

כס-פ-ר נקרא את המשימה הבאה:

$$C_{R-1}^1 = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.0 \\ 0.0 & 1.0 \end{pmatrix}; \hat{P}_{R-1} = \begin{pmatrix} 2.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 \end{pmatrix} \quad (451)$$

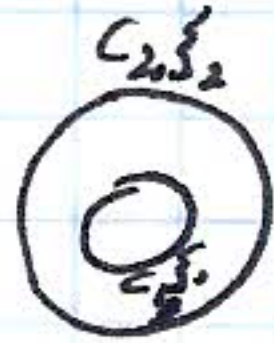
~~מחשבונית~~

בסיס פוליטומי וציומטרי להסברת HF ביטומי.

במחקר השני פותחו בסיס רבש למחשבת. סומצו הירכיה סטטיקית של בסיסו הנה מהבסיס המימטלי STO-3G, ציק הבסיס 4-31G אפר מכפול פתח אוליעם את מספר פו הבסיס, אז * 6-31G אפר מוסף פולחצנה באמצעות הוספת אורביטלי למאומים F, O, N, C והבסיס * 6-31G אמוסף עוצ פו למימט. בקטיות עברז חסבות, רצו תמוז עברזם על ס הבסיסו הנה כפי אודו העשית בותם לבסיס של החבות. היחוקשת. בסיסו אלו הוצלו ד" קפוק ופית'.

בסיס 4-31G - double-zeta

בכפולת העפיל את המשימת הורחבונית של הבסיס המימטלי מכלי עברז אופטימוציה עוקספועטיו (בכפולת אור של ורנדנה לימטיות) ניתן להשתמש על כפוקציות בסיס בבסיס המימטלי בשת פו בסיס בבסיס המוחתה. בד"כ האוקספועטיו שבתרש עתור 2 פו הבסיס הועם מכל ומשימת עברז האופטימוציה עתור פו בסיס הוצעם כק שרטיצו בחורה נכועם של מקצמו הטיעה של ^{האופטימוציה} $\psi_1 + \psi_2$ הוחלקונית תהיך ה- SCF וכל עתור את גופל פו הבסיס. $\psi_1 + \psi_2$ אם $\psi_1 = 0$ אזי פו הבסיס תטיהכלת ψ_2 אם $\psi_2 = 0$ אזי פו הבסיס תטיהכלת



וכ וכל עיק באמצע יתן פו עפ ע אופקטיבו שיושב בין $\psi_1 - \psi_2$.

סיטה זו נקראת - double zeta

באופן כפ תהיך ה- SCF יסקול את המקצמם של הפול המכונם יועם אולשכ זו היתה יועם ע"י הפיכה המוחלקונית של הועם. המסל, את מאפחת במת מיצה נשפת של אל-אויטרופנית מרתבת בותם לבסיס המימטלי עק אורביטלי ק, רצומטו, המכונם כיוועם שונם במתם יועם עיקל גופל שועם היתשם ליתם המקצמם בין שתי פולי ~~מחשבת~~ הילור ה- ע השועם.

הבסיס 4-316 אינו בסיס double-zeta מאז שטק רג, האורביטלים

הוולנטיות מופלות מאורביטלי האיבה מיוצגות ע"י פונקציות בסיסיות.

לכסיס 4-316 נהוג לקרוא split-valence. האפיקה מתארת התורה

שכיוון הוא שאורביטלי האיבה תורמים מדל לפונקציות הכימיות של האטומים ולכן

הם משתנים מדל בין סביבות מולקולריות שונות וזאת עדיף לתמוך

בסיפון ולהשתמש בכלי יחידה בדת ה- ξ האופטימלי. האפיקה והיה ותוסית

הטן של הטומיה הפלגית ובה"כ צנית של פונקציות אחרות כגון מומטי ציפול,

אנטימיות ונוצרה של אורביטלים ואלמיש, צפיפיות אורביטלים, אומטיים סביבת קשר,

ופונקציות מספרות שיהיו סיון מדברת את אורביטלים האיבה.

הבסיס מביא 2 פול עבר He - 1 H

(15x1, 25x2, 2p x 6)

9 פונקציות עבר Li - Ne

(15x1, 25x1, 2p x 3, 35x2, 3p x 6)

13 פונקציות עבר Ne - Ar

עבר היותן פונקציות הבסיס נותנת ע"י:

$$\left. \begin{aligned} \phi'_{15}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^3 d'_{i,15} g_{15}(\alpha'_{i,15}, \vec{r}) \\ \phi''_{15}(\vec{r}) &= g_{15}(\alpha''_{15}, \vec{r}) \end{aligned} \right\} \quad (452)$$

כך שהפונקציה הפנימית הינה contraction של 3 אטומים ברוחב שיהיו התוצונות

הינה contraction של אטומים יחיד כלום הונה contracted 4n

הסומון 4-316 מייצג את הדובצה שהקלופה הוולנטיות מביאה פני

פונקציות (split-valence-double-zeta) האחת (הפנימית) מהונה contraction

של 3 אטומים והשניה של אטומים פרימטיבי יחיד כדוג שהקלופה

הפנימיות מיוצגות ע"י פול בטס יחידה הבנויה מ- contraction של 4

אטומים פרימטיביים. כיוון שכל ש היותן איון קלופה פנימית ה- 4 איון

ריוטי. עבר F - Li הבסיס יראה באופן הבא:

$$\phi_{15}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^4 d_{i,15} g_{15}(\alpha_{i,15}, \vec{r}) \quad ; \quad \phi'_{2p}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^3 d'_{i,2p} g_{2p}(\alpha'_{i,2p}, \vec{r})$$

$$\phi'_{2s}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^3 d'_{i,2s} g_{1s}(\alpha'_{i,2s}, \vec{r}) \quad ; \quad \phi''_{2p}(\vec{r}) = g_{2p}(\alpha''_{2p}, \vec{r})$$

$$\phi''_{2s}(\vec{r}) = g_{2s}(\alpha''_{2s}, \vec{r})$$

$$\left\{ \begin{aligned}
 g_{15} &= \left(\frac{8\alpha^3}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2} \\
 g_{20x} &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} x e^{-\alpha r^2} \\
 g_{25} &= \left(\quad \right) r e^{-\alpha r^2}
 \end{aligned} \right. \quad (453)$$

יש לשם קבוצה קליסית ה-5 וה-6 בלב אחר משהי הפו השונת ~~משהי~~ משתנה באותה התקופה α_{25}^1 ו- α_{25}^2 - צברי עם מודד כפול לחסוך בחשבון ^{במשקל} ~~במשקל~~ α_{25}^1 ו- α_{25}^2 פו בקבוצת התקופה שנים עשר 25 - 1 - 20. בבניית הבסיס המתחמם $g_{15}, g_{20x}, g_{25}, g_{25}^1, g_{25}^2$ והתקופות השונות $\alpha_{25}^1, \alpha_{25}^2$ ו- α_{25}^3 עברו אופטימיזציה לתת מינימום ^{אנרגטי} ~~אנרגטי~~ HF אטומים עם התאמות היריונות בעזרת הטבלה המתחממת ו-8 ע"י התאמת *least-squares* לאורבותים אטומים אחרים כגון STO. אותה ביצוע התקופות האטומיות הכפולות את התקופות ^{הולטיות} ~~הולטיות~~ קבוצ שיהיה לוקח בחשבון את הקטע האנטיקאל בסביבה האנטיקלית ע"י המשוואה למינימום הטמפרטורה.

בסיס * 6-31G-1 - ** 6-31G-2 plus polarization, double-zeta, solid-valence

זכורתי השם הבא בספר הבסיס הוא להחסיק ולכפול את הפונקציות *double-zeta*, *triple-zeta*, *quadruple-zeta* וכו'... הבעיה הנישה זו היא שהבסיס הפך עביר מאוד עד כדי כך שאבד משתמש הפו מסוג 15-8 עבר ומכיל שני פונקציות כפולות מיקל שכי ~~לפונקציות~~ שיוי המסקל של אמורה היא פונקציות ~~לפונקציות~~ double-zeta הוא עדיף פונקציות double-zeta הוא הוספת פו מסוג 8 עבור מיין ופו מסוג 15 לאטומי הסדרה היושבים Li-F בכפול לחסוך קבוצת קווינטים ע"כ כתיבה זו פונקציות נחמק בטלס המיין ~~לפונקציות~~ עבור הטלס המקובל צוית הצפיפות האנטיקלית היא ספרות סומטרות. אשג נשמע את הטלס בסדרה דמלתי עם האנטיקלית ונאות בניון הסדרה וצפיפות האנטיקלית מסביבה לעדון מאגדת את הסומטרית הספרות - פונקציות להיות פונקציות. הפתרון משכי מתק בודעם עדיף זהו הוא עדיף של אנטיקל 15 של אטלס המיין עם אנטיקל 20 אטומים. אטלס מיין ~~פונקציות~~ שמשא בסביבה אנטיקלית ~~הם~~ בסדרה תיבוי

והבסיס מכיל 2 פולימרים H - 15 פונקציות עבור Li-F

H: 15x2 = 2

Li-F: 15x1, 25x2, 28x6, 32x6 = 15

1-36-6 מוסף פולימרי לאטעם המומן ובסיס נקי H: 15x2 + 28x3 = 5 פולימרים עבור המומן.

הבסיס 6-36-6 ו-36-6 ב"ב מהווים שיפור משמעותי ביותם לבסיס המומן. STC-36 ו-4-316. עם זאת, גם לבסיס אלו ישן מבלתי נכדמים יקות נכסם פתיחות ל-TZ ו-1-Z בסיסם רהוסי פוליוצפתימסוג למומן ומסוג 4-316 מומנם הפקדש ומסוג אלו שוכר ממור הבסיס אולימני הליקה באש ~~ממ~~ הבזיה העוים מדיבת אולימני אלו.

מספר צומחנות לתפוגת HF בקליפיהסמורה:

לפי המסה ~~מקומות~~ נכד כח מספר תפוגות עבור תפוגת HF למולימנות מסוגת בעלת קליפיה סוגיה מהסוגיה HF, H₂O, NH₃, CH₄, CO₂, H₂ תוק שומם בבסיסם שהצמח מוציה.

אנליזה כוללת (מולימני)

האנליזה הכוללת לכשצמחה אולה איננה מלימנות אולפס באש קנעם ברוטאקציות כומעם, האנליפיה שלהימנה צנה נומם לתוספת ^{קרויה} המעקב הפיש אנליזה כוללת של המעובש והמשמש (תוק המעם אולימניש נמנימם ותיקוני. ס.ס.) אומם מדימם והימנומם אפ בבסיס פלם האנליזה הוללת שמתקבלת מתפוגן HF לבהה מדיק האומם, אולפס ב"ב השלעג הונו קונוסימטליעם עדיר העלשם והומעובש ועם אנליפיה הימנה צנה המעקב נומם קרויה סגור לעיק הנוסוי. חסוב לעיין ~~אנליפיה~~ הפיש אנלימני קונומ גוצל והימנומני ולתק קשה להדיק את מדיק השלעג הימנומני ~~אנליפיה~~ (הונומנימם) מתפוגת חסם לעיין או תפוגת לעיק העפוימני).

בטבלאות הבאות מוצגות המושגות הכלליות ככל שכלולת היחסים הגבוהים:

סוג	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	FH	(a.u.)
STO-3G	-1.117	-107.496	-111.225	-39.727	-55.454	-74.963	-98.571	
4-31G	-1.127	-108.754	-111.552	-40.140	-56.102	-75.907	-99.887	
6-31G	-1.127	XXXXXXXXXX	—	XXXXXXXXXX	—	—	—	
6-31G*	-1.131	-108.942	-112.737	-40.195	-56.184	-76.001	-100.003	
6-31G**	-1.131	-108.942	-112.737	-40.202	-56.195	-76.023	-100.011	
HF-Limit	-1.134	-108.997	-112.791	-40.225	-56.225	-76.065	-100.071	

ע"כ נתגששו אוטומטית מצד היסודי הדיפרנציאלי ליתן תשובה אמטורלית
 ירידת צורה לריאקציות כגון $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ו- $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
 כפי שבוטצו בתגובת הבת.

פוטנציאל היוניזציה

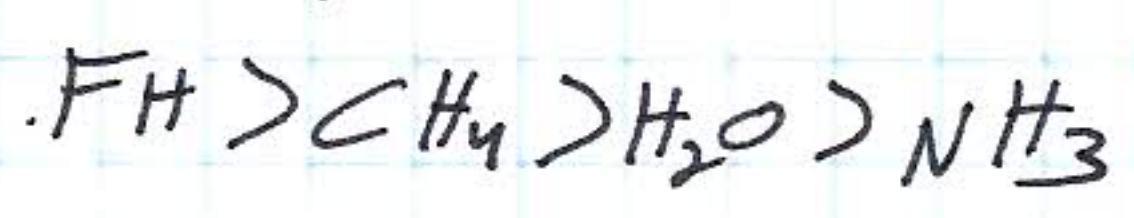
כפי שנגלה ברט למולקולות N₂ השומם בתאוריה אמטורלית נותן קוויבוס
 סבורי שדבור פוטנציאל היוניזציה (ויס לצבע את ההצטרף התרופות אמת פויצומ
 כגון פוטנציאל-היקצנה של האטומים למצב הגבוה האלקטרוני).
 עבור מולקולות הימות האטומים האטומים מתבטת בטווח הגבוה:

STO-3G	0.578 a.u.	כאשר אומאנוש כי היאומט ריהשל H ₂ ⁺ עבור וואיגאלי
4-31G	0.596 a.u.	צורה לצבשל H ₂ , כיואון ריהקצנה לאוויבאלים
6-31G**	0.595 a.u.	למור ה"ימן וכך אומאנוש את הריקציה
near HF-limit	0.595 a.u.	היתאמה הטבה לניסיון (סלישל 2.1)
EXP.	0.584 a.u.	נבחר מבוטאל שליטות ^{הוספת} הריקציה תקאן

את האטומים של H₂ טוק לריספוזשל H₂⁺
 שהיו מדכבת תצ-ואלקטרונית הצוצ שיהיקצנה תקאן את האטומים של H₂⁺
 ולכן התבאלות הישגותיהן אמת תפיש האטומים לניסיון.

באופן צומח עבדי CO אנטיה היוניציה שמקבלת בקול HF הוא 0.559
 לצומח 0.510 לזכך המסוי. עבדי N_2 זקב היצית הקורלפיה 0.30
 הטורבוטלית ~~המקבלת~~ המקבלת בקול HF אומ לבון אהלסן אצל הזכך
 הכחתי וגם התמוש האונות של היוניציה איש תמוש אדהוסיין. הסומלחה
 של היין בחוסה שום מצו המקבלת הנסיון. גוספת הקורלפיה יתכן
 את הטעם.

עבדי ויש המוקולות בהשטח זופקים אנטיה היוניציה המקבלת היין מדמח
 הזכך המפוז הנסוי עם הידה בהתמוש כל שמש לטולמש שמיחין בטלה התמוש
 הסדר האוכות של אנטיה היוניציה בו



מקבל עם הוא פוטלמיה של שמוש בהסם המנימלי.

קסיוס	CH_4	NH_3	H_2O	FH	(a.u.)
STO-3G	0.518	0.353	0.391	0.464	← not good enough
4-31G	0.543	0.414	0.500	0.628	אלו לזכר כש וניזצונש עכץ לפתח בזקל HF התפאיה גכה וירם
6-31G*	0.545	0.421	0.498	0.628	
6-31G**	0.543	0.421	0.497	0.627	
Near HF limit	0.546	0.428	0.507	0.650	
EXP.	0.529	0.400	0.463	0.581	

ציטוטיות שיווי משקל

אתר השומש השכיתם בונרם למשכונת טולקטונש הוא קבוצה מבה המוקולות
 בשיו משקל. בקורנה בוק-אוספייש האנטיה הללית כפול של הקורלפיה
 מעזורה משת פוטלמיה אשך גרודת הגרזינש על פניו מעזורה איתכ
 התגבות הכוחות האפשיית, אית הוהלצות המוקולות אכיל. הנקודות
 על לבי משת הפוטלמיה בהם את מצונינש הן בד"פ נקודות סטאציונריות
 באשך נקודות מנימלש מעזורות קושימלפיות וציבת ונקודות אוקל מעזורות
 מצבי מצורה (transition states). בניית משת הפוטלמיה השלם עם 3N-6
 ציגות התופש (N-6) הרכזונש) גוספת למשחיה לית אנפיות כטאר מסי האלומש
 המזכפת 32. אפמט, מצעות נקודות מנימלש יתק נינוש ~~המנימל~~ מבה
 התפאיה סביר הים פזולש סיזכית.

כיוון שאם מסתמך על זיקרון הנוסחה משתנה הפוטנציאל שגורם יהיה מאוד גבוה
 באנרגיה, המשתד האמיתי. עלינו לקוות כי שני המשתתפים מקבוצה נק שיתשוב יבטיח
 אנרגיה לויספצ (או יוספדמט) דקה היינט בין שני המשתתפים. כביסטיות
 עבור הסבון H_2 בקטוסמונמולי המשתתפים אינם מקבוצים. למרות זאת
 משתד הפוטנציאל שמקבל מתקבועת HF הוא קצב פחות או יותר מקבול למשתד
 בזמן-אונג'מיר המשוויה, הסמוך למשתתפים לנקודות מונימום. ^{הצד המבני שמו הישן} ככל הנראה
 המשתתפים במסגרת HF היום קרובה סביר ואלו וירש מקבל עדיכסטוהיטוויס.
 בכפול למפנו קונסווערציות ש"ה אים עכרצ מונימוליגט של האנרגיה הכללת.
 קיימת שיטות רבות למפנו מנימום אוקולית ע"ה משתד הפוטנציאל ברה-ממצי.
 הוסיפה הפוסטה ביותר (משתתפים) וגולת היוזאת הנמוכה ביותר) הינה שיטת ה-steepest descent
 בה משתתפים מקבוצתנו נעשה לפיון העדוואט עכר לקבלת מונימום ואז
 כונש ב- 10^{-6} ואובדנש עכר לתת מנימום נמוך תולק עכר להיגמט
 היא \bullet או קרוב לזפס בכל פיון-צוהיט' מנימום.
 בטבלה הבאה נרצו את מכתקי ש"ה עבור המולקולות השונות בין אומ צנש
 כפונקציה של אצות הבסס גואומ המשתתפים:

בסס	H_2	N_2	CO	CH_4	NH_3	H_2O	FH	(a.u.)
STO-3 G	1.346	2.143	2.166	2.047	1.852	1.871	1.807	
4-31 G	1.380	2.050	2.132	2.043	1.873	1.797	1.742	
6-31 G*	-	2.039	2.105	2.048	1.897	1.791	1.722	
6-31 G**	1.385	-	-	2.048	1.897	1.782	1.703	
Max HF-limit	-	2.013	2.081	2.048	1.890	1.776	1.696	
EXP.	1.401	2.074	2.132	2.050	1.912	1.809	1.733	

ניתן לומר כי בכל המקרים קונסווערציות ש"ה קרובה מאוד לעדיק המצוי. עבור מולקולות
 המותן השמיה היו בערך של $1\% \sim$. עבור המולקולות הגדולות יותר השמיה נצפה
 מדי אק צפון סבויה יותר. קצב הדכפס הממוצע היום קטנס מדטמהדק
 המשוש והשמיה שמפית בדמשום בקסס קאן יותר הוא קצב צפול יותר
 מלו שבאור HF שלבססלם. בנוסף המיתקש X-H קצב משתתפים
 מצפוניים יותר המיתקש בין שני אטומים נכפס יותר.

צווייט היקשר בש"ח זכור NH_3 ו- H_2O מרפנות בטבלה הבאה:

	NH_3	H_2O
STO-3G	104.2°	100.0°
4-31G	115.8°	111.2°
6-31G*	107.5°	105.5°
6-31G**	107.6°	106.0°
Near HF-limit	107.2°	106.1°
Exp.	106.7°	104.5°

כפי שמתן איטיות, בקבוצ HF התמאמה הושגה כפי 2° ~. במשך נותן איטיות כי הוספת פונקציות פולריות הינה משוּבָּה ביותר ליתאור טוב של הצויות. כפי שבה הוצג, יש הבסס מבטל דיק פו' מסוג 5 ו- P, אז בקבוצ HF מתיקולת NH_3 מתבלת כמשנית כיוון שהבסס אינו מאוזן.

מלבד הצקרים ודקה הקורובש שהוצגו, תסבונת HF סביר קבוצ מקום גאומטרי אונג ובגלשלים התמאמה כמותת מלגה לנסמן, זכר טג, לעבור קבוצת צפנסי התמאמה ולצדק השומת מתיקולת שומת הגאומטיות המתקלות מתישוק HF הן קבוצ מצויות. קבוצת המקום הכומא של מתיקולת היתמאמת התצלות העצמות של קבוצ HF.

אנליזת איזכרים ומומטרי דיפול

כפי שצגו בזהר, מומטרי על קבוצ צדק תצדכטו לקבוצ את התמטן ז"ל מרכז לרדיו נתן בסבובה המתיקולתית. יש צדק אנליזת איזכרים מסוג Mulliken או Löwdin המאפשרת תיאור השומת של מוספת צומות עקובמאן, בטבלה הבאה מופגם התמטריש התקיים באנליזת Mulliken על

מומטרי קבוצה של מתיקולת:

	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	FH	מתיקולת צומות מתבלת
STO-3G	0.06	0.16	0.18	0.21	
4-31G	0.15	0.30	0.39	0.48	מתקן קבוצ אנליזת
6-31G*	0.16	0.33	0.43	0.52	Löwdin.
6-31G**	0.12	0.26	0.34	0.40	

בהתאם לשיקולי אלקטרופיליות סטריקטורית אלווהי החומר הנפיש אלווהי
 חובות ויתר ככל שתתקדם זומין האבל המפנית. חשוב לציין כי הדק
 העספי העתקל אינו האז חסרת פוזיקאלית והוא תלנו מאוזר בסוג אנליזיס
 האולנים ובקסום בו מתפצד החישוב. על-כן הקואמ לחיזון צפוסו גמנהאז,
 עלית ליקפיד והישות אנליזיס אנליזיס שנתקלו מאומה שולר אנליזיס ובאות
 הבסום (בצווי לצול כל העת).

תשובות עבור מומט הצופל של המולקולות המוצגות בטבלה הבאה:

	CO	NH ₃	H ₂ O	FH	(a.u.)
STO-3G	0.066	0.753	0.679	0.507	
4-31G	-0.237	0.305	1.026	0.897	
6-31G**	-0.131	0.744	0.860	0.776	
Max HF-Limit	-0.110	0.653	0.785	0.764	
Exp.	0.044	0.579	0.728	0.716	

עבור מולקולות ה-CO קומת או התאמה אומתות באשר לפיוון הצופל.
 באוזר הנוסיון מצפיד על פוליות $\delta^+ \text{C} \delta^- \text{O}$ קירוב HF מנהאז צופל הפוק. בעבור
 HF הסוביהלך נאוצרם בזדק הנמוק שמתקל עבור מומט הצופל. זדק צפ
 היום תלטהל שר שומות הפוכות המבטלות האותות את השנה. התשומה היואשום
 הווא שומת הטאזן אשר בהתאם לחוקי האלקטרופיליות נמתח למשך הטאזן שולו
 יתם מלפיתמן. מאיזק, צוג האלקטרונש הביאנו קוש ע"ג הפתמן פושטאל מיתון
 לקשר ומבטל את הצופל שמשל לוויק הקשר: $\delta^+ \text{C} = \delta^- \text{O}$
 ביטול צפ, אומ מית לחיזוי צפ עלו בעבור HF ורק צפ גוספת אפקטי קוילצנה
 מית לתקן את צוסר התאמה האובתית.

עבור נש המולקולות, באשר משתמש בקסום לצול מספיק (*6-31G ומילר)
 ניתן להאמר כי קירוב HF משתרם את העוצמת הצופל: $\text{H}_2\text{O} > \text{FH} > \text{NH}_3$.
 בעבור HF גדרכם העתקבלים הושג לצולנש במקצם ליהדק המצופ אר
 התרשמת הללית והישומות מתקבלים. במעל ניתן לראות כי הקסום
 *6-31G צפיון אינו מספיק קרוב למהל HF באשר אומאזווינש בתפון
 של מומטו צופל.