

Diagonalizacja, problem własny, równanie wiekowe

Procedura diagonalizacji macierzy A o wymiarze $n \times n$ (np. macierzy Hessianu)

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

polega na znalezieniu macierzy C takiej, że macierz $D=C^{-1}AC$ jest diagonalna:

$$C^{-1}AC = D = \begin{bmatrix} d_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & d_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & d_n \end{bmatrix}$$

Równanie $C^{-1}AC=D$ można też zapisać jako

$$AC = CD$$

Oznaczając elementy macierzy C przez c_{ij} i korzystając z faktu, że macierz D jest diagonalna (czyli jej elementy d_{ij} są postaci $d_j\delta_{ij}$, gdzie δ_{ij} jest deltą Kroneckera, $\delta_{ii}=1$ i $\delta_{ij}=0$ dla $i \neq j$) otrzymamy

$$(AC)_{ij} = \sum_k a_{ik} c_{kj} \qquad (CD)_{ij} = \sum_k c_{ik} d_{kj} = \sum_k c_{ik} d_j \delta_{kj} = d_j c_{ij}$$

Diagonalizacja, problem własny, równanie wiekowe, c.d.

Korzystając z równania $(AC)_{ij} = (CD)_{ij}$ otrzymujemy

$$\sum_k a_{ik} c_{kj} = d_j c_{ij}$$

W notacji macierzowej równanie to przybiera postać

$$A C_j = d_j C_j$$

gdzie C_j jest j -tą kolumną macierzy C . Jest to równanie na wartości własne (d_j) oraz wektory własne (C_j) macierzy A . Rozwiązanie tego równania, czyli rozwiązanie tzw. problemu własnego macierzy A , jest równoważne diagonalizacji macierzy A ponieważ (kolumnowe) wektory własne C_1, C_2, \dots, C_n tworzą macierz C :

$$C = [C_1, C_2, \dots, C_n]$$

Równanie własne można też zapisać jako $(A - d_j E) C_j = 0$, gdzie E jest macierzą jednostkową o elementach równych δ_{ij} . Równanie to ma rozwiązanie tylko wtedy gdy wyznacznik macierzy $A - d_j E$ jest równy zeru.

$$|A - d_j E| = 0$$

Jest to bardzo ważne równanie wiekowe na wartości własne d_j .

Teoria Hartree-Focka

Funkcja falowa Φ jest **wyznacznikiem Slatera**

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

zbudowanym ze **spinorbitali molekularnych** $\phi_k(i) = \phi_k(\vec{r}_i, \sigma_i) = \phi_k(x_i, y_i, z_i, \sigma_i)$. Symbolicznie:

$$\Phi = | \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_N |$$

Spinorbitale molekularne ϕ_i wyznaczamy minimalizując **funkcjonał energii**:

$$\mathcal{E}[\Phi] = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau$$

gdzie \hat{H} jest **Hamiltonianem elektronowym** molekuly.



IAQMS

WELCOME

NEWS

BUREAU

MEMBERS

HISTORY

STATUTES

AWARDS

CONGRESS

SURVEY

For
MEMBERS
ONLY

VLADIMIR A. FOCK

Born on December 22, 1898. Professor of Physics, University of Leningrad (U.R.S.S.).

Member of the Academy of Sciences of the Soviet Union. Member of the Academies of Sciences of Germany, Norway and Denmark.

Author of:

"Principles of wave-mechanics", "The theory of Space, Time and Gravitation", "Electromagnetic Diffraction and Propagation Problems".



Important Contributions:

Relativistic equation of wave-mechanics (Klein–Fock equation, 1926). Dirac equation and Riemann geometry (1929). Hartree–Fock method (1930). Quadridimensionnal symmetry of hydrogen atom (1935). Quantum field theory (Fock space, Fock representation 1932–1937). Gravitation theory (1939–1950). Propagation of electromagnetic waves (1944–1965). Epistemological research on the theory of relativity

Teoria Hartree-Focka, c.d.

- Metoda RHF (Restricted Hartree-Fock)

Dla 6 elektronów wystarczą 3 lub 4 orbitale: ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , i ψ_4

Singlet: $\Phi = | \psi_{1\alpha} \psi_{1\beta} \psi_{2\alpha} \psi_{2\beta} \psi_{3\alpha} \psi_{3\beta} |$

Tryplet: $\Phi = | \psi_{1\alpha} \psi_{1\beta} \psi_{2\alpha} \psi_{2\beta} \psi_{3\alpha} \psi_{4\alpha} |$

- Metoda UHF (Unrestricted Hartree-Fock)

Dla 6 elektronów potrzeba 6 orbitali:

Singlet: $\Phi = | \psi_{1\alpha} \psi'_{1\beta} \psi_{2\alpha} \psi'_{2\beta} \psi_{3\alpha} \psi'_{3\beta} |$

Tryplet: $\Phi = | \psi_{1\alpha} \psi'_{1\beta} \psi_{2\alpha} \psi'_{2\beta} \psi_{3\alpha} \psi_{4\alpha} |$

ponieważ są różne orbitale dla różnych spinów.

Obie metody są stosowane w praktyce. Obie mają wady i zalety.

Metoda RHF jest prostsza, daje stan o określonym spinie ale źle opisuje dysocjację wiązania chemicznego.

Metoda UHF, jest nieco bardziej czasochłonna, dobrze opisuje dysocjację wiązań chemicznych ale daje stany o nieokreślonym spinie i często artefakty na powierzchniach energii potencjalnej.

Równania Hartree-Focka

$$\hat{f}\phi_k = \varepsilon_k\phi_k$$

gdzie ε_k to tzw. **energia orbitalna** a \hat{f} to **operator Focka**

$$\hat{f} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K}$$

$\hat{h}(1)$ to suma operatora energii kinetycznej i potencjału pochodzącego od oddziaływania z jądrami:

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{R}_j|}$$

Operatory **kulombowski** \hat{J} i **wymienny** \hat{K} są bardziej skomplikowane. Zależą linowo od **gęstości elektronowej** $\rho(\vec{r})$ układu zdefiniowanej następująco:

$$\rho(\vec{r}, \sigma) = \sum_k^{\text{occ}} \phi_k^2(\vec{r}, \sigma)$$

W szczególności, \hat{J} to mnożenie przez uśredniony potencjał elektronów $J(\vec{r})$:

$$J(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1)$$

Równania Hartree-Focka, c.d.

\hat{K} to tzw. „operator wymienny”, nielokalny operator całkowy zależący również od wszystkich orbitali zajętych ϕ_k .

$$(\hat{K}\psi)(\vec{r}) = \sum_k^{\text{occ}} \int \phi_k(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \phi_k(\vec{r}) \quad (2)$$

(tego ostatniego wzoru nie trzeba pamiętać).

Energia Hartree-Focka E_{HF} obliczana jest następująco:

$$E_{\text{HF}} = \int \Phi \hat{H} \Phi d\tau = \sum_i \varepsilon_k - \frac{1}{2} \sum_k (J_{kk} - K_{kk}) \quad (3)$$

gdzie

$$J_{kk} = \int \phi_k \hat{J} \phi_k d\tau \quad K_{kk} = \int \phi_k \hat{K} \phi_k d\tau \quad (4)$$

są całkami *kulombowskimi* i *wymiennymi* odpowiednio.

Bardzo ważne w zastosowaniach jest tzw. twierdzenie Koopmansa dotyczące potencjału jonizacji (IP) oraz powinowactwa elektronowego (EA) molekuly:

$$\text{IP} = -\varepsilon_{\text{HOMO}}$$

$$\text{EA} = \varepsilon_{\text{LUMO}}$$

gdzie HOMO oznacza *highest occupied* a LUMO *lowest unoccupied molecular orbital* (MO).

Metoda LCAO MO. Równania Roothana

W metodzie LCAO MO spinorbitale molekularne przedstawimy jako kombinację liniową **spinorbitali atomowych** $\chi_j(\vec{r}, \sigma)$:

$$\phi_k(\vec{r}, \sigma) = \sum_{j=1}^{2M} C_{jk} \chi_j(\vec{r}, \sigma)$$

Spinorbitale χ_j to **nie są** dokładne spinorbitale atomowe tylko w znacznym stopniu dowolne funkcje zlokalizowane na atomach molekuly.

W szczególności funkcje χ_j wyrażają się poprzez M orbitali bazy atomowej $b_j(\vec{r})$

$$\chi_{2j-1}(\vec{r}, \sigma) = b_j(\vec{r})\alpha(\sigma) \qquad \chi_{2j}(\vec{r}, \sigma) = b_j(\vec{r})\beta(\sigma)$$

Wybór bazy atomowej $b_j(\vec{r})$ i jej rozmiar M decydują o dokładności obliczeń.

Współczynniki C_{jk} i energie orbitalne ε_k znajdujemy rozwiązując **równania Roothana**:

$$FC_k = \varepsilon_k SC_k$$

gdzie F jest **macierzą Focka**, S **macierzą całek nakrywania**, a C_k k -tą kolumną macierzy C

$$F_{ij} = \int \chi_i^* \hat{f} \chi_j d\tau \qquad S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau$$



IAQMS

WELCOME

NEWS

BUREAU

MEMBERS

HISTORY

STATUTES

AWARDS

CONGRESS

SURVEY

For
MEMBERS
ONLY

CLEMENS C. J. ROOTHAAN

Born August 29, 1918 in Nymegen,
Netherlands.

Louis Block Professor of Physics and Chemistry,
Emeritus, University of Chicago, Illinois, USA.

Email: roothaan@uchicago.edu

Clemens Roothaan was educated at the
Technical Institute Delft (MS 1945) and at the
University of Chicago (PhD, Physics 1950). He
was Research Associate (1949–50), Instructor
to Professor of Physics and Chemistry (1950–),
Professor of Communications and Information
Science (1965–68), Director of the Computer Center (1962–68), at the
University of Chicago.

He was also Guggenheim Fellow, Cambridge University (1957), Consultant
for : Argonne National Laboratory (1958-66), Lockheed Missiles and Space
Company (1960-65), Union Carbide Corporation (1965-), IBM Corporation
(1965-). He has been Visiting Professor at the Ohio State University (1976),
the Technical University, Lyngby, Denmark (1983), University of Delft
(1987-88).



Metoda SCF

W praktyce równania Roothana $FC_k = \varepsilon_k SC_k$ rozwiązuje się iteracyjnie.

W n -tej iteracji diagonalizujemy macierz F obliczoną przy użyciu orbitali z $(n - 1)$ -ej iteracji.

Najwięcej czasu zabiera obliczenie $M^4/8$ całek dwuelektronowych (i czterocentrowych):

$$\langle pq|rs\rangle = \int \int b_p^*(\vec{r}_1) b_q^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} b_r(\vec{r}_1) b_s(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2$$

potrzebnych do obliczenia macierzy operatorów \hat{J} i \hat{K} (pamiętamy, że $\hat{f} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K}$).

Jakość bazy atomowej $b_j(\vec{r})$ i jej rozmiar M decydują o dokładności obliczeń.

Każdy rodzaj atomu wymaga nieco innej bazy. Do tej pory opracowano setki baz.

Początkowo stosowano **bazy Slatera**, głównie **minimalne bazy Slatera**:

$$S_{nlm}(\vec{r}) = r^{n-l} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Na przykład dla atomów od Li do Ne baza minimalna (MBS) ma 5 tylko funkcji:

$$1s = e^{-\zeta r} \quad 2s = r e^{-\zeta r} \quad 2p_x = x e^{-\zeta r} \quad 2p_y = y e^{-\zeta r} \quad 2p_z = z e^{-\zeta r}$$

Bazy Gaussa

W roku 1950 **Frank Boys** dokonał przełomowego odkrycia. Zauważył, że iloczyn dwóch funkcji Gaussa, $e^{-\gamma r^2}$, zlokalizowanych na różnych atomach jest znów funkcją Gaussa (zlokalizowaną pomiędzy nimi).

Dzięki temu **wszystkie całki dwuelektronowe, w tym czterocentrowe** wyrażają się **bardzo prostymi wzorami i można je szybko obliczyć**.

Boys zaproponował aby do obliczeń SCF stosować bazę Gaussa ogólnej postaci:

$$G_{pqs}(\vec{r}) = x^p y^q z^s e^{-\gamma r^2}$$

W szczególności funkcje $1s$ i $2p$ Gaussa mają postać:

$$1s = e^{-\gamma r^2} \quad 2p_x = x e^{-\gamma r^2} \quad 2p_y = y e^{-\gamma r^2} \quad 2p_z = z e^{-\gamma r^2}$$

Istnieją dwa rodzaje funkcji d . Albo stosujemy **5 sferycznych funkcji Gaussa:**

$$G_{3d,m}(\vec{r}) = r^2 e^{-\gamma r^2} Y_{2m}(\theta, \phi)$$

Albo **6 kartezyjskich funkcji Gaussa**

$$d_{x^2} = x^2 e^{-\gamma r^2} \quad d_{y^2} = y^2 e^{-\gamma r^2} \quad d_{z^2} = z^2 e^{-\gamma r^2} \quad d_{xy} = xy e^{-\gamma r^2} \quad d_{xz} = xz e^{-\gamma r^2} \quad d_{yz} = yz e^{-\gamma r^2}$$

Funkcji Gaussa typu $2s$, $3p$, $4d$, etc, nie stosuje się.



IAQMS

WELCOME

NEWS

BUREAU

MEMBERS

HISTORY

STATUTES

AWARDS

CONGRESS

SURVEY

For
MEMBERS
ONLY

SAMUEL F. BOYS

Born 20 December 1911 in Pudsey, Yorkshire, England. Died 16 October 1972 in Cambridge, England. Reader in Theoretical Chemistry, University of Cambridge.

Fellow of the Royal Society of London, 1972.

Author of:

36 scientific papers.

Important Contributions:

His contributions to Quantum Molecular Science are all fundamental. He introduced Gaussian functions for molecular wavefunction calculations (1950), in particular showing the evaluation of 4-centre integrals. He favoured Configuration Interaction, and evaluated the necessary matrix elements. He predicted the future for computational chemistry (Nature, 1956). He calculated the ground state of CH_2 to be a triplet (129°), followed by the (almost linear) singlet, 0.04 au higher. (1960). Both predictions were later confirmed. He introduced localised (oscillator) orbitals for formaldehyde (1960). The transcorrelated



S. F. Boys

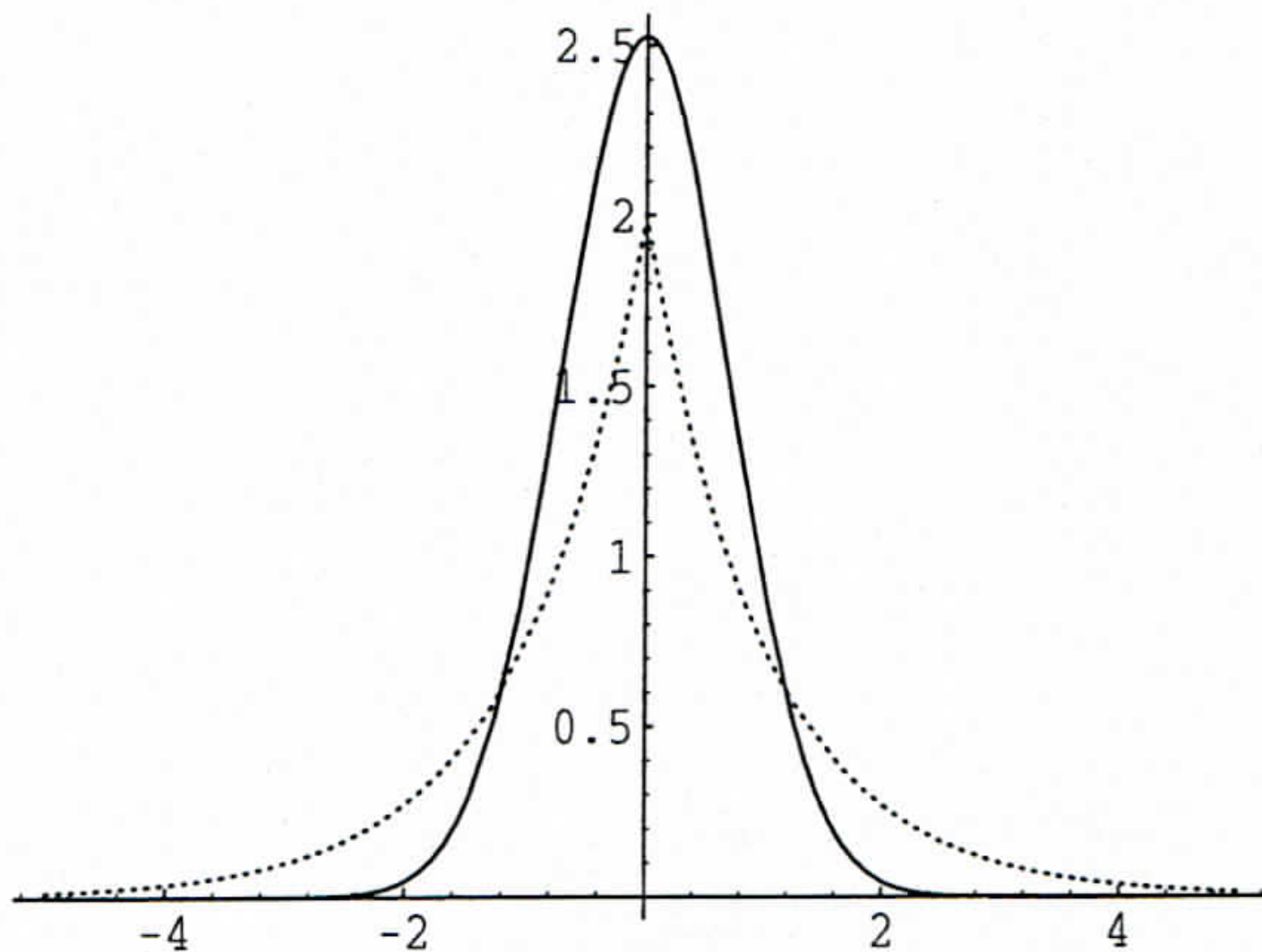


Fig. 4. Unit exponent normalized GTO and STO. Solid line: GTO; Dashed line: STO.

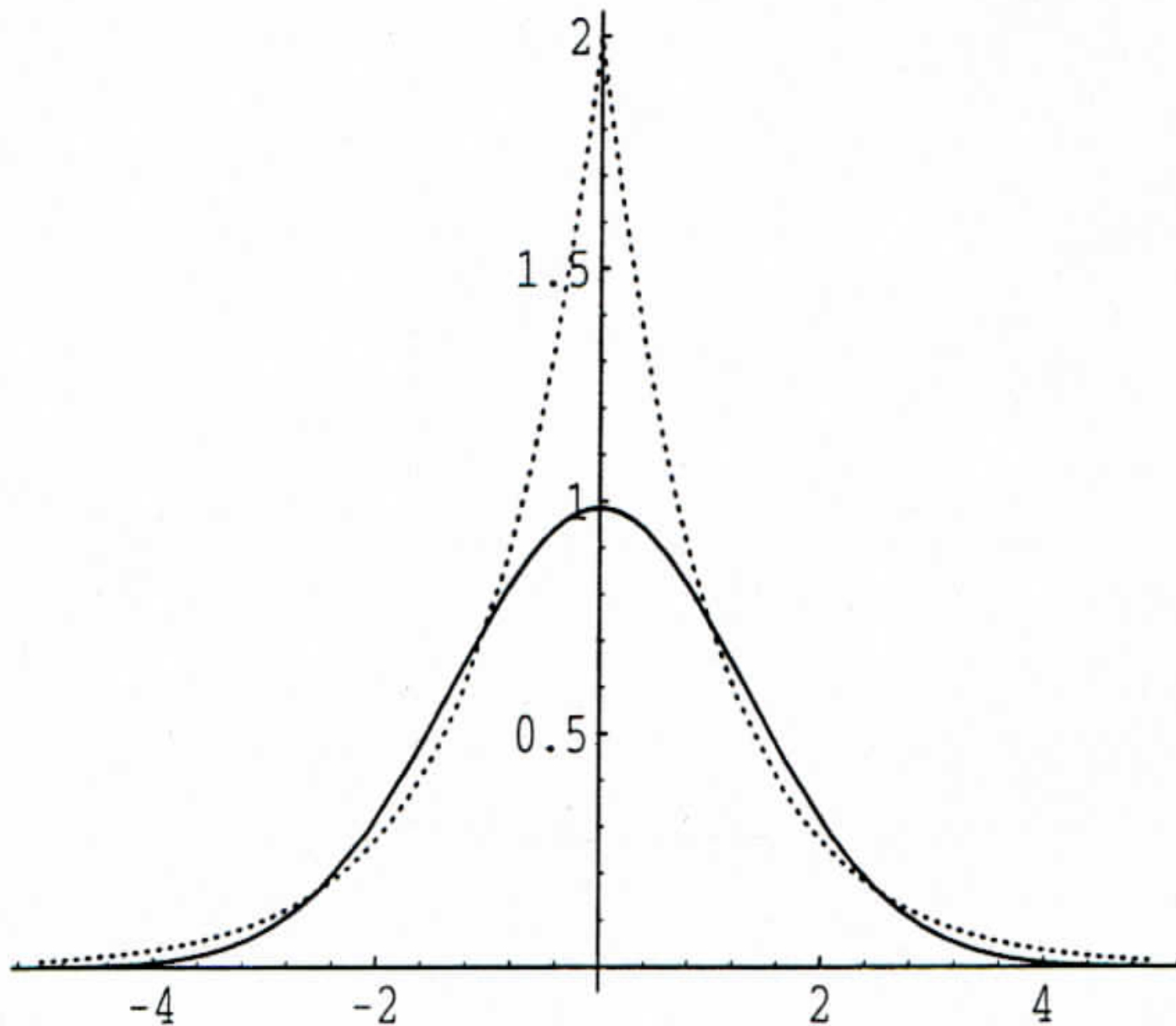


Fig. 5. Optimum GTO for H 1s. Solid line: GTO; Dashed line: STO.

Hierarchia baz gaussowskich (1)

Aby poprawić złe zachowanie się funkcji Gaussa dla małych r stosuje się **bazy skonstruktowane**.

$$c_j(\vec{r}) = \sum_{n=1}^K c_{nj} e^{-\gamma_{nj} r^2}$$

gdzie $e^{-\gamma_{nj} r^2}$ to są tzw. **funkcje prymitywne**, c_{nj} to są **współczynniki kontrakcji** a $c_j(\vec{r})$ jest **K -członową funkcją skonstruktowaną**.

Współczynniki kontrakcji c_{nj} oraz wykładniki γ_{nj} dobieramy tak aby $c_j(\vec{r})$ najlepiej przybliżało funkcje Slatera.

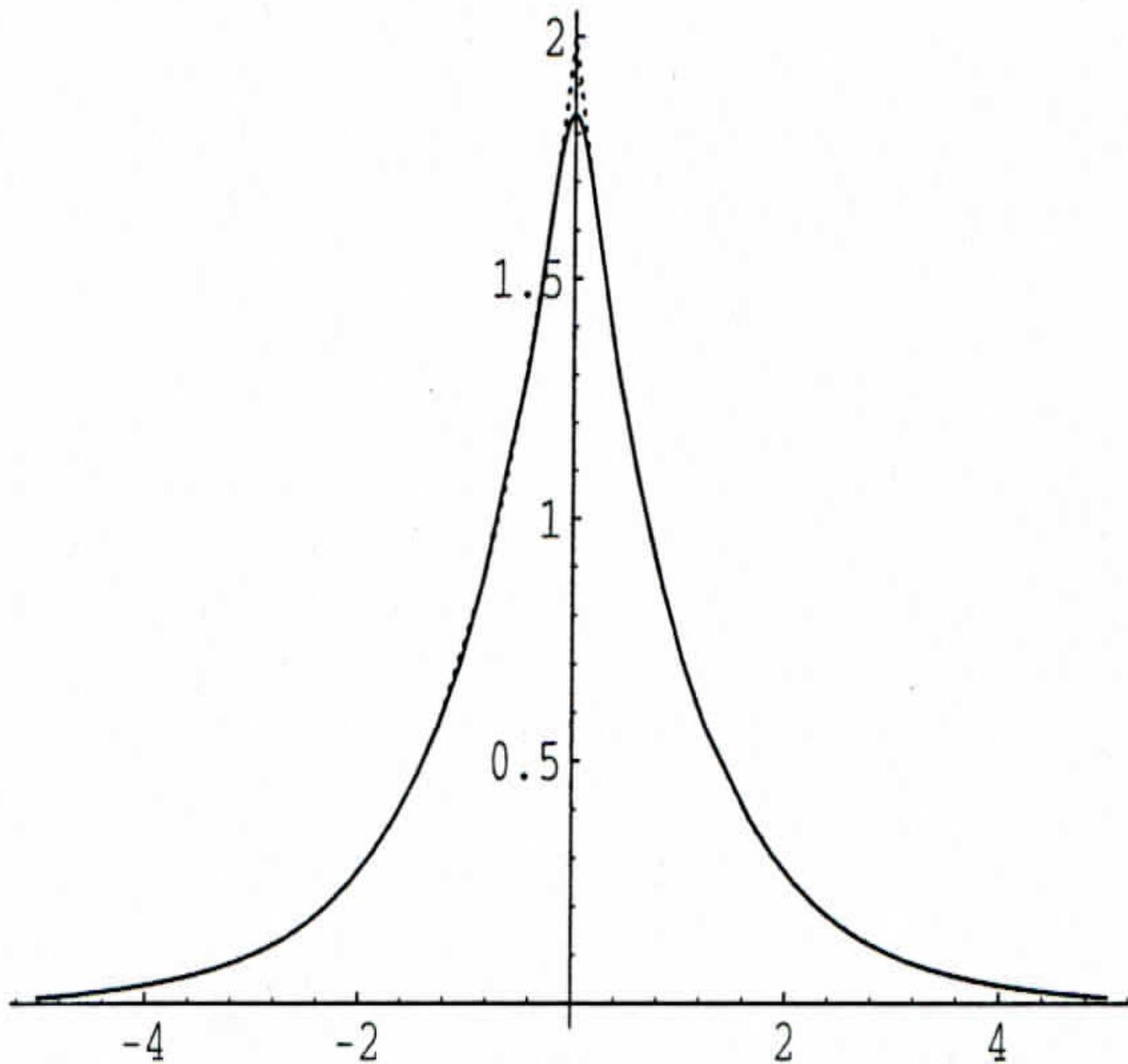


Fig. 6. Four-term GTO expansion for H 1s. Solid line: GTO; Dashed line: STO.

Hierarchia baz gaussowskich (2)

Aby poprawić złe zachowanie się funkcji Gaussa dla małych r stosuje się **bazy skonstruktowane**.

$$c_j(\vec{r}) = \sum_{n=1}^K c_{nj} e^{-\gamma_{nj} r^2}$$

gdzie $e^{-\gamma_{nj} r^2}$ to są tzw. **funkcje prymitywne**, c_{nj} to są **współczynniki kontrakcji** a $c_j(\vec{r})$ jest **K -członową funkcją skonstruktowaną**.

Współczynniki kontrakcji c_{nj} dobieramy tak aby $c(\vec{r})$ najlepiej przybliżało funkcje Slatera.

Przykład: skonstruktowane **bazy minimalne** (bazy 2s1p dla atomów Li - Ne):

$K=3 \rightarrow$ STO-3G

$K=4 \rightarrow$ STO-4G

$K=5 \rightarrow$ STO-5G

Używając bazy STO-3G Boys uzyskał $\theta=129^\circ$ dla rodnika CH_2 w sprzeczności z doświadczalnym (spektroskopowym) pomiarem Herzberga $\theta=180^\circ$.

Używając również bazy STO-3G Pople przewidział całkiem dokładnie strukturę cząsteczki C_4H_6

[WELCOME](#)[NEWS](#)[BUREAU](#)[MEMBERS](#)[HISTORY](#)[STATUTES](#)[AWARDS](#)[CONGRESS](#)[SURVEY](#)[For
MEMBERS
ONLY](#)

GERHARD HERZBERG

Born December 25th, 1904, Hamburg, Germany.

Frederic Ives Medal and Honorary Member of the Optical Society of America. Honorary Fellow and Faraday Medal of the Royal Society of Chemistry. Nobel Prize. Earle K. Plyler Prize of the American Physical Society. Fellow of the Royal Society of London, Bakerian Lecture and Royal Medal. Foreign Associate of the National Academy of America. Honorary Member of the Japan Academy. Foreign Member of the American Philosophical Society.



Author of:

"Atomic Spectra and Atomic Structure"

"Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules"

"Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules"

"Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules"

"Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules"

"The Spectra and Structures of Simple Free Radicals: An introduction to Molecular Spectroscopy"

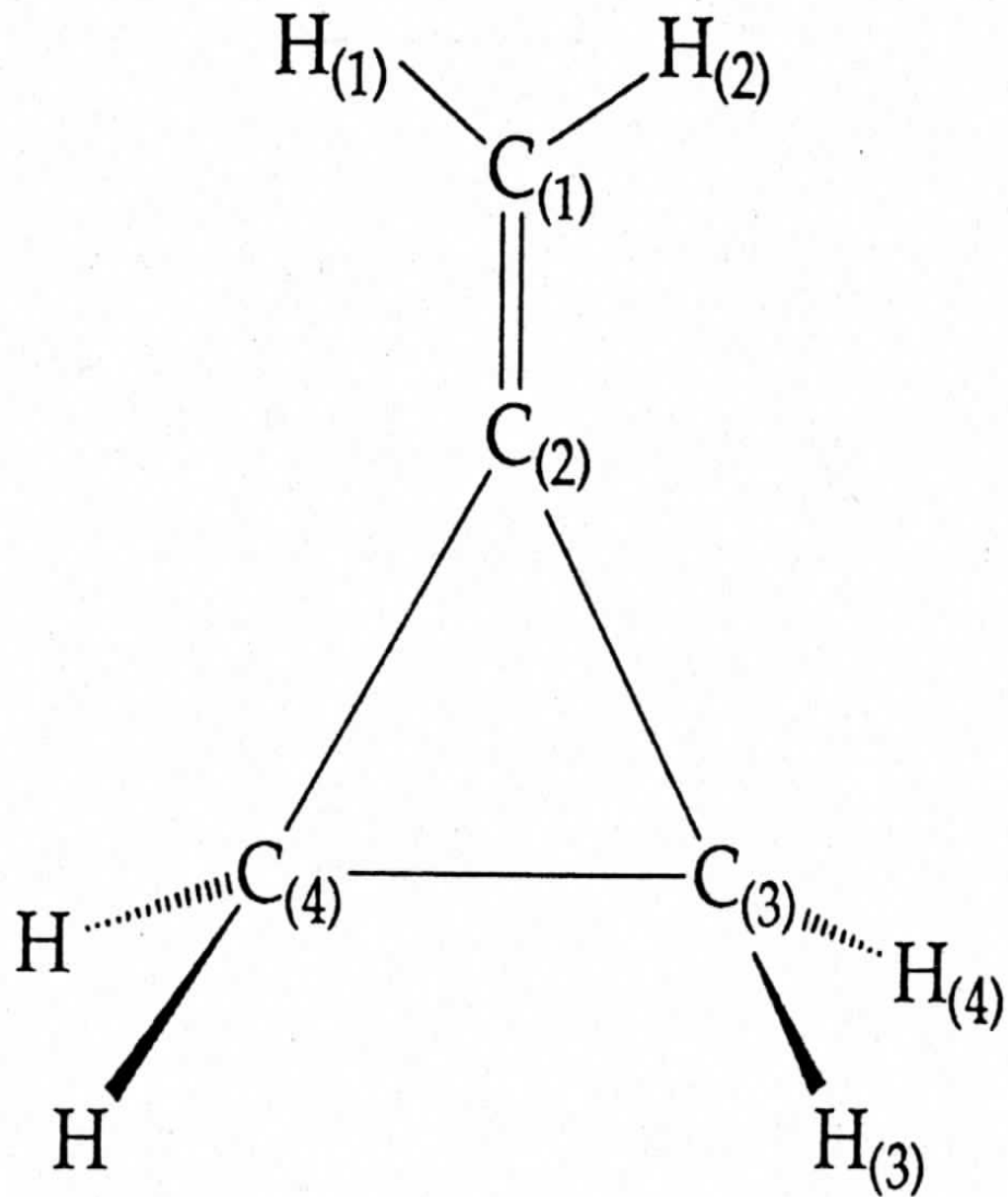


Fig. 3. The methylenecyclopropane molecule (C_{2v} symmetry), for which a complete *ab initio* structure determination was reported in 1975 and is seen in Table 3.

Table 3. Minimum basis set (MBS) self-consistent-field (SCF) geometry prediction compared with experiment for methylenecyclopropane (see Fig. 3).

Parameter	STO-3G	Experiment
$r_{C_{(1)}=C_{(2)}} (\text{\AA})$	1.298	1.332
$r_{C_{(2)}-C_{(3)}} (\text{\AA})$	1.474	1.457
$r_{C_{(3)}-C_{(4)}} (\text{\AA})$	1.522	1.542
$r_{C_{(1)}-H_{(1)}} (\text{\AA})$	1.083	1.088
$r_{C_{(3)}-H_{(3)}} (\text{\AA})$	1.083	1.09
$\theta_{H_{(1)}-C_{(1)}-H_{(2)}} (^{\circ})$	116.0	114.3
$\theta_{H_{(3)}-C_{(3)}-H_{(4)}} (^{\circ})$	113.6	113.5
$\theta_{H_{(3)}-C_{(3)}-C_{(4)}} (^{\circ})$	149.4	150.8

Hierarchia baz gaussowskich (3)

Aby poprawić złe zachowanie się funkcji Gaussa dla małych r stosuje się **bazy skonstruktowane**.

$$c(\vec{r}) = \sum_{n=1}^K c_n e^{-\gamma_n r^2}$$

gdzie $e^{-\gamma_n r^2}$ jest **funkcją prymitywną** a $c(\vec{r})$ jest K -członową **funkcją skonstruktowaną**.

Współczynniki kontrakcji c_n dobieramy tak aby $c(\vec{r})$ najlepiej przybliżało funkcje Slatera.

Przykład: skonstruktowane **bazy minimalne** (2s1p dla atomów Li - Ne):

STO-3G

STO-4G

STO-5G

Bazy podwójnego ζ - DZ, double zeta (4s2p dla atomów Li - Ne).

Bazy spolaryzowane DZP, TZP, etc. (4s2p1d, 6s3p1d, etc. dla atomów Li - Ne).

Przykład notacji:

Baza 4s2p1d (czyli DZP) powstała z kontrakcji 9 funkcji s, 5 funkcji p i 2 funkcji d

jest oznaczana przez (9s5p2d/4s2p1d) a jej sposób kontrakcji to [6111/41/2]

Kąt pomiędzy wiązaniami OH w cząsteczce wody

STO-4G	100°
DZ	113°
DZP	106°
TZ2P	106.3°
HF	106.4°
exptl	104.5°

Hierarchia baz gaussowskich (4)

Bazy minimalne

- STO-3G (6s3p/2s1p)
- STO-4G (8s4p/2s1p)
- STO-5G (10s5p/2s1p)

Bazy podwójnego ζ .

- DZ np. (9s5p/4s2p)

Bazy potrójnego ζ .

- TZ np. (11s7p/6s3p)

Bazy spolaryzowane

- DZP np. (9s5p2d/4s2p1d)
- TZP np. (11s7p/2d/6s3p1d)
- TZ2P np. (11s7p/3d/6s3p2d)

Bazy Pople'a ("Split-valence")

np. 6-31G czyli walencyjne DZ, (10s4p/3s2p) - wg. kontrakcji [631/31]

Bazy Dunninga ("korelacyjnie konsystentne")

Pople basis sets

- 3-21G
- 3-21G* - Polarized
- 3-21+G - Diffuse functions
- 3-21+G* - With polarization *and* diffuse functions
- 4-21G
- 4-31G
- 6-21G
- 6-31G
- 6-31G*
- 6-31+G*
- 6-31G(3df, 3pd)
- 6-311G
- 6-311G*
- 6-311+G*

The 6-31G* basis set (defined for the atoms H through Zn) is a valence double-zeta polarized basis set that adds to the 6-31G set six *d*-type Cartesian-Gaussian polarization functions on each of the atoms Li through Ca and ten *f*-type Cartesian Gaussian polarization functions on each of the atoms Sc through Zn.



IAQMS

WELCOME

NEWS

BUREAU

MEMBERS

HISTORY

STATUTES

AWARDS

CONGRESS

SURVEY

For
MEMBERS
ONLY

JOHN A. POPLE

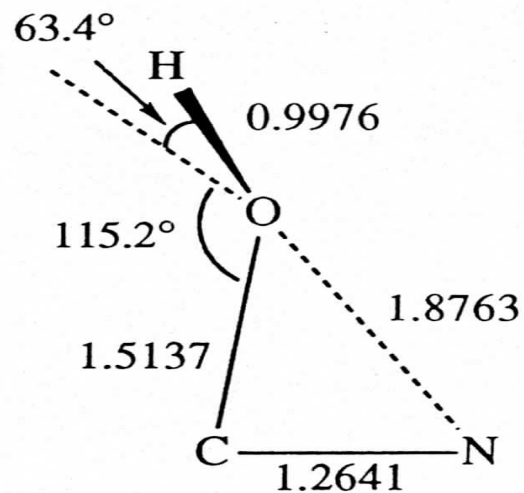
Born October 31, 1925 in England. Trustees Professor of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA.

Alexander von Humboldt Foundation, Senior US Scientist Award (1981). G. Willard Wheland Award, University of Chicago (1981). Evans Award, Ohio State University (1982). Oesper Award, University of Cincinnati (1984). Davy Medal, Royal Society, London (1988). Doctor of Science (honoris causa) University of Toronto, Canada (1990). ACS Award for Computers in Science, Atlanta, GA (1991). Max T. Rogers lecturer, Michigan State University, East Lansing, MI (1991). Wolf Prize in Chemistry (1992). Nobel Prize for Chemistry (1998).

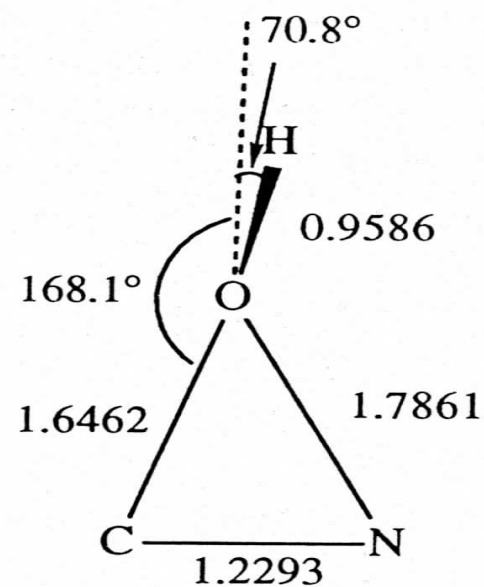


Author of:

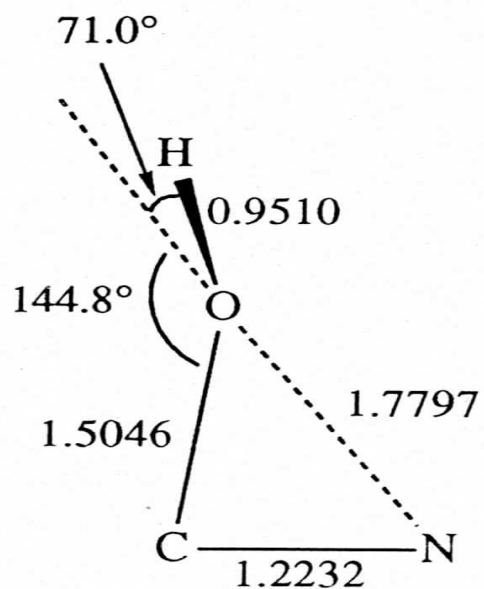
High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, J.A. Pople, W. G. Schneider, and H.J. Bernstein (McGraw-Hill, 1959). Approximate Molecular Orbital Theory, J.A. Pople and D.L. Beveridge (McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry, 1970). Ab Initio Molecular Orbital Theory, W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, and J.A. Pople, John Wiley and



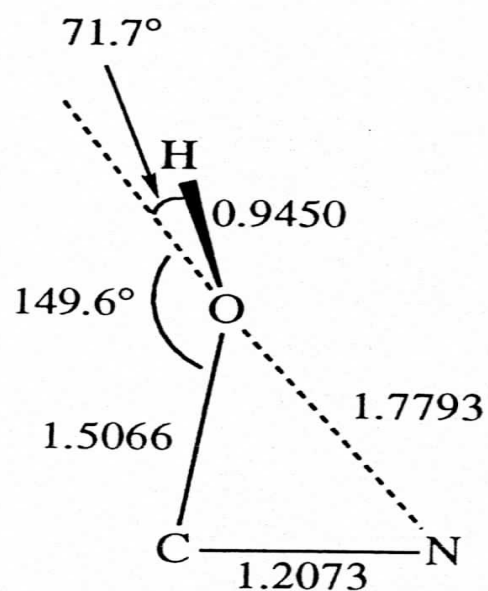
STO-3G



4-31G



DZP



TZ2Pf

Fig. 4. Self-consistent-field predictions of the transition state geometry for the $\text{HONC} \rightarrow \text{HOCN}$ unimolecular rearrangement. Bond distances are in Å. It is seen that in this case the transition state structure is strongly dependent on the basis set chosen.