

Базисные наборы

oooooooooooooooooooo

Базисные наборы

Иван Федягин

ВХК РАН

«Базис», «базисный набор» — (линейно независимый) набор векторов (функций), по которому можно разложить любой вектор (функцию).

Например: $(0, 1), (1, 0)$ – базисный набор 2D декартового пространства

В вычислительной химии «базис», «базисный набор» — линейно-независимые функции, с помощью которых представляется волновая функция системы

- Атом-центрированные базисные функции
 - Универсальные (подходят для изолированных и периодических систем)
 - Теоретически, требуется меньше функций/расчётов на электрон
 - Подходят только для борн-оппенгеймеровской МД
 - Всегда приводят к ошибке суперпозиции базисного набора (Basis Set Superposition Error, BSSE)
 - Плоские волны
 - Требуют трёхмерной периодичности системы
 - Теоретически, намного медленнее, из-за необходимости очень большого числа функций для корректного описания поведения волновой функции вблизи ядра
 - На практике используются с псевдопотенциалами и присоединенными плоскими волнами, что приводит к большей скорости для кристаллов
 - Подходят как для МД в приближении Борна-Оппенгеймера, так и Кара-Паренелло (более быстрой!)
 - Проблема BSSE обычно не возникает

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^K c_{\mu i} \tilde{\varphi}_{\mu}$$

$\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ — молекулярные орбитали

$\{\tilde{\varphi}_\mu(\mathbf{r})\}$ — атомные орбитали: *базисный набор*

Все молекулярные орбитали $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ строятся из одних и тех же базисных функций (но с разными коэффициентами)!

Минимальный базисный набор — включает все занятые орбитали каждого из атомов

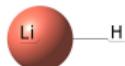
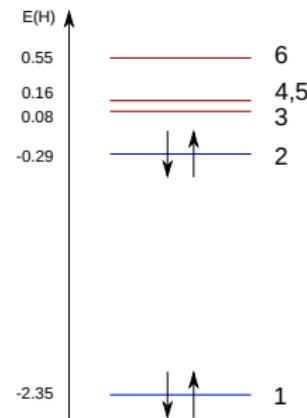
Для закрытых оболочек общее число (пространственных) орбиталей L равно числу базисных функций K .

При N электронах занятыми являются $N/2$ орбиталей, а незаполненными $L^* = L - N/2$.

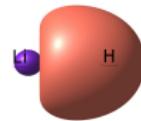
Пример: LiH

LiH (d=1.595Å; HF / STO-3G)

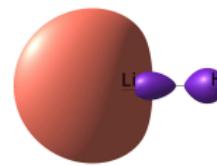
	1	2	3	4	5	6
1s(Li)	0.99	-0.17	-0.21	0.00	0.00	0.09
2s(Li)	0.03	0.45	0.80	0.00	0.00	-0.70
2p _x (Li)	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00
2p _y (Li)	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00
2p _z (Li)	0.01	-0.35	0.61	0.00	0.00	0.98
1s(H)	0.00	0.55	-0.14	0.00	0.00	1.19



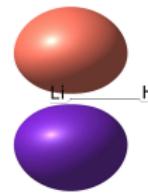
1



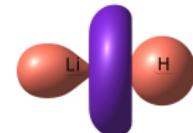
2



3



4 (5)



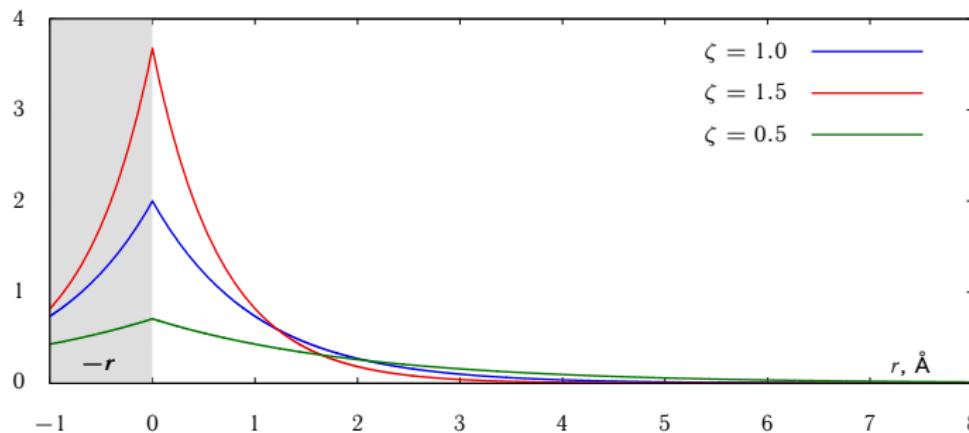
6

Орбитали Слейтеровского типа (“Slater-Type Orbitals”, STO)

$$\phi_{abc}^{\text{STO}} = N_c x^a y^b z^c e^{-\zeta r} \quad | \quad (1)$$

$$\phi_{n\ell m}^{\text{STO}} = N Y_\ell^m(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

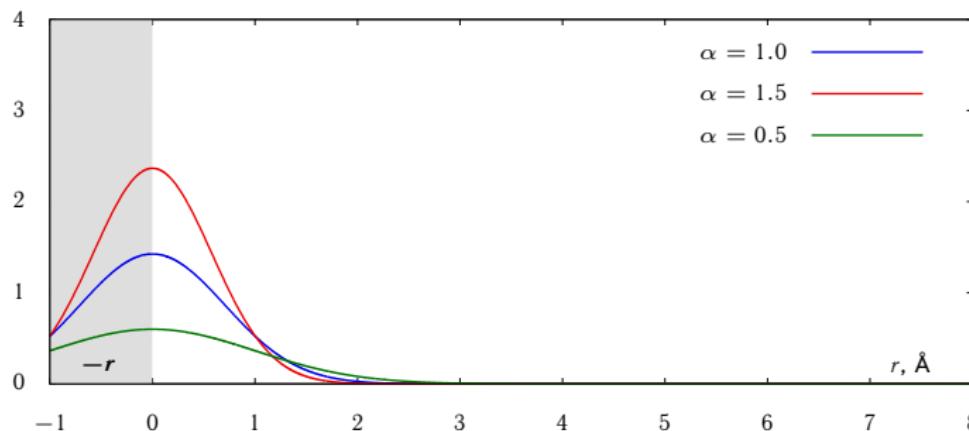
- N_c, N — константы для нормировки, $N = (2\zeta)^n \sqrt{2\zeta/(2n)!}$
 - $a + b + c = L, 0 \leq a, b, c \leq L$ — определяют момент импульса (угловой момент)
 - ζ — определяет скорость спадания функции

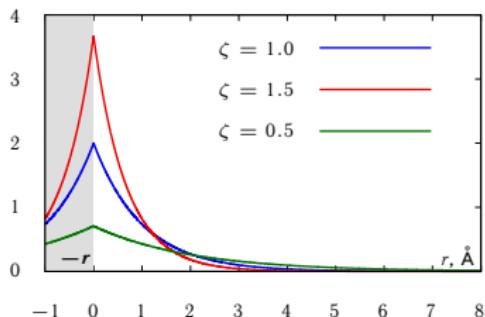


Орбитали гауссова типа (“Gaussian-Type Orbitals”, GTO)

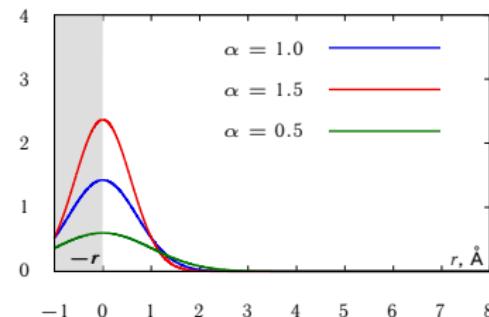
$$\phi_{n\ell m}^{\text{GTO}} = N \ell^m (\theta, \phi) r^{2n-2-\ell} e^{-\alpha r^2} \quad (2)$$

- N_c, N — константы для нормировки
 - $a + b + c = L, 0 \leq a, b, c \leq L$ — определяют момент импульса (угловой момент)
 - α — определяет скорость спадания функции





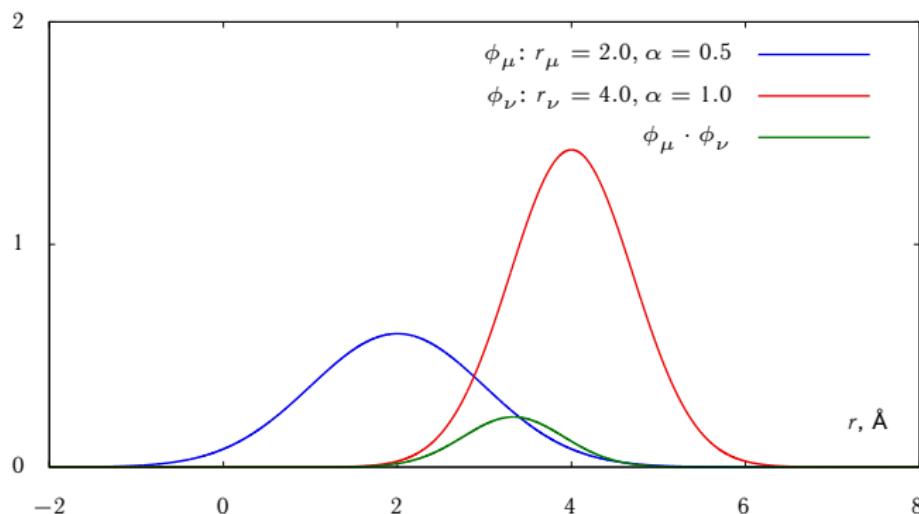
STO



GTC

- Правильное поведение вблизи 0
 - Совпадает с 1s для атома H
 - Считать более затратно

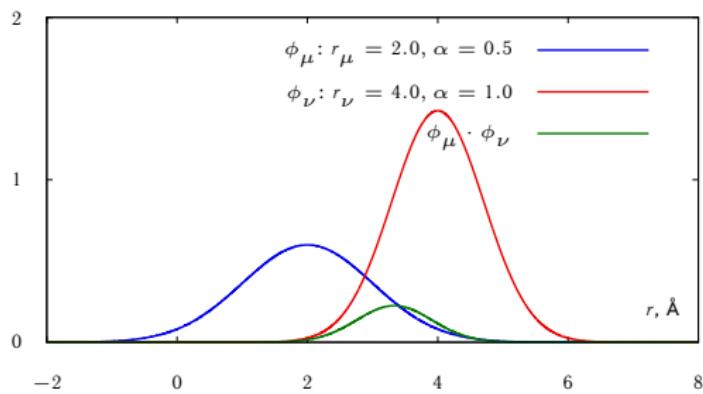
Почему расчёты с GTO менее затратные?



Произведение двух GTO — также GTO с центром между ними

$$\int [\varphi_\mu(\mathbf{r}_1)\varphi_\nu(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_\lambda(\mathbf{r}_2)\varphi_\sigma(\mathbf{r}_2)] \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

Произведение GTO (1)



$$\varphi_\mu(r) = e^{-\alpha(r-A)^2} \quad \varphi_\nu(r) = e^{-\beta(r-B)^2}$$

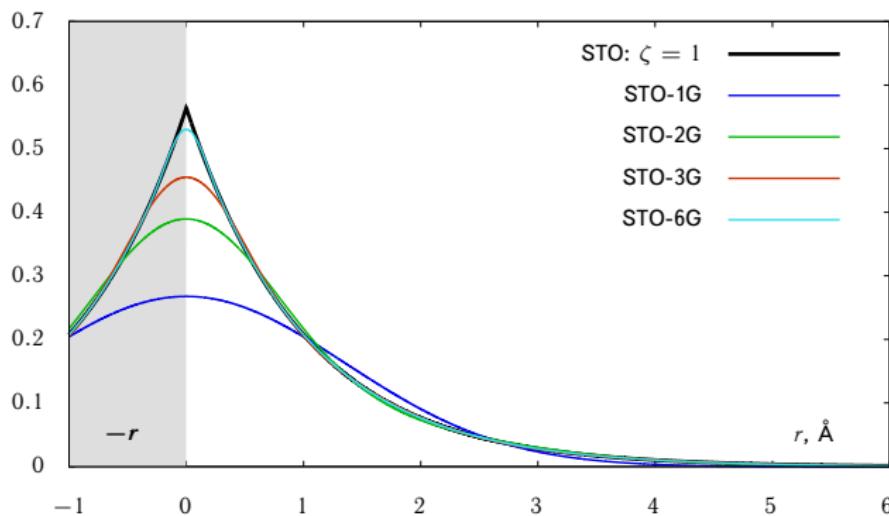
$$\varphi_\mu(r)\varphi_\mu(r) = e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(A-B)^2}e^{-(\alpha+\beta)(r-\frac{\alpha A+\beta B}{\alpha+\beta})^2}$$

Можно приблизить STO с помощью нескольких GTO!

$$\phi^{\text{STO}}(\zeta, r) = \sum_{i=1}^P d_i \phi^{\text{GTO}}(\alpha_i, r)$$

Семейство базисных наборов STO-nG

(W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1969, 51(6), 2657–2664, 10.1063/1.1672392)



В общем случае, базисные орбитали строятся из GTO

$$\phi(r) = \sum_{i=1}^P d_i \phi^{\text{GTO}}(\alpha_i, r)$$

$\{d_i\}$ – коэффициенты контрактации. В процессе расчёта не меняются!

$$\tilde{\varphi}_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{P_\mu} d_{k\mu} \phi_\mu^{\text{GTO}}(\alpha_{k\mu}, r) \quad \Rightarrow \quad \varphi_i(r) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \tilde{\varphi}_\mu(\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad \{\chi_i(\mathbf{x})\} \quad \Rightarrow$$

$$\Psi = |\chi_1 \dots \chi_N\rangle$$

Базисные наборы

Базисные наборы Попла

Пример: STO-3G

$$\phi(r) = \sum_{i=1}^P d_i \phi^{\text{GTO}}(\zeta_i, r)$$

n GTO \rightarrow STO- nG \Rightarrow контрактация; коэффициенты d_i фиксированы.

STO-3G для H (в формате программы Gaussian, с сайта basissetexchange.org)

```

H      0
S     3    1.00
      0.3425250914D+01      0.1543289673D+00
      0.6239137298D+00      0.5353281423D+00
      0.1688554040D+00      0.4446345422D+00
*****

```

STO-3G для Na [1s²2s²2p⁶3s¹3p⁰]

Na	0			
S	3	1.00		
		0.2507724300D+03	0.1543289673D+00	
		0.4567851117D+02	0.5353281423D+00	
		0.1236238776D+02	0.4446345422D+00	
SP	3	1.00		
		0.1204019274D+02	-0.9996722919D-01	0.1559162750D+00
		0.2797881859D+01	0.3995128261D+00	0.6076837186D+00
		0.9099580170D+00	0.7001154689D+00	0.3919573931D+00
SP	3	1.00		
		0.1478740622D+01	-0.2196203690D+00	0.1058760429D-01
		0.4125648801D+00	0.2255954336D+00	0.5951670053D+00
		0.1614750979D+00	0.9003984260D+00	0.4620010120D+00

Базисные наборы

Базисные наборы Попла

Валентно-расщеплённые базисные наборы

STO-nG → STO-(n-1)G+GTO: деконтрактация

«расфиксируем» один из коэффициентов d_i для большей гибкости базисного набора!

3-21G для Н

```

H      0
S     2   1.00
          0.5447178000D+01      0.1562849787D+00
          0.8245472400D+00      0.9046908767D+00
S     1   1.00
          0.1831915800D+00      1.0000000
*****

```

3-21G для Na $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^0]$

Na	0			
S	3	1.00		
		0.5476130000D+03	0.6749111801D-01	
		0.8206780000D+02	0.3935051050D+00	
		0.1769170000D+02	0.6656051776D+00	
SP	3	1.00		
		0.1754070000D+02	-0.1119370290D+00	0.1282330093D+00
		0.3793980000D+01	0.2546540659D+00	0.4715330341D+00
		0.9064410000D+00	0.8444172187D+00	0.6042730437D+00
SP	2	1.00		
		0.5018240000D+00	-0.2196604975D+00	0.9066487958D-01
		0.6094580000D-01	0.1089122467D+01	0.9972017754D+00
SP	1	1.00		
		0.2443490000D-01	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01

Базисные наборы

ooooooooooooo●oooooooooooo

Базисные наборы Попла

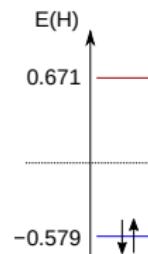
Эффект деконтрактации для молекулы H_2

STO-3G

```

H      0
S     3   1.00
      0.3425250914D+01      0.1543289673D+00
      0.6239137298D+00      0.5353281423D+00
      0.1688554040D+00      0.4446345422D+00

```



Gaussian output:

2 basis functions, 6 primitive gaussians, 2 cartesian basis functions
1 alpha electrons 1 beta electrons

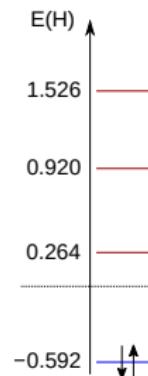
SCE Done: E(RHF) = -1.11675930734

3-21G

```

H      0
S     2    1.00
          0.5447178000D+01      0.1562849787D+00
          0.8245472400D+00      0.9046908767D+00
S     1    1.00
          0.1831915800D+00      1.0000000

```



Gaussian output:

```

4 basis functions,      6 primitive gaussians,      4 cartesian basis functions
1 alpha electrons       1 beta electrons

SCF Done:  E(RHF) = -1.12294025881

```

Базисные наборы

oooooooooooo●oooooooooooooooooooo

Базисные наборы Попла

Базисные наборы Попла

3-21G, 6-31G — двухрасщеплённые

6-311G — трёхрасщеплённый (для 1 и 2 периода(!)) и т.д.

Функции для s и p орбиталей в пределах периода имеют одни и те же ζ .

6-311G для C [1s²2s¹2p³]

C	0	
S	6 1.00	
	4563.240	0.00196665
	682.0240	0.0152306
	154.9730	0.0761269
	44.45530	0.2608010
	13.02900	0.6164620
	1.827730	0.2210060
SP	3 1.00	
	20.96420	0.114660
	4.803310	0.919999
	1.459330	-0.00303068
SP	1 1.00	0.0402487
	0.4834560	0.237594
SP	1 1.00	0.815854
	0.1455850	1.000000
		1.000000

Базисные наборы

oooooooooooo●oooooooooooo

Базисные наборы Попла

6-311G для 3 периода

6-311G для 3 (и 4) периодов (уже не попловский базис): а хотелось, чтобы было просто...

Na	0	
S	6 1.00	
	36166.4	0.001032
	5372.58	0.008071
	1213.21	0.042129
	339.623	0.169789
	109.553	0.514621
	38.7773	0.379817
S	3 1.00	
	38.7773	0.374762
	14.5759	0.575769
	5.26993	0.112933
S	1 1.00	
	1.82777	1.000000
S	1 1.00	
	0.619948	1.000000
S	1 1.00	
	0.057240	1.000000
S	1 1.00	
	0.024048	1.000000
P	4 1.00	
	144.645	0.011485
	33.9074	0.082383
	10.6285	0.319658
	3.82389	0.701295
P	2 1.00	
	1.44429	0.638506
	0.552621	0.425365
P	1 1.00	
	0.188720	1.000000
P	1 1.00	
	0.046501	1.000000
P	1 1.00	
	0.016285	1.000000

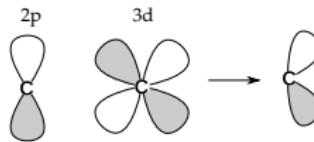
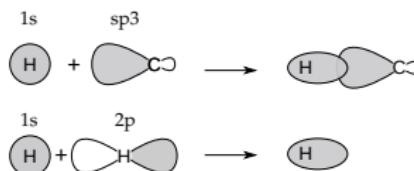
Базисные наборы

○○○○○○○○○○○○○●○○○○○○○○○○○○○○○○

Базисные наборы Попла

Поляризационные функции

При образовании связей электронная плотность исходно сферически симметричных атомов изменяется: «поляризуется». Орбитали с исходной симметрией оказываются неоптимальными для описания нового состояния.



Можно или взять сильно больше функций, или использовать *поляризационные функции*: функции АО более высокого порядка, чем заполненные оболочки (H, He: ~ 2p; 2-й период: ~ 3d; 3-й период: ~ 4f и т. д.)

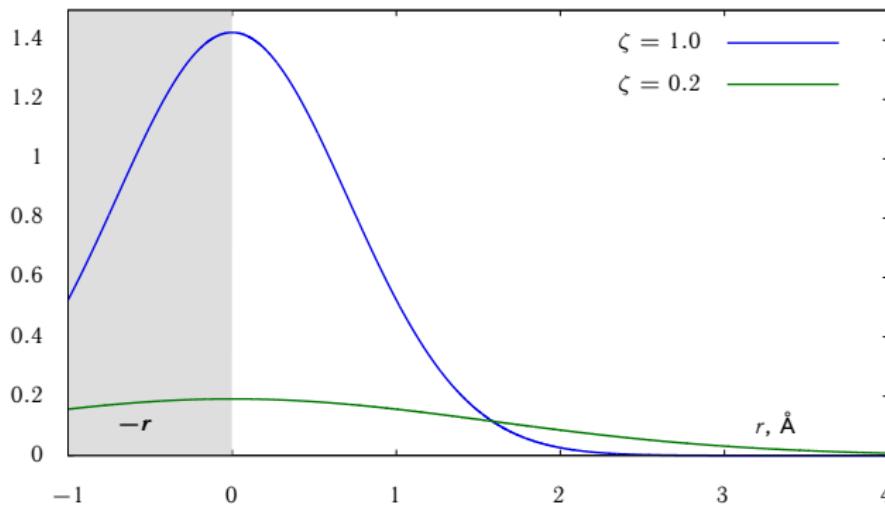
Базисные наборы

○○○○○○○○○○○○○○●○○○○○○○○○○○○○○

Базисные наборы Попла

Диффузные функции

В анионах и при образовании невалентных межмолекулярных взаимодействий важны «хвосты» волновой функции на большом расстоянии от ядер.



Можно или взять сильно больше функций, или добавить диффузные функции: функции с маленькими ζ .

Базисные наборы

oooooooooooo●oooooooooooo

Базисные наборы Попла

Попловские базисы с поляризационными и диффузными функциями

6-31+G**

6 Число контрактированных GTO для внутренних оболочек

31 Число контрактированных GTO для валентных оболочек

+ Дополнительная диффузная функция с малым ζ для атомов 2-го периода

** d-функции для атомов 2-го периода + p-функции для H

6-31G				6-31+G**			
H	0			H	0		
S	3	1.00		S	3	1.00	
		0.1873113696D+02	0.3349460434D-01			0.1873113696D+02	0.3349460434D-01
		0.2825394365D+01	0.2347269535D+00			0.2825394365D+01	0.2347269535D+00
		0.6401216923D+00	0.8137573261D+00			0.6401216923D+00	0.8137573261D+00
S	1	1.00		S	1	1.00	
		0.1612777588D+00	1.0000000			0.1612777588D+00	1.0000000
				P	1	1.00	
						0.1100000000D+01	1.0000000

C	0			C	0			
S	6	1.00		S	6	1.00		
		0.3047524880D+04	0.1834737132D-02			0.3047524880D+04	0.1834737132D-02	
		0.4573695180D+03	0.1403732281D-01			0.4573695180D+03	0.1403732281D-01	
		0.1039486850D+03	0.6884262226D-01			0.1039486850D+03	0.6884262226D-01	
		0.2921015530D+02	0.2321844432D+00			0.2921015530D+02	0.2321844432D+00	
		0.9286662960D+01	0.4679413484D+00			0.9286662960D+01	0.4679413484D+00	
		0.3163926960D+01	0.3623119853D+00			0.3163926960D+01	0.3623119853D+00	
SP	3	1.00		SP	3	1.00		
		0.7868272350D+01	-0.1193324198D+00	0.68999		0.7868272350D+01	-0.1193324198D+00	0.6899906659D-01
		0.1881288540D+01	-0.1608541517D+00	0.31642		0.1881288540D+01	-0.1608541517D+00	0.3164239610D+00
		0.5442492580D+00	0.1143456438D+01	0.74430		0.5442492580D+00	0.1143456438D+01	0.7443082909D+00
SP	1	1.00		SP	1	1.00		
		0.1687144782D+00	0.1000000000D+01	0.10000		0.1687144782D+00	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01
				SP	1	1.00		
						0.4380000000D-01	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01
				D	1	1.00		
						0.8000000000D+00	1.0000000	

Базисные наборы

○○○○○○○○○○○○○○○○●○○○○○○○○○○○○

Базисные наборы Попла

Другие примеры попловских базисных наборов

6-31G* \equiv 6-31G(d)

6-31+G** \equiv 6-31+G(d, p)

6-311++G(2df, 2pd):

на атом H добавлены две p и одна d функция

на атомы 2-го периода две d и одна f функция

6-311++G(3df, 3pd) — максимальный из размещённых на basissetexchange.org

Добавление поляризационных и диффузных функций не изменяет основу валентно-расщеплённого базисного набора

Базисные наборы

oooooooooooooooooooo●ooooooooo

Другие распространённые базисные наборы

Полнорасщеплённые базисные наборы

Можно ли расщепить все функции для всех АО, а не только для валентных? Да, но не очень практично.

Базисы Даннинга и Хэя:

- DZ — Double Zeta
- TZ — Tripe Zeta

C	0	
S	6 1.00	
	4232.61	0.002029
	634.882	0.015535
	146.097	0.075411
	42.4974	0.257121
	14.1892	0.596555
	1.96660	0.242517
S	1 1.00	
	5.14770	1.000000
S	1 1.00	
	0.4962	1.000000
S	1 1.00	
	0.1533	1.000000
P	4 1.00	
	18.1557	0.018534
	3.98640	0.115442
	1.14290	0.386206
	0.35940	0.640089
P	1 1.00	
	0.11460	1.000000

Базисные наборы

oooooooooooooooooooo●●○○○○○○○○

Другие распространённые базисные наборы

Correlation-consistent базисные наборы

- cc-pVDZ: correlation-consistent polarized valence double-zeta
Для H ~ 41G(p), для C ~ 9-91/41(d), для Si ~ 12-12 1/81(d)
- cc-pVTZ
Для H ~ 511G(2pd), для C ~ 10-10 11/511(2df), для Si ~ 15-15 11/911(2df)
- cc-pVQZ
Для H ~ 6111G(3p2df), для C ~ 12-12 111/6111(3d2fg), для Si ~ 16-16 11/11 111(3d2fg)
- cc-pV5Z
- cc-pV6Z

Поляризационные функции добавляются автоматически в зависимости от степени расщепления.

Версии с диффузными функциями:

aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ и т. д.

Базисные наборы

oooooooooooooooooooo●oooooooooooo

Другие распространённые базисные наборы

Для каждого n свой набор $\{\zeta_i\}$: “segemted contraction” (сегментированная? раздельная?)

Для каждого n одинаковый набор $\{\zeta_i\}$, но с разными коэффициентами: “general contraction”

cc-pVQZ

C	0	
S	9	1.00
	6.665000D+03	6.920000D-04
	1.000000D+03	5.329000D-03
	2.280000D+02	2.707700D-02
	6.471000D+01	1.017180D-01
	2.106000D+01	2.747400D-01
	7.495000D+00	4.485640D-01
	2.797000D+00	2.850740D-01
	5.215000D-01	1.520400D-02
	1.596000D-01	-3.191000D-03
S	9	1.00
	6.665000D+03	-1.460000D-04
	1.000000D+03	-1.154000D-03
	2.280000D+02	-5.725000D-03
	6.471000D+01	-2.331200D-02
	2.106000D+01	-6.395500D-02
	7.495000D+00	-1.499810D-01
	2.797000D+00	-1.272620D-01
	5.215000D-01	5.445290D-01
	1.596000D-01	5.804960D-01
S	1	1.00
	1.596000D-01	1.000000D+00
P	4	1.00
	9.439000D+00	3.810900D-02
	2.002000D+00	2.094800D-01
	5.456000D-01	5.085570D-01
	1.517000D-01	4.688420D-01
P	1	1.00
	1.517000D-01	1.000000D+00
D	1	1.00
	5.500000D-01	1.0000000

Базисные наборы

oooooooooooooooooooo●ooooooooo

Другие распространённые базисные наборы

Базисные наборы Ahlrichs (фамилия) / Karlsruhe (место)

- soutdef2-DZVP :
def2-SV(**P**) (H: 31, B-Ne: 511/31/1 ≈ “5-31G*”),
def2-SVP (**H**: 31/1, B-Ne 511/31/1 ≈ “5-31G**”)
- def2-TZVP, def2-TZVPP, def2-TZVPD, def2-TZVPPD
- def2-QZVP, def2-QZVP, def2-QZVPD

Базисные наборы

○○○○○○○○○○○○○○○○●○○○○○

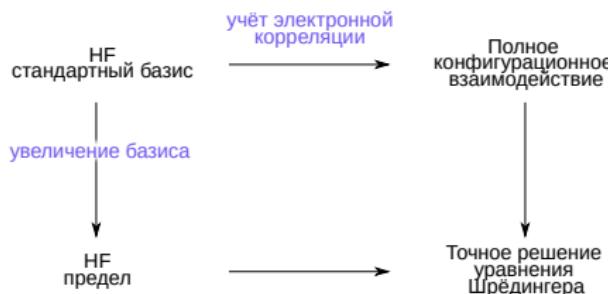
Выбор базисного набора

Полный базисный набор

Q: Какой базисный набор выбрать?

A: Чем больше, тем лучше!

- Чем больше базис, тем ниже энергия
- Сложность HF $\sim N^4$ функций, и это минимум...



Экстраполяция к полному базисному набору

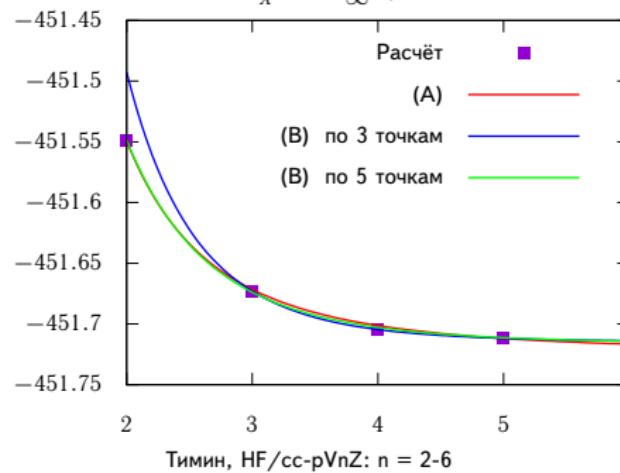
- Нужна сравнительно редко (для бенчмарков, термохимии)
- Несколько формул:

Требующая минимум две точки:

$$E_X^{\text{HF}} = E_{\infty}^{\text{HF}} + Ax^{-3} \quad (\text{A})$$

Требующая минимум три точки, или фиксированный коэффициент (α):

$$E_X^{\text{HF}} = E_{\infty}^{\text{HF}} + Ae^{-\alpha\sqrt{X}} \quad (\text{B})$$



- (A,2-6): -451.723 H
- (B,2-3): -451.715 H, $\alpha = 5.250$
- (B,2-6): -451.716 H
- (B,3/4): -451.714 H, фикс. $\alpha = 5.460$

- Кристалл отличается от изолированной молекулы отсутствие диффузных «хвостов» волновой функции.
- Диффузные функции (с малыми ζ) могут привести к линейной зависимости базисного набора.
- Могут быть использованы обычные базисы без диффузных функций, но они не оптимальны
- Специальные базисные наборы без функций с малыми ζ : POB-DZVP, POB-TZVP
- Увеличение базисного набора также ограничено проблемой малых ζ
- Проблема «сжатия» кристаллических ячеек при оптимизации: BSSE?

Псевдопотенциалы: зачем?

- Для атомов 4+ периода число электронов возрастает
- Требуется большое число GTO для описания внутренних оболочек (9-25)
- Релятивистские эффекты! Корректный учёт требует особых методов (DKH, ZORA)

Что можно сделать?

Внутренние электроны обычно мало интересны! Можно заменить их влияние на валентную (или пред-валентную) оболочки псевдопотенциалом, включая релятивистские эффекты.

[“ECP” - “effective core potentials”]

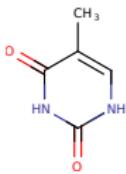
```
CO      0
CO-ECP   2     10
d potential
 1
1      19.4455900      -3.9474600
s-d potential
 3
0      2.2593500       3.0770500
2      6.6666500      215.4838200
2      5.7681800      -174.1181600
p-d potential
 2
0      50.2814600      3.9532100
2      12.5261000      90.9004300
```

Ошибка суперпозиции базисного набора

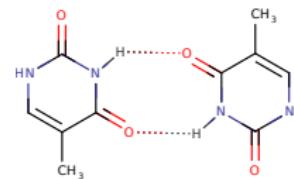
Ошибка суперпозиции базисного набора

Проблема всех расчётов с атом-центризованными базисными наборами — ошибка суперпозиции базисного набора [“Basis Set Superposition Error”, BSSE]

Тимин и димер: def2-TZVPP



363 базисные функции



726 базисных функций

Базисный набор для димера в два раза больше, чем для мономера!

- Более общая проблема: димер и мономер считаются *в разных базисах*
- Следствие: даже две конформации молекулы считаются в разных базисах (*внутримолекулярная BSSE*)
- Приводит к нефизично большей стабильности димеров, комплексов и т. д.
- Для плоского димера бензола в 6-31G(d) BSSE сравнима с величиной энергии связывания
- Чем больше базисный набор, тем меньше BSSE

Методы учёта BSSE:

- Метод «противовеса» [“counterpoise”]

$$E_{\text{bond}} = E_{\text{dim}}^{\text{B:dim}, \text{G:dim}} - E_{\text{mon}}^{\text{B:dim}, \text{G:dim}}$$

$$\text{BSSE} = E_{\text{dim}}^{\text{B:dim}, \text{G:dim}} - E_{\text{mon}}^{\text{B:mon}, \text{G:dim}}$$

$$E_{\text{bond}} = E_{\text{dim}}^{\text{B:dim}, \text{G:dim}} - E_{\text{mon}}^{\text{B:mon}, \text{G:mon}} + \text{BSSE}$$

E_{bond} — энергия связывания в димере

E_{form} — энергия образования димера

B : dim, B : mon — базисы димера и мономера

G : dim, G : mon — геометрия димера и мономера

Применимы только к молекулярным ассоциатам / кристаллам.

- (Полу)эмпирические методы (“gCP” — “Geometric counterpoise”)

$$E_{\text{gCP}} = \sigma \sum_a \sum_{b \neq a} e_a^{\text{miss}} f_{\text{dec}}(R_{ab})$$

a, b — атомы системы

e_a^{miss} — величина «малости базисного набора»

$f_{\text{dec}}(r_{ab})$ — функция, спадающая с увеличением r_{ab}

σ — подбирается для сочетания базис/метод (напр., HF/def2-DVP)

Найдите любой базис на
bse.pnl.gov → basissetexchange.org