

הבסיס STO-3G בהצגתה - Gaussian contraction:

$$\phi_{1s}^{c.g.f.} (\zeta=1.24, \text{STO-3G}) = 0.444635 \phi_{1s}^{g.f.} (0.168856) + 0.535328 \phi_{1s}^{g.f.} (0.623913) + 0.154329 \phi_{1s}^{g.f.} (3.42525) \quad (428)$$

איכות המוליכות  $H_2$  בבסיס STO-3G

באיכות בקוזה זו ניתן צונמטו לביצוע חישוב HF באמצעות בסיס מינימלי המכיל פונקציות בסיסיות יותר משל כל אחד משני המרכיבים האטומיים בקוזה.

ההתנהגות אלקטרונית יותר פשוטה. מודל זה הינו פשוט מדי בקוזה. את המוליך ה-SCF. המוליך של יוצגם באיכות המוליכות  $HeH^+$ .

① תחילה עלינו לבחור גאומטריה מוליכות. לשם כך נציב את שני האטומים המוחלף במרחק של  $R = 1.4 \text{ a.u.}$  הממשל לעדיק המשוך הניסיון. הבסיס מכיל שתי פונקציות  $\phi_1$  ו- $\phi_2$  של אותו מרחק הינו סכום של שתי גאומטריה המינימלית עימך אנליטית סאיטר מסוג  $1s$  אוקספוננט  $\zeta = 1.24$ .

② כדור נבדוק את כל האנליטיות היוצגים סביב פונקציות הבסיס  $\{\phi_p\}$  בנושם את  $H_{\mu\nu}^{core}$  ואת  $(S_{\mu\nu})$ . הממשל של המוליכות והתפיסה:

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu} &= \int d\vec{r} \phi_\mu^{c.g.f.}(\vec{r}-\vec{R}_A) \phi_\nu^{c.g.f.}(\vec{r}-\vec{R}_B) = \\ &= \int d\vec{r} \left[ \sum_{p=1}^L d_{p\mu}^* \phi_p^{g.f.*}(\alpha_{p\mu}, \vec{r}-\vec{R}_A) \right] \left[ \sum_{q=1}^L d_{q\nu} \phi_q^{g.f.}(\alpha_{q\nu}, \vec{r}-\vec{R}_B) \right] = \\ &= \sum_{p=1}^L \sum_{q=1}^L d_{p\mu}^* d_{q\nu} \int d\vec{r} \phi_p^{g.f.*}(\alpha_{p\mu}, \vec{r}-\vec{R}_A) \phi_q^{g.f.}(\alpha_{q\nu}, \vec{r}-\vec{R}_B) = \\ &= \sum_{p=1}^L \sum_{q=1}^L d_{p\mu}^* d_{q\nu} S_{pq} \end{aligned} \quad (429)$$

האנליטיות של  $S_{pq}$  סביב האנליטיות הגאומטריות נמשך לחישוב האנליטי. האופן צומח מתחילתם את יתר אנליטי המוליכות. מטריצת התפיסה

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} \phi_1 & \phi_2 \\ 1.0 & 0.6593 \\ 0.6593 & 1.0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{matrix} \quad \text{הממשל הינו:} \quad (430)$$

הממשל של המוליכות של האנליטיות של  $R$  יצר אנליטי



ויהיו שווים ל-1 כאשר R ולקל-0.

אלמתי המתייחסים של  $H^{core}$  מורכבים ממתייחסים האנטיה הקוטלת ומן המספר

לפי זה המדינות המתקנות מתקבלות הן:

$$T = \begin{pmatrix} 0.7600 & 0.2365 \\ 0.2365 & 0.7600 \end{pmatrix} \quad (431)$$

המספרים הנ"ל הם 1

$$V^1 = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ -1.2266 \\ -0.5974 \end{pmatrix} \phi_1, \quad V^2 = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ -0.6538 \\ -0.5974 \end{pmatrix} \phi_1$$

עבור אטום המומן, כאשר  $\xi = 1.0$  מתקיים  $T_{11} = 0.5$  א.מ.,  $V_{11}^1 = V_{22}^2 = -1.0$  א.מ.

המאפיינים הקוטלטים והפוטנציאל של אלקטרונים האטום המומן. כיוון שהסתמם  $\xi = 1.24$  אזי האלקטרונים במחיצה, קרוב יותר לעדין ולכן האנטיה הקוטלת שלו גבוהה וכן גם המשיכה הממוצעת שלו לעדין. האנטיה של אטום המומן במצב היסוד

בהסוס צפ הונה:  $T_{11} + V_{11}^1 = 0.7600 - 1.2266 = -0.4666$  א.מ.

לעומת  $-0.5$  א.מ. באטום המומן.

על האלקטרונים היה ממורק, במקום של העדין 1 המוספרם לעדין הצי

היותה  $-0.743$  א.מ.  $-1/1.4$ . הדיוק שמתקבל כאן הוא  $-0.6538$  א.מ.  $R = 1.4$  א.מ.

כאשר R יעבר, האוקרנים  $V_{11}^2 - 1 - V_{22}^1$  יתנהגו אסימטרית כמו  $R^{-1}$ .

האוקרנים הלוא אסימטרית  $\frac{1}{T}$  וב-  $V^{core}$  אולם ניתוסף לפיטנטי הקוסית והם האתראוסם  $\xi$  הווצר את הקשר הכימי. כאשר R יעבר אוקרנים אלו שואפים לזרם.

מתייחסים הילולה מתקנת ז"ו:

$$H^{core} = \frac{1}{T} + \hat{V}^1 + \hat{V}^2 = \begin{pmatrix} -1.1204 & -0.9584 \\ -0.9584 & -1.1204 \end{pmatrix} \quad (432)$$

צורת המתייחסים הממוצעת של אלקטרונים הוצר בשדה המומן כלומר מתקנות  $H_2^+$

פיתרון במשוואת הדיוק הוצרמו:

$$\hat{H}^{core} \hat{C} = \hat{S} \hat{C} \hat{E} \quad (433)$$

אלה את הקורובציה האלקטרונית המוקרנת והאטומים של  $H_2^+$ .



מלבד  $2^4 = 16$  האטלנטים ה-19 אלקטרוני (מט/גט) בבסיס התמונתי עבור  $H_2$  ישנה רק אנטי סימטריה:

$$\left\{ \begin{aligned} (\phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_1) &= (\phi_2 \phi_2 | \phi_2 \phi_2) = 0.7746 \text{ a.u.} \\ (\phi_1 \phi_1 | \phi_2 \phi_2) &= 0.5697 \text{ a.u.} \\ (\phi_2 \phi_1 | \phi_1 \phi_1) &= (\phi_2 \phi_2 | \phi_2 \phi_1) = 0.4441 \text{ a.u.} \\ (\phi_2 \phi_1 | \phi_2 \phi_1) &= 0.2970 \text{ a.u.} \end{aligned} \right. \quad (434)$$

יש האטלנטים שמתעורר קשרם מהצורה:  $(\mu\mu/\nu\nu) = (\mu\nu/\mu\nu) = (\nu\nu/\mu\nu)$

האטלנטים בחילי המרכז התייחסו  $(\phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_1) - (\phi_2 \phi_2 | \phi_2 \phi_2)$  מייצגים את הידוק הממוצע של הממוצעים הצפויים האלקטרוני, כיון שני אלקטרוני המאכלסים את אורביטלים בסיס 15 סביב אטום 1 או 2 בהתאמה. האטלנטים ה-19 מרכזי  $(\phi_1 \phi_1 | \phi_2 \phi_2)$  מתארים הצורה הממוצעת בין אלקטרוני המאכלסים את אורביטל  $\phi_1$  סביב אטום 1 לבין אלקטרוני המאכלסים את אורביטל  $\phi_2$  סביב אטום 2. ערך זה של  $R = 1.4$  הוא  $0.5697$  וניתן כמות  $1/R$  עבור ריבוע הצופים בתיס  $1/5$ . יש האטלנטים אולם מתעורר פיסת קולטת ותיקון ופואר לופס בסיס התוספת גורם לרק

על אפס. <sup>באופן קטן</sup> <sup>3</sup> יצירת פונקציות שונות <sup>Roots</sup> ופונקציות של SCF מתקנות יסודי עבור מטרופים הצפויים. אולם, כיוון שפונקציות הצפויים <sup>לפי</sup> האורביטלים המוקדמים נקבע משקולי סימטריה נקרא כי:

$$\left\{ \begin{aligned} \psi_1 &= [2(1+S_{12})]^{-1/2} (\phi_1 + \phi_2) \\ \psi_2 &= [2(1-S_{12})]^{-1/2} (\phi_1 - \phi_2) \end{aligned} \right. \quad (435)$$

לכאן מתקיימת התקנות היום:

$$\hat{C} = \begin{pmatrix} [2(1+S_{12})]^{-1/2} & [2(1-S_{12})]^{-1/2} \\ [2(1+S_{12})]^{-1/2} & [2(1-S_{12})]^{-1/2} \end{pmatrix} \quad (436)$$

$\uparrow \quad \quad \uparrow$   
 $\psi_1 \quad \quad \psi_2$



מטריקת המולטילינר (436) נכתבת באמצעות פונקציות ה-2צ'יטור:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (377)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} P_{11} = 2 \sum_{a=1}^{2/2} C_{1a} C_{1a}^* = 2 \cdot [2(1+s_{12})]^{-1} = (1+s_{12})^{-1} \\ P_{12} = 2 \sum_{a=1}^{2/2} C_{1a} C_{2a}^* = 2 C_{11} C_{21}^* = 2 [2(1+s_{12})]^{-1/2} [2(1+s_{12})]^{-1/2} = (1+s_{12})^{-1} \\ P_{21} = 2 \sum_{a=1}^{2/2} C_{2a} C_{1a}^* = 2 C_{21} C_{11}^* = 2 [2(1+s_{12})]^{-1/2} [2(1+s_{12})]^{-1/2} = (1+s_{12})^{-1} \\ P_{22} = 2 \sum_{a=1}^{2/2} C_{2a} C_{2a}^* = 2 C_{21} C_{21}^* = 2 [2(1+s_{12})]^{-1} = (1+s_{12})^{-1} \end{cases}$$

ולכן:

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} (1+s_{12})^{-1} & (1+s_{12})^{-1} \\ (1+s_{12})^{-1} & (1+s_{12})^{-1} \end{pmatrix} = (1+s_{12})^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (437)$$

עבור המולטילינר  $\hat{P}$  המוצגת כאן, ה-SCF היא פונקציה של פונקציות ה-2צ'יטור, והיא מתקבלת מהשיקולי סטנדרטי.

כעת נשתמש בפונקציות ה-2צ'יטור Fock למטרה זו:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (386) \quad (387)$$

~~$F_{11} = H_{11}^{core} + \dots$~~

$$\begin{aligned} F_{11} &= H_{11}^{core} + (1+s_{12})^{-1} \left\{ \underbrace{1 [(\phi_1\phi_1|\phi_1\phi_1) - \frac{1}{2}(\phi_1\phi_1|\phi_1\phi_1)]}_{\lambda=1, \sigma=1} + \underbrace{1 [(\phi_1\phi_1|\phi_2\phi_1) - \frac{1}{2}(\phi_1\phi_1|\phi_2\phi_1)]}_{\lambda=1, \sigma=2} \right. \\ &\quad \left. + \underbrace{1 [(\phi_1\phi_1|\phi_1\phi_2) - \frac{1}{2}(\phi_1\phi_2|\phi_1\phi_1)]}_{\lambda=2, \sigma=1} + \underbrace{1 [(\phi_1\phi_1|\phi_2\phi_2) - \frac{1}{2}(\phi_1\phi_2|\phi_2\phi_1)]}_{\lambda=2, \sigma=2} \right\} = \\ &= H_{11}^{core} + (1+s_{12})^{-1} \left[ \frac{1}{2}(\phi_1\phi_1|\phi_1\phi_1) + (\phi_1\phi_1|\phi_2\phi_2) + (\phi_1\phi_1|\phi_1\phi_2) - \frac{1}{2}(\phi_1\phi_2|\phi_2\phi_1) \right] = \\ &= -0.3655 \text{ a.u.} = F_{22} \end{aligned}$$

ובאופן דומה:

$$\begin{aligned} F_{12} &= H_{12}^{core} + (1+s_{12})^{-1} \left[ -\frac{1}{2}(\phi_1\phi_1|\phi_2\phi_2) + (\phi_1\phi_1|\phi_2\phi_2) + \frac{3}{2}(\phi_1\phi_2|\phi_1\phi_2) \right] = \\ &= -0.5939 \text{ a.u.} = F_{21} \end{aligned}$$



כאשר המעמד בסולריות של האטומים בקו-הזרקה מתנער (משמאל) = (משמאל) = (משמאל) = (משמאל)  
 המעמד.

אלה קריצת Fock נתנה י"י:

$$\hat{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.3655 & -0.5939 \\ -0.5939 & -0.3655 \end{pmatrix} \quad (438)$$

פתרון משוואות Roothaan  $\hat{F}\hat{C} = \hat{S}\hat{C}\hat{E}$

בהיבט (438) - (430) מתקבלת מערכת משוואות הליניאריות הבאות:

$$\begin{cases} E_1 = (F_{11} + F_{12}) / (1 + S_{12}) = -0.5782 \text{ a.u.} \\ E_2 = (F_{11} - F_{12}) / (1 - S_{12}) = 0.6703 \text{ a.u.} \end{cases}$$

אנרגיית המולקולה (394) שהוכחה בשיטת ריבית נקבלת את האנרגיה האלקטרונית:

$$\begin{aligned} E_0^{el} &= \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}) = \\ &= \frac{1}{2} \cdot (1 + S_{12})^{-1} (H_{11}^{core} + F_{11} + H_{12}^{core} + F_{12} + H_{21}^{core} + F_{21} + H_{22}^{core} + F_{22}) = \\ &= \frac{1}{2} (1 + S_{12})^{-1} (2H_{11}^{core} + 2F_{11} + 2H_{12}^{core} + 2F_{12}) = \\ &= (H_{11}^{core} + F_{11} + H_{12}^{core} + F_{12}) / (1 + S_{12}) = -1.8310 \text{ a.u.} \end{aligned}$$

$E_{stat} = -1.1167 \text{ a.u.}$  וכאשר את הנתונים הבין עיונית נקבל י"י:  
 $-1.8310 + 1/1.4 = -1.1167$

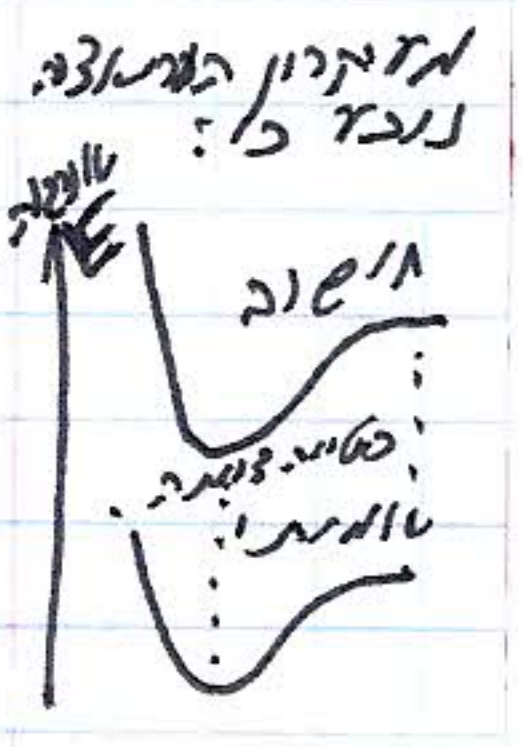
בצורה נכונה את אנרגיית פירוק הקשר. בקירוב של HF בקסיסמולקולרי

כפי שניתן לראות האנרגיה של אטום מימן נותרה י"י 0.4666 a.u. ועם

אנרגיית הדיסוציאציה ניתנה י"י:  $4.99 \text{ eV} = 0.1835 \text{ a.u.} = 2(-0.4666) - (-1.1167)$

בהשוואה לריבוי הנוסיוני של 4.75 eV ההטאה הוא בתחילת טבלה. מדקדקן הדיסוציאציה

ומאוס הקירובים שביצרו נתן לפניה כי האנרגיה הבלתי האלקטרונית גבוהה



משוואת ההדדק האמתי. ההטאה הטובה באנרגיית הדיסוציאציה נובעת

מהזוויה שגם בחישוב האטומי של הערך הממוצע קיומת שגויה צומת אלקט

הפרטי הדרכים נתנה הטאה טובה למסיון.



בזמן נמתן למצב של החשבון זמור מתיקם בין גרדיויט שונם ולקבל את דקויות הפוטנציאל האלקטרוני שליה, בקירוב בעין-אופן ייחודי, עם הגרדיויט. כפי שנתן לטות, בקירוב HF בגודל חשבון Restricted בגודל שבתו, הדקוה לא תופע לבול של שני אטומי מימן כואה  $R \rightarrow \infty$ . התנהות שזוהי זו אונה סטנדרטית  $H_2$ .

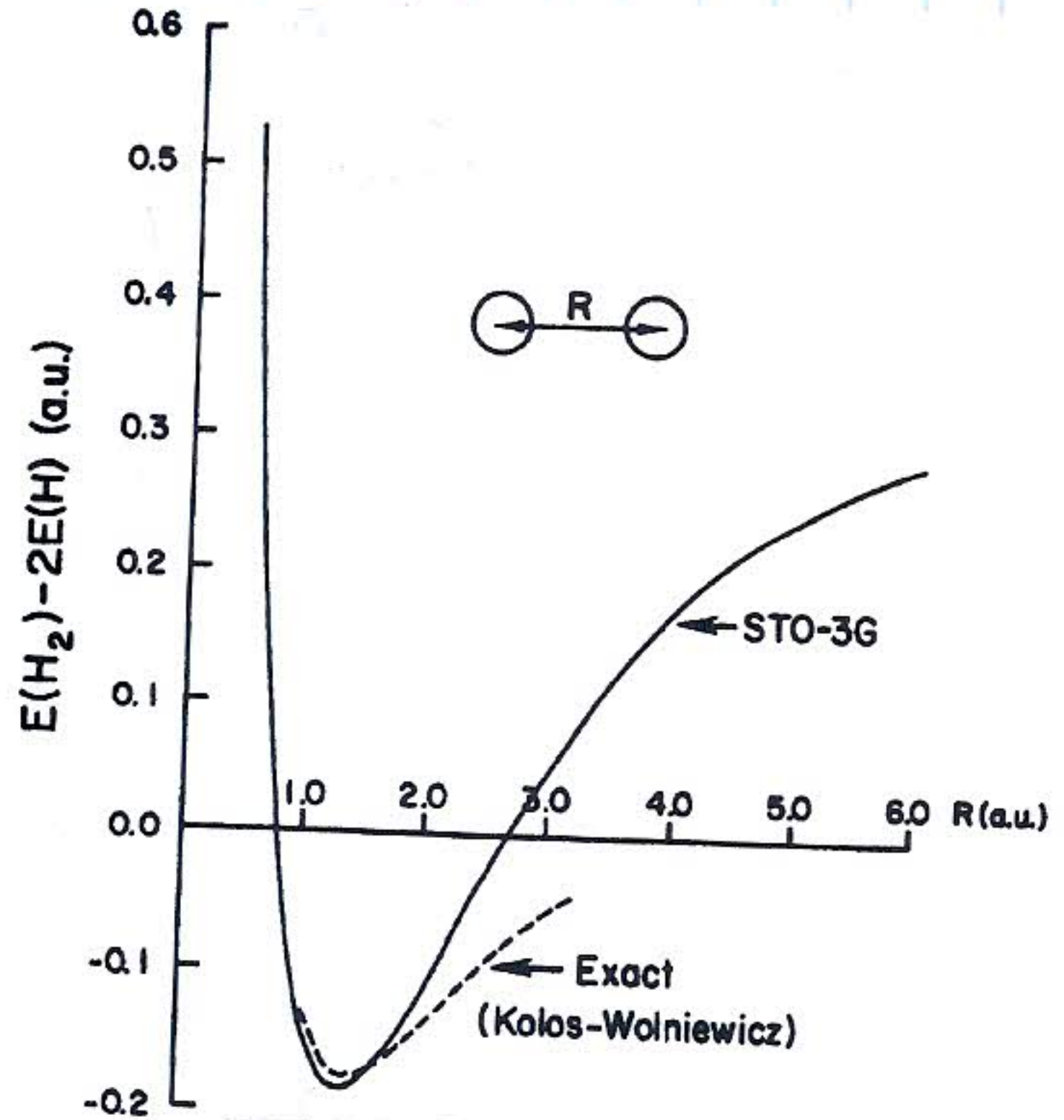


Figure 3.5 Restricted Hartree-Fock potential curve for STO-3G ( $\zeta = 1.24$ )  $H_2$  compared with the accurate results of Kolos and Wolniewicz.

הסיבה לשגיאה זו נובעת מן הזוגה שבמפתח  $R \rightarrow \infty$  המוצר כהי גרדיויט לתאר ל"י חשבון שגוי

Restricted closed-shell בגודל של אלקטרוני אחר ממוקם סביב לרעיון אחר

במצב  $15_A$  בגודל האלקטרוני השני ממוקם סביב הרעיון השני במצב  $15_B$

בתאור ה-Restricted, שני האלקטרוני

יושבע בטווח האור בוטל היחיד קולורו  $\psi$  בין שני הגרדיויט. מכאן שלם לתר במיתק הבין-גרדיויט, לפני האלקטרוני אונת אורבוטל מיתבו ואונה היפאית

הסתברות תלת-ממדית. תאור שכזה ברור כי אונת ממוקם לתור שפס של שני אלקטרוני שרצויה. ~~הוא ממוקם בתוך האלקטרוני~~ Restricted

closed-shell אונת וברל לתור כיוק קרעם אלו שר כן תשבי הפירוק שניש הונע בלי "קויפה סארה". נמתן לפתע באופן תלפי בדיה זו ל"י שמום בגרדיויט

Unrestricted אונת במיתקם קרעם מניכש אונת התנהות ה-Restricted ובמיתקם אונתם מניכש אונת התנהות ה-Unrestricted.

נמתן למצב של הסיבה לכשחשבון החשבון ה"ל זמור  $R \rightarrow \infty$  שבתו בגודל שני אטומי מימן. ~~הוא ממוקם בתוך האלקטרוני~~

~~הוא ממוקם בתוך האלקטרוני~~ ~~הוא ממוקם בתוך האלקטרוני~~



ראוי כמתקיים  $\hat{H}^{core} = \hat{T} + \hat{V}^A + \hat{V}^B$  כאשר  $\hat{V}^A$  הינו המספר

לגרזין A ו-  $\hat{V}^B$  הינו המספר לגרזין B. כאשר  $R \rightarrow \infty$  המספרים  $\bar{E}$

היו בגרזין A לגרזין B מתאפס ונקל כי  $\hat{H}^{core} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \hat{T} + \hat{V}^A = -0.4666 a.u.$   $E(H)$

כלומר האנרגיה הממוצעת של המערכת כש- $R \rightarrow \infty$  היא  $(\phi_1, \phi_1 | \phi_1, \phi_1)$ . זאת כיוון שיש האנרגיה הכוחש אלקטרוני של שני המספרים הגרזונים והמתק, כיוון

הנורם ל- $\infty$  ורק  $1/2$  מתאפס. האנרגיה של שני המספרים היא הצורה הקו-אלקטרוני בת-מרכיב.

מכאן מתקיים כי:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_{tot}(\vec{R}) = \lim_{R \rightarrow \infty} (2H^{core}) + \frac{1}{2} (\phi_1, \phi_1 | \phi_1, \phi_1) =$$

$$= 2E(H) + \frac{1}{2} (\phi_1, \phi_1 | \phi_1, \phi_1) = -2 \cdot 0.4666 + 0.3873 =$$
$$= -0.5459 a.u. \quad \{$$

כיוון במרום לקבל  $2E(H)$  בקובץ  $R \rightarrow \infty$  אם מקבלים שומה נשפך  $(\phi_1, \phi_1 | \phi_1, \phi_1)$  שונה. שונה מנוכח מהצורה שהצגנו את הטריטוריה של אטום האלקטרון המצוי ועל זה באונסוף אומצתם עם שונות הצורה הבין-אלקטרוני ציב את התחום הזה הנושטל וסונוק בקירוב לאינפיניטום  $2H$  אלא בקירוב את השטח  $H^+H^-$  כאשר האנרגיה של  $H^+H^-$  מתקרבת הבין-אלקטרוני  $(\phi_1, \phi_1 | \phi_1, \phi_1)$ . מתקנת האפקט של הדבר כאשר צמ בתאוריית Valence bond בשם ה' שם פונקציות היל מילפ ישנן כמה לוקרים היוונים והקולוריים.

התנהגות השווה של המבנות שנוצרה במחקרם גדולים אולם כגודל הכוללת השוואה לבצד פונקציות בעולם הקשר. כפי שניתן לראות באיור שבחצי הקובץ

אורך הקשר ואנרגיית הקשר מתקבלת בהתאמה לערכים הממוצעים המשפטים המשפטים. השגיאה באורך הקשר של מול הניסיון מאוכה מ-1.4 א.א. (1.346 א.א.) HF

ואם בקום המומחלי.



צונתאן לתסקון SCF עבור HeH<sup>+</sup> בבסיס STO-3G

במולקולות של האורביטלים <sup>המולקולריות</sup> המצויים במצב היסודי של האטומים המרכיבים אותן, ולכן ניתן לפרשם את המולקולות ה- SCF. מולקולות של יוצר במסגרת של אוסקרובוציקה במעבד של צונתאן של HeH, בקיבוצית של כיצור פרוטונש מאטומי He. יש מדט מקיבוצית ניסויית של התנועת של מולקולות של אוק קיומש חסבות מאוצ מקוויקש המניכש מרתק ס"ל של 1.4632 וטענות פסק של 2.535eV (מ.א. 0.0749 eV). מרצם היוסוצ אמבית לטש של He

ולפסקון:  $HeH^+ (\Sigma^+) \rightarrow He ({}^1S) + H^+$

כיוון שפוטנציאל היוניציה של He (24.6eV) גבוה מהמיוניות האלקטרונת של הפרוטון (13.6eV). כיוון שהמעבד הפע באי "קליפה-סלומ" אומ מצבש מ-HF לפסק את הגבול הנשון לקיוס רצונציה.

בכיון רצונצית התסקון פליט תמולת לפבוצ את המאטומה ז"כ שפסק R=1.4632 במעבד נבחר בבסיס את הבסיס המינמלי בו צמ STO-3G המכיל פונקציה טיפוס 15 אתת לפל צדון במיובצית ז"כ contraction של 3 גאוסטונש. עבור אטומש ה-He האקספונט שנתר הוא  $\zeta = 2.0925$ . אקספונט של מתקל מתק תיוסוב ~~מאטומי~~ HF אטומי עבור He תוק שמוי האקספונט זכ מתק זכ מוממטווי. אינר הציק המינמטווי הטומוי קופלש ה- 1.24 שהטו התוס בין האקספונט הטומטווי של מומן ( $\zeta = 1.0$ ) לאקספונט המולקולרוי של מומן ( $\zeta = 1.24$ ) ככפולת, זכ מולקולרוי לוק, ספונט של He. בשפה הפטו פלינו לפסק את כל האנטגרילש  $\int \psi_i \psi_j$ ,  $\int \psi_i^2$  במאמצות הגמטונות האנליטיות המתאומות.

מטריצת ~~בבסיס~~ המפסה המתקבלת הם  $(R=1.4632)$  <sup>עבור</sup>

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.4508 \\ 0.4508 & 1.0 \end{pmatrix} \quad (439)$$

זכ הט, מרצם שמתקל עבור מומן בזיקר בעל שטואיבולריל של He-מטוצש יומש מצבט אטומש המומן. <sup>מאריצת</sup> ~~מאטומי~~ האנטגרילש הקוטית הם:

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} 2.1643 & 0.1670 \\ 0.1670 & 0.7600 \end{pmatrix} \quad (440)$$



כיוון  $T_{22}$  צהר לערך שנתפר עדין  $H_2$  סך אור מתחמש בטווח  
 האקסוטל צהר אטש המוח.  $T_{11}$  המטור טור האופנה הקוטרת אלכטרון האוקטל  
 15 סביב גרזון ה- He לבנה משחזרת מ-  $T_{22}$ . צמנדע שיהטון הגרזון  
 סה ה- He לצולות וחק האוקטל האואו מכול ונה (אקטט לצולות) לך  
 המחק המוצד של האקטון הגרזון קטן ונה זמן האופנה הקוטרת סה ה- לבנה  
 ונה.

מטריצת המטרה הגרזון אטש ה- He הנה:

$$\hat{V}_{He} = \begin{pmatrix} 1s_{He} & 1s_H \\ -4.1398 & -1.1029 \\ -1.1029 & -1.2652 \end{pmatrix} \begin{matrix} 1s_{He} \\ 1s_H \end{matrix} \quad (441)$$

כמוכן שהמנה סה-  $\bar{e}$  שוסה סבוב אטש ה- He ( $1s_{He}$ )  $\hat{V}_{He}$  לבנה יותר המשום  
 סה  $\bar{e}$  שוסה סבוב המוח האוקטל  $1s_H - \hat{V}_{22}^{He}$ . האוקטל האוקטון צועק כ  $-2/R$   
 עדין רש לצול. האוקטל מתו לעלפסון הנה זרומה קוטרת ונה  
 אתראות להופנת הקטר הכוא.

מטריצת המטרה אטש המוח ננה ע"י:

$$\hat{V}_H = \begin{pmatrix} 1s_{He} & 1s_H \\ -0.6772 & -0.4113 \\ -0.4113 & -1.2266 \end{pmatrix} \begin{matrix} 1s_{He} \\ 1s_H \end{matrix} \quad (442)$$

המנה צומה לצס (441) הקטכש קטש ונה עדין האטון הגרזון המשום  
 הקט ונה סה גרזון.  $V_{22}^H$  צמנדע סה המוח סן האקטט צהר. כוונש  
 האוקטל  $\phi_{He}$  מרוב סביב אטש ה- He ומכול ונה מ-  $\phi_H$  היק  $V_{11}^H$  הנוב  
 ונה לעיק האוסמטוטי  $1/R -$  סה המנה סה-  $\bar{e}$  סביב He לערזון המוח.  
 $= -0.6834$

כזה ננה לרש את המוח האוקטון הנה ע"י:

$$\hat{H}^{core} = \frac{1}{r} + \hat{V}_H + \hat{V}_{He} = \begin{pmatrix} -2.6527 & -1.3472 \\ -1.3472 & -1.7318 \end{pmatrix} \quad (443)$$

צבו ההמוטאון המטור אוקטון בוצצ בשזה הגרזוןש ( $HeH^+$ ) בקסס 368-570  
 כישן המטרה  $\hat{H}^{core} = \frac{1}{r} + \frac{1}{r} + \frac{1}{r}$  ינהא האוקטל המוקטנות סמורמיקולס.  
 הקוטה HF האקטש סה הצומה הכין-אקטנות נמש צפק העלצס  $\hat{G}$   
 המנה  $\hat{H}^{core}$  לענק וקוטה  $\hat{F} -$  מטריצס Fock.



האנרגיה של הצוג-אלקטרונים (צוג-אלקטרונים: מולי צוג-אלקטרונים) הכלתי תלויש (למשך)  $2^4 = 16$  האפשרויות) הם:

$$\begin{cases} (\phi_1\phi_1 | \phi_1\phi_1) = 1.3072 \text{ a.u.} & (\phi_2\phi_2 | \phi_1\phi_1) = 0.6057 \text{ a.u.} \\ (\phi_2\phi_1 | \phi_1\phi_1) = 0.4373 \text{ a.u.} & (\phi_2\phi_2 | \phi_2\phi_1) = 0.3118 \text{ a.u.} \\ (\phi_2\phi_1 | \phi_2\phi_1) = 0.1773 \text{ a.u.} & (\phi_2\phi_2 | \phi_2\phi_2) = 0.7746 \text{ a.u.} \end{cases}$$

האנרגיה של  $(\psi | \phi_1\phi_1)$  ו-  $(\psi | \phi_2\phi_2)$  מתארים את הצורה הבין-אלקטרונים בין שני אלקטרונים שיש בהם באורקול  $1s_H$  ו-  $1s_H$  בהתאם. כיוון שהאנרגיה של  $1s_H$  מבוזבזת, הערכת הממוצע בין שני האלקטרונים קטן יותר והצורה פשוטה לזיהוי יותר. האנרגיה  $(\phi_2\phi_2 | \phi_1\phi_1)$  מתארת את הצורה בין שני אלקטרונים  $1s_H$ . אלקטרונים שמתפלגים ל-  $1s_H$ . צורה זו מתפלגת אוטומטית כמעט  $1/2$ . ליתר האנרגיה אין ~~אין~~ פירושים קלאסיים.

כנתחם הוסיף את האנרגיה נגדה את  $\hat{P}_{init} = \hat{0}$  ולכן:

$$\hat{F}_{init} = \hat{H}^{core} = \begin{pmatrix} -2.6527 & -1.3472 \\ -1.3472 & -1.7318 \end{pmatrix} \quad (444)$$

כדי נכנס לפתרון המשוואה:

$$\hat{F} \hat{C} = \hat{S} \hat{C} \hat{E}$$

אם מניחה את המצומם:

$$\hat{C}_{init} = \begin{pmatrix} 0.9291 & -0.6259 \\ 0.1398 & 1.1115 \end{pmatrix} \quad (445)$$

$\phi_1$  - ~~האנרגיה~~   
  $\phi_2$  - ~~האנרגיה~~   
  $\psi$  - ~~האנרגיה~~

$$\hat{E}_{init} = \begin{pmatrix} -2.6741 & 0.0 \\ 0.0 & -1.3043 \end{pmatrix} \quad (446)$$

את האנרגיה האנליטיות:

כפי שניתן לראות ממשוואה (445) האנליטיות הנמוך באנרגיה מוכב בזינר

ל-  $\phi_1$  שהוא  $1s_H$ . צבד צב מבד מן הזוכבם שבמתחם הוסיף ל-  $\phi_1$  הכנסת צתיה

בין אלקטרונים ושק האלקטרונים ממש ליתכב סביב הערוץ בא האנרגיה

הערוץ העקול יותר. ככל שנתקבם בתבליק האנליטיות ונכנס צתיה בין אלקטרונים

ומה דמ האלקטרונים יותר בכפול ליתרון את הצורה.







מכריזים המיקצנים והטושים האורביטלים המכונים הם:

$$C^1 = \begin{pmatrix} 0.8019 & -0.7823 \\ 0.3368 & 1.0684 \end{pmatrix}; \quad \xi^1 = \begin{pmatrix} -1.5975 & 0.0 \\ 0.0 & -0.0677 \end{pmatrix} (450)$$

$\uparrow$   $\chi_1$                        $\uparrow$   $\chi_2$

האורביטל הנמוך באנרגיה  $\chi_1$  הוא קושר (סומנם צבאם המיקצנים) עם תמות גבוהה ונת מטלם ה-He. האורביטל השני הוא אטלי קושר (מיקצנים בלי סומנם הטלם) ונת מטלם גבוה ינת מטלם המותן כפרדס ממנו האורביטלים. ממק תאורת  $\chi_2$  נות לתותק את אונטיות הונות צורה כי  $43.5 eV = 1.5975 a.u.$  כמקצנת המדכת הטונות. הטונות האלקטונות הם  $0.0677 a.u.$

סיה  $1.7 eV$  והנו מתקלת כחובת, פלום ע"כ המסון המצב הקטן אלקטון. צבר צבאית מנת מטלם המדכס HeH הנת וקובה סמ תלמי המותק  $He + H^+$  קושר אלקטון באופן תמי ינת (האפיונות האלקטונות של  $H^+$  גבוה מסכס האפיונות האלקטונות של  $HeH^+$  אונטיות הקוטובות צהו).

מאנליזם מלייקן לאכלנס האלקטרוני מתקל כי  $1.53$  אלקטונות ווסכס  $\phi_1$  שהוא  $15_{He}$  -  $1$  אלקטונות ווסכס  $\phi_2$  שהוא אורביטל צמו  $15_H$ . ממון שומטון הכולל הוא  $0.47 + 0.53 = 1.00$  אלקטונות ווסכס המותק. המטון הכולל  $+1$  ממק פות און ינת שונה בשורה בין המרכס המטלמי. מאנליזם Löwdin מנת מטלם הטכס בקוק  $0.53 + 0.47 = 1.00$  אלקטונות ווסכס  $He$  -  $1$  אלקטונות ווסכס  $H$  -  $1$  אלקטונות ווסכס  $HeH^+$  אלקטונות ווסכס  $1.00$  אלקטונות ווסכס.

בכפולתם את אנרגיות הקוטובות של הקושר צמינו ממנה לתס אלקטונות הכוללת של המדכס:  $E_{tot} = E_0^{el} + \frac{Z}{R} = -2.860662 a.u.$

כדת ממק האוטגילס שומטנו ננת לקל את הקוטובות  $He, He^+, H$  שיה:

$$\begin{cases} E_0^{el}(H) = T_{22} + V_{22}^H = -0.4666 a.u. & (-0.5 a.u.) \\ E_0^{el}(H^+) = 0 a.u. & (0 a.u.) \\ E_0^{el}(He^+) = T_{11} + V_{11}^{He} = -1.9755 a.u. & (-2.0 a.u.) \\ E_0^{el}(He) = 2(T_{11} + V_{11}^{He}) + (\phi_1, \phi_1 | \phi_1, \phi_1) = -2.643876 a.u. & (-2.90372 a.u.) \end{cases}$$

כמקצנת המדכס המסונות.



כעת ניתן לחשב את אנרגיות הקיוסולוציה עבור שני המינים הקטנים:

$$\text{HeH}^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}^+ \quad \Delta E = +2.860662 - 2.643876 + 0 = 0.216786 \text{ a.u.}$$

$$\text{HeH}^+ \rightarrow \text{He}^+ + \text{H} \quad \Delta E = -1.9755 - 0.4666 + 2.860662 = 0.418562 \text{ a.u.}$$

ניתן לראות כי התשובות שנקבעו עבור המינים הקטנים של פניווק, אולם בה  $\text{HeH}^+$  closed-shell שניית הקיוסולוציה שמעלה היא  $2.0925 \text{ a.u.}$

סה"כ  $5.90 \text{ eV}$ . עקב זה עבור המינים הקטנים של פניווק  $2.04 \text{ eV}$  צריך גם להתייחס לתוצאות שבתור אלקטרוניקה  $\xi = 2.0925 \text{ a.u.}$

עקב זה הוא סבור. עבור  $\text{HeH}^+$  אוק לצורך המחשבה המדויקת האלקטרוניקה. אולם ה-He התנהג בפניווק ( $\xi = 1.6875 \text{ a.u.}$ ). מכאן אנרגיות גרעיניות

שמעלה עבור המינים הקטנים  $\text{HeH}^+$ . ניתן לתקן זאת ע"י שימוש באלקטרוניקה. אולם רוצים לקבל את המינים הקטנים בצורה יחסית לשינוי. ניתן לפשר את

ע"י תצורת הקסום בעק שמירה על עקרון הקיוסולוציה היומיומית. כפי שניתן לראות במישור הבא, המינים הקטנים של המינים הקטנים כפול של המינים הקטנים, אולם

המינים הקטנים המינים הקטנים הוא המינים הקטנים הוא המינים הקטנים אולם צריך בדיקה של המינים הקטנים המינים הקטנים.

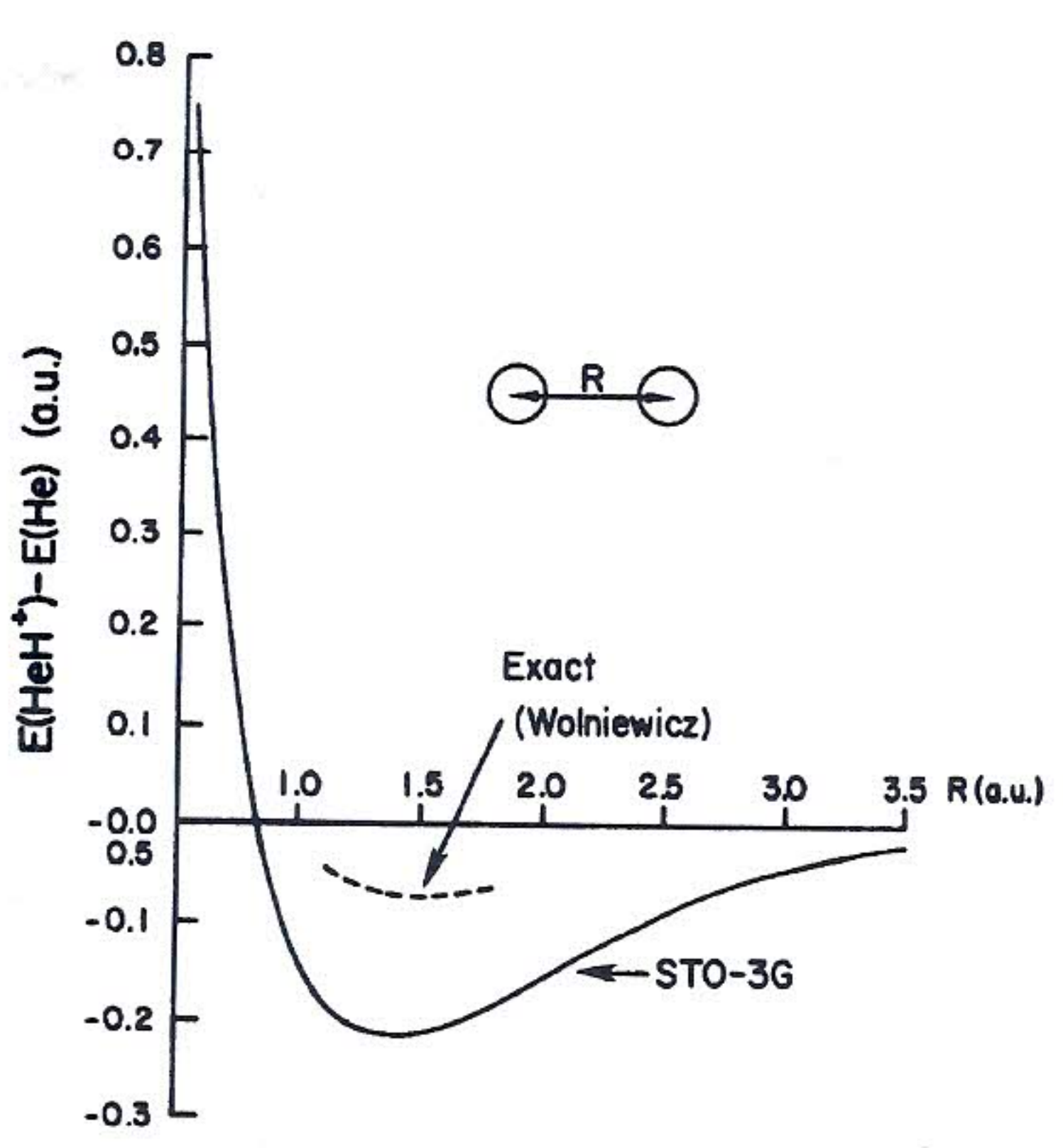


Figure 3.8 Restricted Hartree-Fock potential curve for STO-3G ( $\zeta_{\text{He}} = 2.0925, \zeta_{\text{H}} = 1.24$ )  $\text{HeH}^+$  compared with the accurate results of Wolniewicz.

בניגוד לתוצאות המינים הקטנים האנרגיה של פניווק היא פניווק. closed-shell התשובות המינים הקטנים  $\text{HeH}^+$  כמאשר מנתק התוצאות המינים הקטנים  $\phi = 15 \text{ a.u.}$  המינים הקטנים

עבור  $\psi_1$  המינים הקטנים המינים הקטנים  $\phi_2 = 15 \text{ a.u.}$

עבור  $\psi_1$ , במק שמינים הקטנים המינים הקטנים המינים הקטנים - He

המינים הקטנים המינים הקטנים  $\psi_2$ , המינים הקטנים המינים הקטנים המינים הקטנים  $\phi_2$  המינים הקטנים