissets/>

## ראינו כי:

- ספין-אורביטל חד אלקטרוני שווה ל:

$$f = \phi(x, y, z) \sigma_k$$


פונק' של המרחב

פונק' של הספין

- את החלק המרחבי ניתן לפרוש לפונקציות בסיס  $\chi_i$ :

$$\phi(x, y, z) = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + \dots + c_n \chi_n$$

- פונק' הבסיס גם הן פונ' של המרחב:

$$\chi(x, y, z)$$

## פונקציות בסיס:

- פונק' הבסיס הן קירובים לאורביטלים אטומיים.
- תיאור מתמטי של אורביטילי המערכת.
- ככלל, ככל שנגדיל את מספרן נעלה בדיוק תיאור המערכת (יותר דרגות חופש לתיאור מיקומי האלק').
- על פונקציות הבסיס להיות בעלות משמעות פיזיקלית (אמפליטודה גדולה באיזורים עם צפיפות אלקטרונית גבוהה).

# סוגי פונק' בסיס:

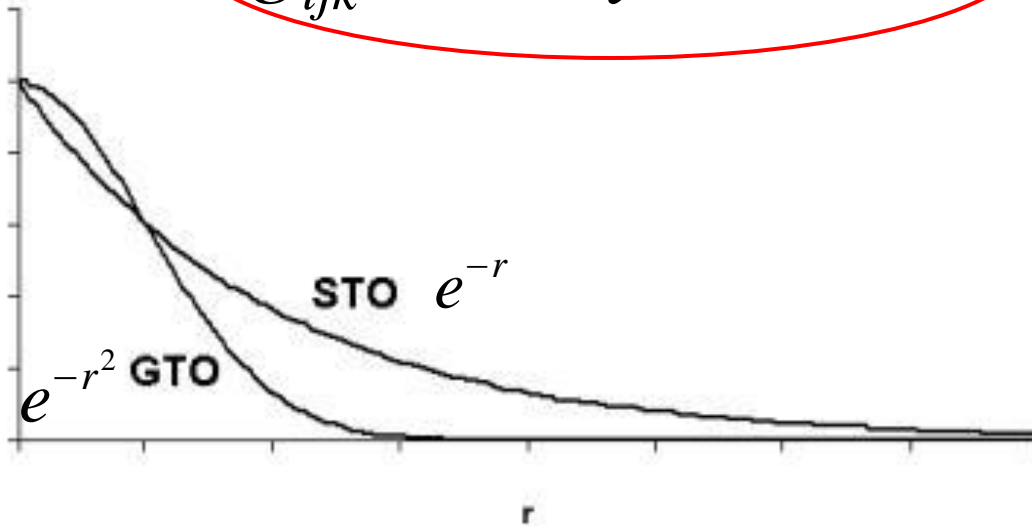
STO – Slater type orbital



$$Nr^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \phi)$$

GTO – gaussian type orbital

$$g_{ijk} = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}$$



• פונק' סלייטר:

No analytical solution for the integral:

$$\iint \chi_i(1) \chi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_l(2) \chi_k(2) dr(1) dr(2)$$

• פונק' גאוסיאן:



• S.F. Boys

## פונקציות גאוסיאן:

$$g_{ijk} = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$i, j, k \geq 0 \text{ integers}$$

$$\alpha > 0$$

- יתרון – פונ' גאוסיאן פורסות את כל המרחב.  
יש פתרון אנליטי לינטגרלים (אינטגרל של מכפלת גאוסיאנים קל לחישוב).
- דומה לפונק' אורביטל s של אטום המימן, אך:
- חסרון- דעיכה מהירה מדי כשעולה המרחק.  
לכן, נלקח סכום של גאוסיאנים כדי לדמות לפונ' סלייטר.

## הגדרות:

- פרימיטיב- פונקצית גאוסיאן אחת
- Contracted basis function  
פונקצית בסיס המכילה כמה פרימיטיבים.
- Uncontracted basis function  
פונקצית בסיס המכילה פרימיטיב אחד.

# עוד פעם:

$$\psi = \hat{A}(f_1, f_2, \dots)$$

פונקצית הגל האלקטרונית היא  
דטרמיננטת סלייטר של פונ' הגל החד  
אלקטרוניות עם גורם האנטי-סימטריזציה

$$f = \phi(x, y, z)\sigma_k$$

פונקצית הגל החד אלטרונית מורכבת  
מחלק מרחבי וחלק של הספין

$$\phi(x, y, z) = c_1 x_1 + c_2 x_2 + \dots + c_n x_n$$

"חוק שימור האורביטלים": מספר האורביטלים  
המולקולרים כמספר האורביטלים האטומיים (כלומר,  
כמספר פונקציות הבסיס המרכיבות אותן)

אורביטל חד אלקטרוני (אור' מולקולרי)  
שווה לקומבינציה לינארית של פונ' הבסיס

$$x_n = \sum_i \gamma_i g_i$$

פונ' הבסיס הן קירובים לאורביטלים אטומיים  
ושוות לקומבינציה לינארית של פונ' גאוסיאן



# סוגי בסיסים

## minimal basis set

מכיל את מספר פונ' הבסיס המינימלי עבור כל אטום.

H 1s

C 1s 2s 2p<sub>x</sub> 2p<sub>y</sub> 2p<sub>z</sub>

דוגמה: STO-3G, משתמש ב- 3 פרימיטיבים לכל פונ' בסיס.

# Split valence basis set

מכיל יותר מפונ' בסיס אחת עבור כל אורביטל ברמת ערכיות.

H 1s 1s'

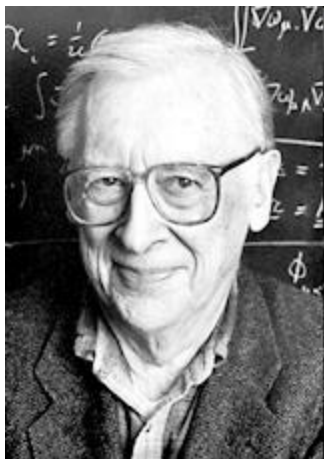
C 1s 2s 2p<sub>x</sub> 2p<sub>y</sub> 2p<sub>z</sub> 2s' 2p<sub>x</sub>' 2p<sub>y</sub>' 2p<sub>z</sub>'

Double Zeta split valence - מכיל שתי פונ' בסיס לכל אורביטל ברמת ערכיות.

Triple Zeta split valence - מכיל שלוש פונ' בסיס לכל תנע  
זויתי ברמת ערכיות.

Multiple Zeta split valence  
מכיל יותר משלוש פונ' בסיס לכל תנע זויתי ברמת ערכיות.

אילו סוגי בסיס הם 3-21G, 6-21G, 6-311G ?



D. Pople

## polarized basis set

מכיל קירובים לאורביטלים אטומיים עם תנע זייתי גבוה יותר (מעבר לדרישה של אטום במצב היסוד).

H 1s 1s' 2p

C 1s 2s 2p<sub>x</sub> 2p<sub>y</sub> 2p<sub>z</sub> 2s' 2p<sub>x</sub>' 2p<sub>y</sub>' 2p<sub>z</sub>' 3d

פונ' עם תנע זייתי גבוה יותר דרושות לתיאור נכון של הכשר כימי והגיאומטריה (דוג' אמוניה, פחמן sp<sup>3</sup>).

אורביטלי d יכולים להופיע בשתי צורות:

6 cartesian:  $d_{x^2}, d_{y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$

5 pure:  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2-r^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$

בתוכנת *gaussian* מופיעים 6 אורביטלי d.

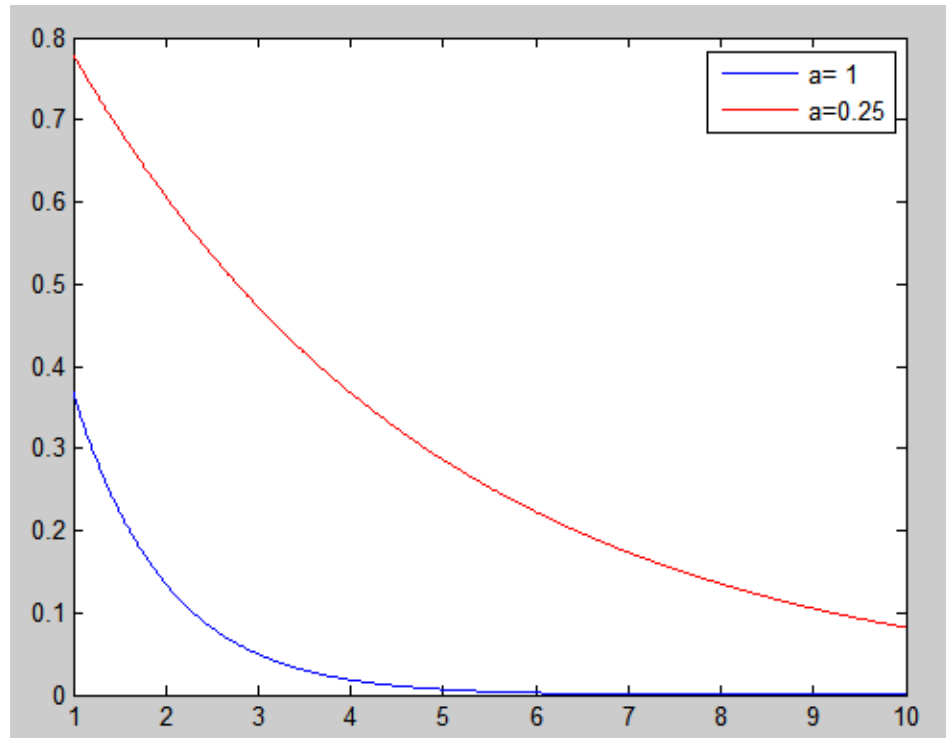
דוגמה לבסיס: 6-31G(d), 6-311G(d,p)

# diffused basis set

צורה מורחבת של split valence עבור אורביטלי s ו-p. אורביטלים אלה תופסים חלק גדול יותר במרחב, "מרוחים" יותר, מתאימים למערכות בהן האלקטרונים יכולים להמצא הרחק מהגרעין.

דוגמה: 6-31+G(d)

6-31++G(d,p)



# מקרא

| Atomic number                            | 1 - 2  | 3-10  |
|--|--|---|
| $n_1 - n_2 n_3 n_4 G$<br>Basis functions | 1s constructed of $n_2$ gaussians<br>1s' constructed of $n_3$ gaussians<br>1s'' constructed of $n_4$ gaussians | 1s constructed of $n_1$ gaussians<br>2s, 2p each constructed of $n_2$ gaussians<br>2s', 2p' each constructed of $n_3$ gaussians<br>2s'', 2p'' each constructed of $n_4$ gaussians |
| $n_1 - n_2 n_3 n_4 G(d)$                 | $n_1 - n_2 n_3 n_4 G$ basis functions plus<br>nothing  | $n_1 - n_2 n_3 n_4 G$ basis functions plus<br>3d each constructed of 1 gaussian   |
| $n_1 - n_2 n_3 n_4 G(d, p)$              | $n_1 - n_2 n_3 n_4 G$ basis functions plus<br>2p each constructed of 1 gaussian                                | $n_1 - n_2 n_3 n_4 G(d)$ basis functions plus<br>nothing  |
| $n_1 - n_2 n_3 n_4 + G$                  | $n_1 - n_2 n_3 n_4 G$ basis functions plus<br>nothing  | $n_1 - n_2 n_3 n_4 G$ basis functions plus<br>3s, 3p each constructed of 1 gaussian   |
| $n_1 - n_2 n_3 n_4 + + G$                | $n_1 - n_2 n_3 n_4 G$ basis functions plus<br>2s constructed of 1 gaussian                                     | $n_1 - n_2 n_3 n_4 + G$ functions plus nothing  |

# דוגמה - מולקולת מים $H_2O$

## בסיס 6-31G(d,p)

$n_1 - n_2 \quad n_3$

| H atom       |              |                      |                        |
|--------------|--------------|----------------------|------------------------|
| מס'<br>הפונ' | סוג<br>הפונ' | מס' g<br>לכל<br>פונ' | סה"כ<br>פרימי<br>טיבים |
|              |              |                      |                        |
|              |              |                      |                        |
|              |              |                      |                        |
|              |              |                      |                        |

| O atom       |              |                      |                        |
|--------------|--------------|----------------------|------------------------|
| מס'<br>הפונ' | סוג<br>הפונ' | מס' g<br>לכל<br>פונ' | סה"כ<br>פרימי<br>טיבים |
|              |              |                      |                        |
|              |              |                      |                        |
|              |              |                      |                        |
|              |              |                      |                        |
|              |              |                      |                        |



# דוגמה- מולקולת מים $H_2O$ בסיס 6-31G(d,p)

$n_1 - n_2 \quad n_3$

| H atom    |           |                |                  |
|-----------|-----------|----------------|------------------|
| מס' הפונ' | סוג הפונ' | מס' g לכל פונ' | סה"כ פרימי טיבים |
| 1         | 1s        | $n_2=3$        | 3                |
| 1         | 1s'       | $n_3=1$        | 1                |
| 3         | 2p        | 1              | 3                |
| 5         |           |                | 7                |
| total     |           |                | total            |

| O atom    |           |                |                  |
|-----------|-----------|----------------|------------------|
| מס' הפונ' | סוג הפונ' | מס' g לכל פונ' | סה"כ פרימי טיבים |
| 1         | 1s        | $n_1=6$        | 6                |
| 1         | 2s,       | $n_2=3$        | 3                |
| 3         | 2p        |                | 9                |
| 1         | 2s'       | $n_3=1$        | 1                |
| 3         | 2p'       |                | 3                |
| 6         | 3d        | 1              | 6                |
| 15        |           |                | 28               |
| total     |           |                | total            |

סה"כ במולקולת מים: 25 פונ' בסיס

42 פרימיטיבים

RHF ROHF UHF

| Method  | RHF                     | ROHF  | UHF  |
|---|-------------------------|---|--|
| Initials of   | Restricted Hartree-Fock | Restricted Open shell Hartree-Fock  | Unrestricted Hartree-Fock                                |
| For system with multiplicity  | 1<br>רק קליפה סגורה     | All multiplicities  | All multiplicities                                       |
| Do $\alpha$ and $\beta$ electronic orbitals have the same spatial part? | Yes                     | Yes   | For multiplicity 1, yes.<br>For other multiplicities, no |
| Relative energy for multiplicity 1                                      | Identical energy        | Identical energy  | Identical energy   |
| Relative energy for multiplicity different than 1                       | Not relevant            | Higher than $E(\text{UHF})$   | Lower than $E(\text{ROHF})$                              |
| Advantages for multiplicity different than 1                            | Not relevant            | <ul style="list-style-type: none"> <li>Orbital analysis is simpler than UHF.</li> <li>The total calculated spin of the system is accurate.</li> </ul> | The calculated energy is lower than $E(\text{ROHF})$     |
| Disadvantages for multiplicity different than 1                         | Not relevant            | The calculated energy is higher than $E(\text{UHF})$  | The total calculated spin of the system is not accurate  |

בקליפה פתוחה  
 $E_{\text{UHF}} < E_{\text{ROHF}}$

ב-UHF פונ' הגל יכולה לתאר יותר מדויק את תופעת הפולריזציה שנובעת מהספין של אלקטרונים מזווגים

ב-ROHF פונ' הגל היא פונ' עצמית של האופרטור  $S^2$ .