

Гибридизация АО. Квантовомеханическое рассмотрение.

В 1852 году Франкленд (Sir Edward Frankland, 18 January 1825 – 9 August 1899) предположил, что атомы элементов имеют способность соединяться с определенным числом других атомов, то есть обладают валентностью. В 1861 году Бутлеров (А. М. Бутлеров, 3 сентября 1828 – 5 августа 1886) ввел понятие «химическая структура» и предположил, что свойства соединений определяются их структурой. Далее, Вант Гофф (Jacobus Henricus van 't Hoff, 30 August 1852 – 1 March 1911) в 1874 году выдвинул постулат, что 4 связи углерода направлены к вершинам тетраэдра. Эта идея ему понадобилась для объяснения оптической активности углеродных соединений.

После создания квантовой механики в 1925 году стало очевидным, что её уравнения являются основой теории молекулярного строения. Решение уравнения Шрёдингера для иона H_2^+ в 1927 году [Burrau] позволило прояснить вопрос образования одноэлектронной связи и является исходной точкой метода молекулярных орбиталей (МО), а расчет молекулы H_2 , сделанный Гейтлером и Лондоном (Heitler) положил начало развитию метода валентных схем (связей).

Эквивалентность четырех связей, образованных атомом углерода не согласовывалась с квантовомеханическим описанием атома, который имеет электронную оболочку $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ в основном электронном состоянии 3P . Полинг (Linus Carl Pauling, 28 февраля 1901 – 19 августа 1994, химик, кристаллограф, лауреат двух Нобелевских премий) предложил для описания четырех эквивалентных связей в молекуле метана использовать гибридизованные атомные орбитали (АО), перекрывание которых с АО атомов водорода приводит к образованию двухэлектронных связей C – H. Эта простая модель хорошо согласуется с теорией Льюиса (Gilbert Newton Lewis, 23 October 1875 – 23 March 1946) Согласно которой химическая связь между атомами углерода и водорода образуется за счет пары электронов.

Рассмотрим, как согласуется концепция гибридных АО с описанием молекулы в приближении метода МО ЛКАО. При решении уравнений Хартри-Фока-Рутана для молекулы мы получаем канонические молекулярные орбитали, которые в случае симметричной молекулы являются базисными функциями неприводимых представлений группы.

Например, для молекулы метана, CH_4 (Рис.1) в основном электронном состоянии X^1A_1 , точечная группа симметрии T_d , имеем электронную конфигурацию $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$.

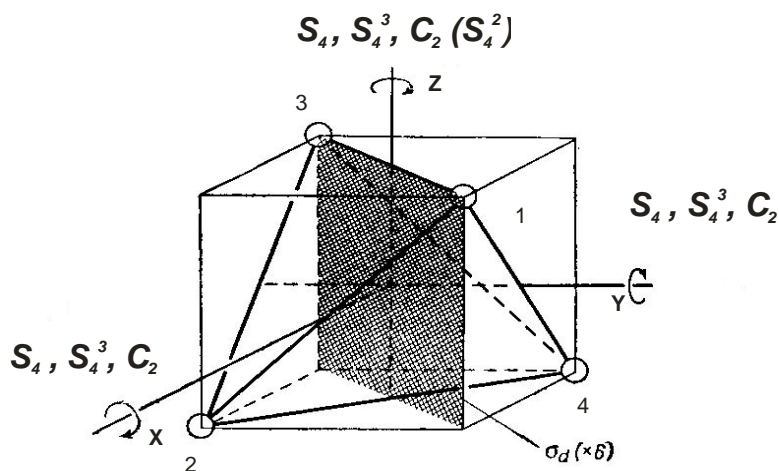


Рис.1 Элементы симметрии группы тетраэдра (T_d)

Канонические орбитали, полученные в базе АО {1sC, 2sC, 2pC, 1sh₁, 1sh₂, 1sh₃, 1sh₄}, приведены в Таблице 1.

Таблица 1. МО молекулы CH₄. Расчет выполнен по программе Gamess в минимальном базисе STO-6G при R(C – H) = 1,087Å (экспериментальное значение 1,086 ± 0,002 Å)

Орбиталь	$\varphi_1 = 1a_1$	$\varphi_2 = 2a_1$	$\varphi_3 = 1t_2x$	$\varphi_4 = 1t_2y$	$\varphi_5 = 1t_2z$
Энергия МО, ε	-11,1823	-0,9124	-0,5217	-0,5217	-0,5217
1sC	0,9951	-0,2190	0	0	0
2sC	0,0242	0,6260	0	0	0
2pxC	0	0	0,5734	0	0
2pyC	0	0	0	0,5734	
2pzC	0	0	0	0	0,5734
sh ₁	-0,0045	0,1816	0,3002	-0,3002	-0,3002
sh ₂	-0,0045	0,1816	-0,3002	0,3002	-0,3002
sh ₃	-0,0045	0,1816	-0,3002	-0,3002	0,3002
sh ₄	-0,0045	0,1816	0,3002	0,3002	0,3002

Волновая функция в приближении Хартри-Фока записывается в виде детерминанта Слейтера

$$\Psi(1,2,\dots,10) = \det \{ \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\psi_4(4)\psi_5(5)\psi_6(6)\psi_7(7)\psi_8(8)\psi_9(9)\psi_{10}(10) = \det \{ \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\varphi_2(3)\alpha(3)\varphi_2(4)\beta(4)\dots\varphi_5(9)\alpha(9)\varphi_5(10)\beta(10) \}^2$$

где $\psi_i(i)$ есть спин-орбитали, каждая из которых записывается в виде произведения координатной функции $\varphi_i(j)$ (МО) на спиновую функцию $\alpha(j)$ или $\beta(j)$.

$$\begin{aligned} \psi_1(1) &= \varphi_1(1)\alpha(1), \quad \psi_2(2) = \varphi_1(2)\beta(2), \quad \psi_3(3) = \varphi_2(3)\alpha(3), \quad \psi_4(4) = \varphi_2(4)\beta(4), \\ \psi_5(5) &= \varphi_3(5)\alpha(5), \quad \psi_6(6) = \varphi_3(6)\beta(6), \quad \psi_7(7) = \varphi_4(7)\alpha(7), \quad \psi_8(8) = \varphi_4(8)\beta(8), \\ \psi_9(9) &= \varphi_5(9)\alpha(9), \quad \psi_{10}(10) = \varphi_5(10)\beta(10). \end{aligned}$$

Как и следовало ожидать, в разложения МО определенного типа симметрии входят только линейные комбинации АО того же типа симметрии. Функции 1sC, 2sC преобразуются по неприводимому представлению A_1 , а три функции 2pC по представлению T_2 . Построим также орбитали симметрии из АО 1s атомов водорода, используя характеры неприводимых представлений группы тетраэдра, приведенные в Таблице 2, нижняя строка которой содержит характер приводимого представления $\Gamma(g)$ группы в базисе АО атомов водорода {1sh₁, 1sh₂, 1sh₃, 1sh₄}.

Определим на какие неприводимые представления разлагается приводимое представление $\Gamma(g)$, используя формулу

$m_i = \frac{1}{N} \sum_g \chi(g)\chi^i(g)$, где m_i есть кратность неприводимого представления i в приводимом представлении.

$$m_{A_1} = \frac{1}{24} (4 \cdot 1 + 8 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1) = 1,$$

$$m_{A_2} = \frac{1}{24}(4 \cdot 1 + 8 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot (-2) \cdot 1) = 0,$$

$$m_E = \frac{1}{24}(4 \cdot 2 + 8 \cdot (-1 \cdot 1) + 3 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1) = 0,$$

$$m_{T_1} = \frac{1}{24}(4 \cdot 3 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1)) = 0,$$

$$m_{T_2} = \frac{1}{24}(4 \cdot 3 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1) = 1.$$

Таким образом $\Gamma = 3A_1 \oplus 2T_2$.

Найдем линейные комбинации АО водорода, составляющие базис неприводимого

представления T_2 , используя проекционные операторы $P_i = \frac{d}{N} \sum_g \chi^i(g)g = k \sum_g \chi^i(g)g$.

$$P_{T_2}h_1 = k\{3h_1 + (-h_4 - h_3 - h_2) + (-h_2 - h_3 - h_4 - h_2 - h_3 - h_4) + (6h_1 + 2h_2 + 2h_3 + 2h_4)\} =$$

$k(9h_1 - h_4 - h_3 - h_2) = \varphi_1$. Из условия нормировки φ_1 на единицу находим $k = 1/2$.

$$\varphi_1 = 1/2(9h_1 - h_4 - h_3 - h_2).$$

Действуя проектором P_{T_2} на АО h_2, h_3, h_4 получим

$$\varphi_2 = 1/2(9h_2 - h_1 - h_3 - h_4), \varphi_3 = 1/2(9h_3 - h_1 - h_2 - h_4) \text{ и } \varphi_4 = 1/2(9h_4 - h_1 - h_2 - h_3).$$

Далее, составим линейные комбинации

$(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4); (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4); (\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4)$, из которых после нормировки на единицу получаем базисные функции представления T_2 :

$$\varphi_1' = 1/2(h_1 + h_2 - h_3 - h_4),$$

$$\varphi_2' = 1/2(h_1 - h_2 + h_3 - h_4),$$

$$\varphi_3' = 1/2(h_1 - h_3 - h_2 + h_4).$$

Таблица 2 Характеристики неприводимых представлений группы Td.

Td	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d
A ₁	1	1	1	1	1
A ₂	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T ₁	3	0	-1	1	-1
T ₂	3	0	-1	-1	1
χ(g)	4	1	0	0	2

Если с помощью линейного преобразования T перейти от канонических спин-орбиталей к их линейным комбинациям:

$$\psi_i'(r) = \sum_{j=1}^{10} T_{ij} \psi_j(r),$$

то волновая функция волновая функция останется неизменной с точностью до нормировочного множителя, так как новый детерминант будет равен старому, умноженному на детерминант матрицы преобразования T .

$$\det\{\psi_1'(1)\psi_2'(2)\dots\psi_{10}'(10)\} = \det|T| \det\{\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_{10}(10)\}.$$

Преобразование T можно выбирать произвольным образом. В случае замкнутой электронной оболочки, то есть когда каждая МО встречается в детерминанте дважды, умноженной на спиновую функцию $\alpha(\sigma)$ и $\beta(\sigma)$, преобразование спин-орбиталей заменяется преобразованием МО

$$\varphi_i'(r) = \sum_{j=1}^5 T_{ij} \varphi_j(r),$$

что ведет к умножению детерминантной функции на квадрат матрицы преобразования МО. В случае ортогонального или унитарного преобразования МО многоэлектронная волновая функция умножается на единицу.

Выберем преобразование T из условия локализации МО на связях в молекуле метана. Имеется множество критериев локализации МО. Их подробное описание имеется в сборнике статей «Локализация и делокализация в квантовой химии» (Москва, из-во МИР, 1978, 404с.). Для построения локализованных молекулярных орбиталей (ЛМО) будем использовать процедуру энергетической локализации Эдмистона-Руденберга (Edmiston), в которой ЛМО ищутся из условия минимума взаимодействия электронных пар в молекуле, то есть из условия минимума суммы $\sum_{i \neq j} \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle$.

ЛМО молекулы метана приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Локализованные молекулярные орбитали молекулы метана. Получены из МО таблицы 1 по программе GAMESS.

орбиталь	φ_0	φ_1 (C – H ₁)	φ_2 (C – H ₂)	φ_3 (C – H ₃)	φ_4 (C – H ₄)
1sC	0,9951	-0,1060	-0,1060	-0,1060	-0,1060
2sC	0,0243	0,3130	0,3014	0,3014	0,3014
2pxC	0	0,2867	0,2867	-0,2867	-0,2867
2pyC	0	0,2867	-0,2867	-0,2867	0,2867
2pzC	0	0,2867	-0,2867	0,2867	-0,2867
sH ₁	-0,0045	0,5411	-0,0593	-0,0593	-0,0593
sH ₂	-0,0045	-0,0593	0,5411	-0,0593	-0,0593
sH ₃	-0,0045	-0,0593	-0,0593	0,5411	-0,0593
sH ₄	-0,0045	-0,0593	-0,0593	-0,0593	0,5411

Локализованные МО будут являться базисом приводимого представления группы и им нельзя поставить в соответствие одноэлектронные энергии. В случае молекулы метана ЛМО φ_1 (C – H₁), φ_2 (C – H₂), φ_3 (C – H₃), φ_4 (C – H₄) будут переходить друг в друга при операциях симметрии группы тетраэдра. Такие орбитали называют эквивалентными МО. Приближенно, приравнявая нулю коэффициенты в разложении ЛМО по АО, которые меньше 0,1 и уравнивая коэффициенты при АО 2sC, 2pxC, 2pyC, 2pzC, выделенные в Табл.2 жирным шрифтом, ЛМО будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \varphi_1' (C - H_1) &= a(2sC + 2pxC + 2pyC + 2pzC) + b sh_1, \\ \varphi_2' (C - H_2) &= a(2sC + 2pxC - 2pyC - 2pzC) + b sh_2, \\ \varphi_3' (C - H_3) &= a(2sC - 2pxC - 2pyC + 2pzC) + b sh_3, \\ \varphi_4' (C - H_4) &= a(2sC - 2pxC + 2pyC - 2pzC) + b sh_4. \end{aligned}$$

Каждая из ЛМО имеет двухцентровый характер и переходит в другую при операциях симметрии. (Рис.2) Комбинации АО из функций 2sC, 2pxC, 2pyC, 2pzC, входящие в ЛМО, называют гибридизованными атомными орбиталями типа sp³.

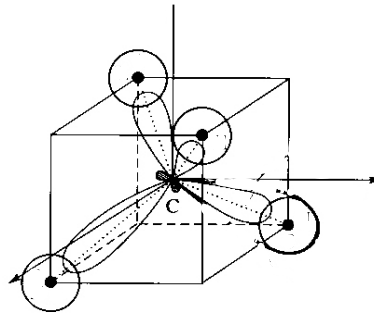


Рис.3. Схематическое изображение локализованных МО молекулы метана.

Гибридные АО строятся из условия эквивалентности орбиталей и условий их ортонормированности.

Рассмотрим процедуру построения гибридных АО углерода типа sp^3 более подробно. Пусть

$$\chi_1 = a_{11}2px + a_{12}2py + a_{13}2pz,$$

$$\chi_2 = a_{21}2px + a_{22}2py + a_{23}2pz,$$

$$\chi_3 = a_{31}2px + a_{32}2py + a_{33}2pz,$$

$$\chi_4 = a_{41}2px + a_{42}2py + a_{43}2pz.$$

Рассмотрим действие поворота C_3 вокруг оси проходящей через ядро углерода и ядро атома H_j . на эти функции. Орбитали $2px, 2py, 2pz$, центрированные на ядре С, будут преобразовываться при операциях симметрии также как преобразуются координаты вершин тетраэдра. Координаты вершины 1 – (x, y, z), вершины 2 – (x,-y,-z), 3 – (-x, -y, z) 4 – (-x, y, -z). Таким образом, получаем

$$C_3^1 \chi_2 = \chi_3; C_3^2 \chi_2 = \chi_4, C_3^1 \chi_3 = \chi_4. \text{ или}$$

$$C_3^1(a_{21}2px + a_{22}2py + a_{23}2pz) = -a_{21}2px - a_{22}2py + a_{23}2pz = a_{31}2px + a_{32}2py + a_{33}2pz,$$

$$C_3^2(a_{21}2px + a_{22}2py + a_{23}2pz) = -a_{21}2px + a_{22}2py - a_{23}2pz = a_{41}2px + a_{42}2py + a_{43}2pz$$

$$C_3^1(a_{31}2px + a_{32}2py + a_{33}2pz) = -a_{31}2px + a_{32}2py - a_{33}2pz = a_{41}2px + a_{42}2py + a_{43}2pz.$$

При повороте на 120° вокруг оси C_3' , проходящей через вершину 2, получаем

$$C_3'^1(a_{11}2px + a_{12}2py + a_{13}2pz) = -a_{11}2px + a_{12}2py - a_{13}2pz = a_{41}2px + a_{42}2py + a_{43}2pz.$$

Пусть $a_{11} = a, a_{12} = b, a_{13} = c$, тогда из полученных соотношений следует:

$$a_{11} = a, a_{21} = a, a_{31} = -a, a_{41} = -a,$$

$$a_{12} = b, a_{22} = -b, a_{32} = -b, a_{42} = b,$$

$$a_{13} = c, a_{23} = -c, a_{33} = c, a_{43} = -c \text{ или}$$

$$\chi_1 = a2px + b2py + c2pz,$$

$$\chi_2 = a2px - b2py - c2pz,$$

$$\chi_3 = -a2px - b2py + c2pz,$$

$$\chi_4 = -a2px + b2py - c2pz.$$

Если положить $a = b = c = d$, где d есть коэффициент при функции $2sC$, которая не меняется при операциях симметрии, то получим 4 гибридных (эквивалентных) АО, направленных к вершинам тетраэдра и которые приближенно появляются при построении локализованных молекулярных орбиталей.

$$\frac{1}{2}(2s + 2px + 2py + 2pz),$$

$$\frac{1}{2}(2s + 2px - 2py - 2pz),$$

$$\frac{1}{2}(2s - 2px - 2py + 2pz)$$

$$\frac{1}{2}(2s - 2px + 2py - 2pz).$$

Полученные гибридные АО атома углерода (sp^3 гибридизация) обусловлены геометрической конфигурацией молекулы метана.

Если молекула плоская и имеет главную ось третьего порядка, например радикал CH_3 , то локализованные на связях МО должны переходить одна в другую при поворотах на 120° и 240° . Также как и в предыдущем случае из АО углерода можно построить линейные комбинации, которые будут переходить одна в другую при этих поворотах. При поворотах вокруг оси C_3 АО $2s$ и $2pz$, переходят сами в себя, а АО $2px$, $2py$ преобразуются как координаты x , y вектора \mathbf{r} . Соответственно матрицы поворотов

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}, \text{ будут для } \alpha = 120^\circ \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \text{ а для } \alpha = 240^\circ \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Найдем теперь три линейные комбинации АО $2s$, $2px$, $2py$, которые переходят друг в друга при поворотах вокруг оси C_3 , ортогональны друг к другу и ортонормированны.

$$\chi_1 = a_{11}2s + a_{12}2px + a_{13}2py,$$

$$\chi_2 = a_{21}2s + a_{22}2px + a_{23}2py,$$

$$\chi_3 = a_{31}2s + a_{32}2px + a_{33}2py.$$

Из условий $C_3^1 \chi_1 = \chi_2$, $C_3^2 \chi_1 = \chi_3$ и $C_3^1 \chi_2 = \chi_3$ находим

$$\chi_1 = a_{11}2s + a_{12}2px + a_{13}2py,$$

$$\chi_2 = a_{11}2s + \left(-\frac{a_{12}}{2} - \frac{a_{13}\sqrt{3}}{2}\right)2px + \left(\frac{a_{12}\sqrt{3}}{2} - \frac{a_{13}}{2}\right)2py,$$

$$\chi_3 = a_{11}2s + \left(-\frac{a_{12}}{2} + \frac{a_{13}\sqrt{3}}{2}\right)2px - \left(\frac{a_{12}\sqrt{3}}{2} + \frac{a_{13}}{2}\right)2py.$$

Из условия ортогональности $\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = 0$ получим $a_{11}^2 - \frac{a_{12}^2}{2} - \frac{a_{12}a_{13}\sqrt{3}}{2} - \frac{a_{13}^2}{2} + \frac{a_{12}a_{13}\sqrt{3}}{2} = 0$

$a_{11}^2 = \frac{a_{12}^2}{2} + \frac{a_{13}^2}{2}$ и так как из условия нормированности функции χ_1 $a_{11}^2 + a_{12}^2 + a_{13}^2 = 1$, то

подставляя в это равенство вместо $a_{12}^2 + a_{13}^2$ получаем $a_{11} = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$. Тот же результат

получим из ортогональности функций χ_2 и χ_3 . Получаем, что коэффициенты a_{12} и a_{13}

можно выбрать произвольным образом. Положим $a_{12} = 0$, тогда $a_{13} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ и

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2s + \sqrt{2}(2px)),$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(2s - \frac{\sqrt{2}}{2}2px + \frac{\sqrt{6}}{2}2py\right),$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(2s - \frac{\sqrt{2}}{2}2px - \frac{\sqrt{6}}{2}2py\right).$$

Таким образом получаем три гибридных АО. В этом случае говорят о гибридизации sp^2 . В базисе гибридных АО локализованные МО будут иметь двухцентровый характер и будут направлены к вершинам треугольника (см. рис.3):

$$\begin{aligned}\varphi_1(C - H_1) &= a\chi_1 + bsh_1, \\ \varphi_2(C - H_2) &= a\chi_2 + bsh_2, \\ \varphi_3(C - H_3) &= a\chi_3 + bsh_3.\end{aligned}$$

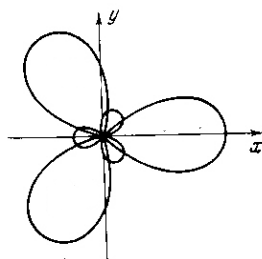


Рис.3. Гибридные АО типа sp^2 .

В случае гибридизации sp ,будем иметь две гибридные АО:

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2pz), \\ \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2s - 2pz).\end{aligned}$$

Гибридная орбиталь является суперпозицией двух волновых функций и там где их амплитуды положительны происходит их сложение, а в области разных знаков амплитуд происходит их вычитание. В результате мы получаем несимметричную функцию. Рассчитанная для атома водорода гибридная орбиталь типа sp показана на рисунке 3.(взято из П.Эткинс «Кванты. Справочник концепций» Москва, Мир, 1977, 496 с.)

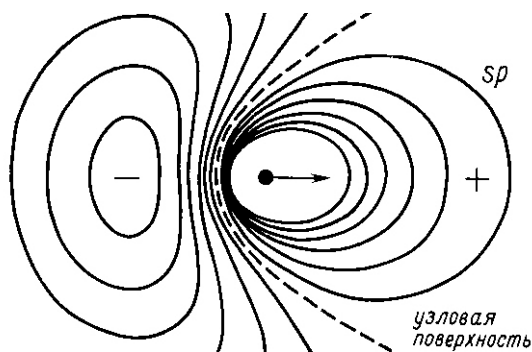


Рис.3. Рассчитанные линии амплитуды для водородной гибридной АО $2s+ 2p$ [Эткинс]

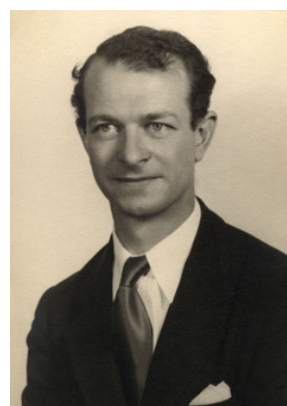
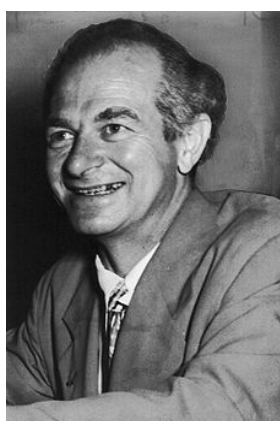
Рисунок 2. Портреты



Э. Франкленд



А. Бутлеров



Л. К. Полинг в 1954 и 1931 годах

Библиография

- Burrau O*, Kgl.Danske Videnskab.,Selskab. Mat.-fis. Medd. 7, (1927), 14
Heitler W., London F., Zeit. Phys. 44 (1927), 455
Pouling L., J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 1367-1400; 54 (1932) 3570-3582
Edmiston C., Rudenberg K., Rev. Mod. Phis. 35 (1963)
Pitzer R.M., J.Chem. Phys. 46 (1967) 4871

```

$CONTRL SCFTYP=RHF MAXIT=200 RUNTYP=energy LOCAL=POP
MULT=1 NZVAR=0 $END
$SYSTEM MEMORY=1000000 $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 NSTEP=200 $END
! $LOCAL ORIENT=.TRUE. $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=6 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END

```

```

$data
methane RHF, geometry from NIST
Td

```

```

C      6.0    0.0    0.0    0.0
H      1.0    0.6276  0.6276  0.6276

```

```

OM      ATOMIC      COORDINATES (BOHR)
      CHARGE      X      Y      Z
C      6.0      0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000
H      1.0      1.1859920299      -1.1859920299      -1.1859920299
H      1.0      -1.1859920299      1.1859920299      -1.1859920299
H      1.0      -1.1859920299      -1.1859920299      1.1859920299
H      1.0      1.1859920299      1.1859920299      1.1859920299

```

INTERNUCLEAR DISTANCES (ANGS.)

	C	H	H	H
1 C	0.0000000	1.0870351 *	1.0870351 *	1.0870351 *
2 H	1.0870351 *	0.0000000	1.7751209 *	1.7751209 *
3 H	1.0870351 *	1.7751209 *	0.0000000	1.7751209 *
4 H	1.0870351 *	1.7751209 *	1.7751209 *	0.0000000
5 H	1.0870351 *	1.7751209 *	1.7751209 *	1.7751209 *

H

1 C	1.0870351 *
2 H	1.7751209 *
3 H	1.7751209 *
4 H	1.7751209 *

\$END

энергия

ITER	EX	DEM	TOTAL ENERGY	E CHANGE	DENSITY CHANGE	DIIS ERROR
1	0	0	-40.0701900062	-40.0701900062	0.284695039	0.000000000
2	1	0	-40.1092259497	-0.0390359435	0.031565510	0.000000000
3	2	0	-40.1103643014	-0.0011383517	0.016049847	0.000000000
4	3	0	-40.1104257109	-0.0000614095	0.002516167	0.000000000
5	0	0	-40.1104293162	-0.0000036053	0.001152791	0.000000000
6	1	0	-40.1104295491	-0.0000002329	0.0000004152	0.000000000
7	2	0	-40.1104295491	0.0000000000	0.000001119	0.000000000
8	3	0	-40.1104295491			

	1	2	3	4	5
	-11.1823	-0.9124	-0.5217	-0.5217	-0.5217
	-0. A1	A1	F2	F2	F2
1 C 1 S	0.995131	-0.211903	0.000000	0.000000	0.000000
2 C 1 S	0.024296	0.625989	0.000000	0.000000	0.000000
3 C 1 X	0.000000	0.000000	0.573385	0.000000	0.000000
4 C 1 Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.573385	0.000000
5 C 1 Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.573385
6 H 2 S	-0.004503	0.181581	0.300187	-0.300187	-0.300187
7 H 3 S	-0.004503	0.181581	-0.300187	0.300187	300187

8	H	4	S	-0.004503	0.181581	-0.300187	-0.300187	0.300187
9	H	5	S	-0.004503	0.181581	0.300187	0.300187	0.300187
				6	7	8	9	
				0.7078	0.7078	0.7078	0.7493	
				F2	F2	F2	A1	
1	C	1	S	0.000000	0.000000	0.000000	-0.231557	
2	C	1	S	0.000000	0.000000	0.000000	1.620277	
3	C	1	X	0.000000	1.102581	0.000000	0.000000	
4	C	1	Y	1.102581	0.000000	0.000000	0.000000	
5	C	1	Z	0.000000	0.000000	1.102581	0.000000	
6	H	2	S	0.612725	-0.612725	0.612725	-0.664683	
7	H	3	S	-0.612725	0.612725	0.612725	-0.664683	
8	H	4	S	0.612725	0.612725	-0.612725	-0.664683	
9	H	5	S	-0.612725	-0.612725	-0.612725	-0.664683	

..... END OF RHF CALCULATION

STEP CPU TIME = 0.01 TOTAL CPU TIME = 0.0 (0.0 MIN)
TOTAL WALL CLOCK TIME= 0.0 SECONDS, CPU UTILIZATION IS 100.00%

EDMISTON-RUEDENBERG ENERGY LOCALIZATION

C.EDMISTON AND K.RUEDENBERG, REV.MOD.PHYS. 35, 457-465 (1963)

THIS LOCALIZATION REQUIRES 30376 WORDS OF MEMORY.
THIS LOCALIZATION HAS 5 ORBITALS, OF WHICH 1 ARE FROZEN.

EDMISTON-RUEDENBERG ENERGY LOCALIZED ORBITALS

				1	2	3	4	5
1	C	1	S	-0.995131	0.105951	0.105951	0.105951	0.105951
2	C	1	S	-0.024296	-0.312995	-0.312995	-0.312994	-0.312995
3	C	1	X	0.000000	0.286693	-0.286693	0.286693	-0.286693
4	C	1	Y	0.000000	0.286693	0.286693	-0.286693	-0.286693
5	C	1	Z	0.000000	-0.286693	0.286693	0.286693	-0.286693
6	H	2	S	0.004503	0.059303	-0.541070	0.059303	0.059303
7	H	3	S	0.004503	0.059303	0.059303	-0.541070	0.059303
8	H	4	S	0.004503	-0.541070	0.059303	0.059303	0.059303
9	H	5	S	0.004503	0.059303	0.059303	0.059303	-0.541070

BOYS ORBITAL LOCALIZATION

S.F.BOYS, IN "QUANTUM THEORY OF ATOMS, MOLECULES, AND SOLIDS"
P.O.LOWDIN, ED. ACADEMIC PRESS, NY, 1966 PP253-266.

THE BOYS LOCALIZED ORBITALS ARE

				1	2	3	4	5
1	C	1	S	-0.995131	0.105951	-0.105951	0.105951	0.105951
2	C	1	S	-0.024296	-0.312995	0.312995	-0.312995	-0.312995
3	C	1	X	0.000000	-0.286693	-0.286693	0.286693	-0.286693
4	C	1	Y	0.000000	0.286693	-0.286693	-0.286693	-0.286693
5	C	1	Z	0.000000	0.286693	0.286693	0.286693	-0.286693
6	H	2	S	0.004503	-0.541070	-0.059303	0.059303	0.059303
7	H	3	S	0.004503	0.059303	-0.059303	-0.541070	0.059303
8	H	4	S	0.004503	0.059303	0.541070	0.059303	0.059303
9	H	5	S	0.004503	0.059303	-0.059303	0.059303	-0.541070

MOLECULAR ORBITALS LOCALIZED BY THE POPULATION METHOD

REFERENCE: J. PIPEK AND P. G. MEZEY, J. CHEM. PHYS. 90, 4916 (1989)

THIS LOCALIZATION REQUIRES 382 WORDS OF MEMORY.
THIS LOCALIZATION HAS 5 ORBITALS, OF WHICH 1 ARE FROZEN.

THE INITIAL LOCALIZATION SUM IS 1.358535
LOCALIZATION CONVERGED IN 2 ITERATIONS

THE PIPEK-MEZEY POPULATION LOCALIZED ORBITALS ARE

				1	2	3	4	5
1	C	1	S	-0.995131	0.105951	0.105951	0.105951	0.105951
2	C	1	S	-0.024296	-0.312995	-0.312995	-0.312995	-0.312995
3	C	1	X	0.000000	-0.286693	-0.286693	0.286693	0.286693
4	C	1	Y	0.000000	0.286693	-0.286693	-0.286693	0.286693
5	C	1	Z	0.000000	0.286693	-0.286693	0.286693	-0.286693
6	H	2	S	0.004503	-0.541070	0.059303	0.059303	0.059303
7	H	3	S	0.004503	0.059303	0.059303	-0.541070	0.059303
8	H	4	S	0.004503	0.059303	0.059303	0.059303	-0.541070
9	H	5	S	0.004503	0.059303	-0.541070	0.059303	0.059303