

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold bond strength  
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,  
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,  
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,  
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,  
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

Багатоелектронні атоми

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Рівняння Хартрі-Фока

```
import sys, math
```

$$\hat{h}(1)\varphi_i(1) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j - \hat{K}_j] \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1),$$

$$\varphi_i \in \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N\}$$

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

Оператор кулонівської та обмінної взаємодії:

$$\hat{J}_j \varphi_i(1) = \int \frac{\varphi_j^*(2) \varphi_j(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_i(1),$$

$$\hat{K}_j \varphi_i(1) = \int \frac{\varphi_j^*(2) \varphi_i(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_j(1),$$

де $d\mathcal{V} = dV d\sigma = dx dy dz d\sigma$.

Рівняння Хартрі-Фока

Для Гелію

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
# threshold beyond which covalent radii are assumed to be bad cutoff
bond_thresh = 1.2

# covalent radii (in Angstroms)
# "Inorganic Chemistry" by Greenwood & Earnshaw, 1984
cov_radi = { 'H': 0.37, 'He': 0.30, 'Li': 1.47, 'Be': 0.95, 'B': 0.75, 'C': 0.71,
              'N': 0.71, 'O': 0.66, 'F': 0.64, 'Ne': 0.58, 'Na': 1.90, 'Mg': 1.73, 'Al': 1.43, 'Si': 1.11, 'P': 1.10, 'S': 1.04, 'Cl': 0.99, 'Ar': 0.98, 'K': 2.27, 'Ca': 1.97, 'Sc': 1.86, 'Ti': 1.78, 'V': 1.78, 'Cr': 1.73, 'Mn': 1.69, 'Fe': 1.61, 'Co': 1.64,
              'Ni': 1.55, 'Cu': 1.46, 'Zn': 1.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Br': 1.14, 'Kr': 1.08, 'Rb': 2.48, 'Sr': 2.11, 'Y': 2.03, 'Zr': 1.75, 'Nb': 1.78, 'Mo': 1.70, 'Tc': 1.70, 'Ru': 1.62, 'Rh': 1.62, 'Pd': 1.55, 'Ag': 1.55, 'Cd': 1.55, 'In': 1.47, 'Sn': 1.41, 'Sb': 1.41, 'Te': 1.38, 'I': 1.33, 'Xe': 1.30, 'Ba': 2.53, 'La': 2.37, 'Ce': 2.37, 'Pr': 2.37, 'Nd': 2.37, 'Pm': 2.37, 'Sm': 2.37, 'Eu': 2.37, 'Gd': 2.37, 'Tb': 2.37, 'Dy': 2.37, 'Ho': 2.37, 'Er': 2.37, 'Tm': 2.37, 'Yb': 2.37, 'Lu': 2.37, 'Hf': 1.58, 'Ta': 1.58, 'W': 1.58, 'Re': 1.58, 'Os': 1.58, 'Ir': 1.58, 'Pt': 1.58, 'Au': 1.58, 'Hg': 1.58, 'Tl': 1.58, 'Pb': 1.58, 'Bi': 1.58, 'Po': 1.58, 'At': 1.58, 'Rn': 1.58, 'Fr': 2.50, 'Ra': 2.50, 'Ac': 2.50, 'Th': 2.50, 'Pa': 2.50, 'U': 2.50, 'Np': 2.50, 'Pu': 2.50, 'Am': 2.50, 'Cm': 2.50, 'Bk': 2.50, 'Cf': 2.50, 'Es': 2.50, 'Fm': 2.50, 'Md': 2.50, 'No': 2.50, 'Lr': 2.50 }
```

$$\begin{aligned} \hat{h}(1)\varphi_1(1) + \left(\int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) + \\ + \left(\int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) = \varepsilon_1 \varphi_1(1), \\ \hline \hat{h}(1)\varphi_2(1) + \left(\int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) + \\ + \left(\int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) = \varepsilon_2 \varphi_2(1), \end{aligned}$$

Якщо оболонки замкнені (RHF), то $\varphi_1 = \phi\alpha$, $\varphi_2 = \phi\beta$, орбітальна енергія $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ то рівняння приймуть однаковий вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{h}(1)\phi(1) + \int \frac{\phi^*(2)\phi(2)}{r_{12}} dV_2 \phi(1) &= \varepsilon\phi(1), \\ \hat{h}(1)\phi(1) + \int \frac{\phi^*(2)\phi(2)}{r_{12}} dV_2 \phi(1) &= \varepsilon\phi(1). \end{aligned}$$

Немає сенсу розв'язувати двічі одне і те ж саме!

Рівняння Хартрі-Фока

Для Літію

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average
```

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic)
```

```
# "Inorganic Chem
```

```
cov_rads = {
```

```
'H': 1.37, 'He': 0.77, 'Li': 0.75, 'Be': 0.71, 'B': 0.71, 'C': 1.10, 'N': 1.03, 'O': 1.24, 'F': 0.30, 'Ne': 0.84, 'Na': 1.30, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.00, 'P': 0.75, 'S': 0.86, 'Cl': 0.79, 'Ar': 0.64, 'K': 0.55, 'Ca': 0.46, 'Sc': 0.42, 'Ti': 0.55, 'V': 0.46, 'Cr': 0.42, 'Mn': 0.42, 'Fe': 0.42, 'Co': 0.42, 'Ni': 0.42, 'Cu': 0.42, 'Zn': 0.42, 'Ga': 0.42, 'Ge': 0.42, 'As': 0.42, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03,
```

$$\hat{h}(1)\varphi_1(1) + \left(\int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) +$$

$$+ \left(\int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) +$$

$$+ \left(\int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) \right) = \varepsilon_1 \varphi_1(1),$$

$$\hat{h}(1)\varphi_2(1) + \left(\int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) +$$

$$+ \left(\int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) +$$

$$+ \left(\int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) \right) = \varepsilon_2 \varphi_2(1),$$

$$\hat{h}(1)\varphi_3(1) + \left(\int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) +$$

$$+ \left(\int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) +$$

$$+ \left(\int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) - \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) \right) = \varepsilon_3 \varphi_3(1).$$

Рівняння Хартрі-Фока

Для Літію

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which covalent radii are used to estimate bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent radii
```

```
# "Inorganic Chemistry" by Greenwood and Earnshaw, 1984
cov_radii = { 'H': 0.37, 'He': 0.30, 'Li': 1.28, 'Be': 0.35, 'B': 0.71, 'C': 0.76, 'N': 0.71, 'O': 0.66, 'F': 0.64, 'Ne': 0.38, 'Na': 1.66, 'Mg': 1.33, 'Al': 1.19, 'Si': 1.11, 'P': 1.10, 'S': 1.04, 'Cl': 0.99, 'Ar': 0.88, 'K': 2.27, 'Ca': 1.97, 'Sc': 1.86, 'Ti': 1.78, 'V': 1.73, 'Cr': 1.64, 'Mn': 1.61, 'Fe': 1.56, 'Co': 1.52, 'Ni': 1.51, 'Cu': 1.48, 'Zn': 1.43, 'Ga': 1.36, 'Ge': 1.22, 'As': 1.21, 'Se': 1.17, 'Br': 1.14, 'Kr': 1.10 }
```

$$\begin{aligned} & \hat{h}(1)\varphi_1(1) + \left(\int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) + \\ & + \left(\int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) \right) = \varepsilon_1 \varphi_1(1), \\ & \hat{h}(1)\varphi_2(1) + \left(\int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) + \\ & + \left(\int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) \right) = \varepsilon_2 \varphi_2(1), \\ & \hat{h}(1)\varphi_3(1) + \left(\int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) + \\ & + \left(\int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) = \varepsilon_3 \varphi_3(1). \end{aligned}$$

Рівняння Хартрі-Фока

Для Літію (ROHF)

```
imp  $\varphi_1 = \phi_0\alpha, \varphi_2 = \phi_0\beta, \varphi_3 = \phi_1\alpha$ 
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic)
```

```
# "Inorganic Chemistry" S. L. Friess, McGraw-Hill, 1962, pp. 1013-1014
```

```
cov_radii = {
```

```
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Se': 0.30,
```

```
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 0.92, 'Xe': 1.22, 'Rn': 1.22,
```

```
'Mg': 0.72, 'Al': 0.51, 'Si': 0.38, 'Ga': 0.62, 'In': 0.75,
```

```
'Ti': 0.86, 'V': 0.73, 'Cr': 0.63, 'Mn': 0.63, 'Fe': 0.64,
```

```
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ag': 1.22, 'Au': 1.22,
```

```
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00)
```

$$\hat{h}(1)\phi_0(1) + \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) +$$

$$+ \left(\int \frac{\phi_1^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) - \int \frac{\phi_1^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) \right) = \epsilon_0 \phi_0(1),$$

$$\frac{\hat{h}(1)\phi_0(1) + \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) + \int \frac{\phi_1^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) = \epsilon_0 \phi_0(1),$$

$$\hat{h}(1)\phi_1(1) + \left(\int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) - \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) \right) +$$

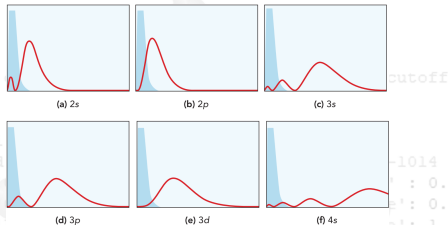
$$+ \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) = \epsilon_1 \phi_1(1).$$

$$\hat{h}(1)\phi_0(1) + \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) + \frac{1}{2} \left(\int \frac{\phi_1^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) - \int \frac{\phi_1^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) \right) = \epsilon_0 \phi_0(1),$$

$$\hat{h}(1)\phi_1(1) + \left(2 \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) - \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) \right) = \epsilon_1 \phi_1(1).$$

Багатоелектронні атоми

- У багатоелектронних атомах енергетичний стан електрона залежить не тільки від n , але і від l .



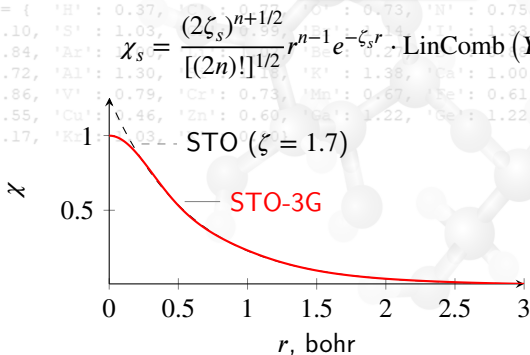
Радіальна густина $r^2 R_{n,l}^2(r)$

- $2s$ орбіталь проникає до ядра сильніше, ніж $2p$ орбіталь.
- Орбіталі з $n = 3$ проникають через внутрішні для них оболонки з $n = 1, 2$
- Чим більше l , тим при тому ж n орбіталь менше проникає до ядра, тим ефективніше, електрони, що розташовані на ній екрануються від ядра іншими електронами.
- Чим більше екранується електрон від ядра, тим вище буде його енергія.

Багатоелектронні атоми

1. У багатоелектронних атомах енергетичний стан електрона залежить не тільки від n , але і від l .
2. Внутрішні електронні шари послаблюють притягування електрона до ядра — екранують зовнішній електрон від ядерного заряду:

$$\zeta = Z - \sigma$$



Способи розрахунку ефективного заряду ζ

Правила Слейтера

Атоми поділяють на групи

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) ...

1. Група електронів, розташована праворуч від розглянутої, вкладу в σ не дає;
2. Кожен електрон в даній групі (крім розглянутого) дає внесок, рівний 0,35; виняток становлять 1s-електрони, які дають внесок, рівний 0,30;
3. Для [s, p]-групи, кожен електрон підоболонки ($n - 1$) дає внесок, рівний 0,85, а електрони з підоболонок ($n - 2$), ($n - 3$) і т. д. - рівний 1,00;
4. Для [d]- або [f]-груп кожен електрон з подоболонок ($n - 1$), ($n - 2$) і т. д. дає внесок, рівний 1,00.

Способи розрахунку ефективного заряду ζ

Правила Слейтера

Атоми поділяють на групи

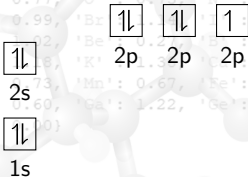
```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold before a change of covalent radius to determine bond character
bond_thresh = 1.2
```

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) ...

```
# covalent (or ionic) radii (in Å) from "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = {
```

```
'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.98, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.33, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.50, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```



Ефективний заряд для 2p-електрона $\zeta = 9 - 6 \cdot 0.35 - 2 \cdot 0.85 = 5.2$

Ефективний заряд

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average
```

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii
```

```
# "Inorganic Chemistry"
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37,
```

```
'P' : 1.10, 'S' : 1.05,
```

```
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00,
```

```
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30,
```

```
'Ti': 0.86, 'V' : 0.71,
```

```
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.44,
```

```
'Se': 1.17, 'Kr': 1.00,
```

H	He
1	2
1s 1.000	1.698
Li Be	B C N O F Ne
3 4	5 6 7 8 9 10
1s 2.691 3.685	4.680 5.673 6.605 7.658 8.650 9.642
2s 1.279 1.912	2.676 3.217 3.847 4.492 5.126 5.758
2p	2.421 3.136 3.834 4.453 5.100 5.758
Na Mg	Al Si P S Cl Ar
11 12	13 14 15 16 17 18
1s 10.620 11.009	12.091 13.076 14.058 15.041 16.024 17.008
2s 6.571 7.392	8.214 9.020 9.825 10.629 11.430 12.230
2p 6.902 7.826	8.963 9.945 10.901 11.977 12.993 14.008
2s 2.507 3.308	4.117 4.903 5.642 6.367 7.088 7.797
3p	4.086 4.285 4.686 5.482 6.116 6.764
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr	
19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36	
1s 18.490 19.473 20.457 21.441 22.426 23.414 24.396 25.381 26.367 27.353 28.339 29.325 30.309 31.294 32.278 33.262 34.247 35.232	
2s 13.008 13.776 14.574 15.377 16.181 16.984 17.794 18.599 19.405 20.213 21.020 21.828 22.639 23.445 24.254 25.063 25.873 26.684	
2p 15.027 16.041 17.055 18.065 19.073 20.075 21.084 22.089 23.092 24.095 25.097 26.098 27.091 28.082 29.074 30.065 31.056 32.046	
3s 8.880 9.602 10.340 11.033 11.709 12.368 13.018 13.676 14.322 14.961 15.594 16.219 16.996 17.780 18.596 19.403 20.219 21.033	
3p 7.726 8.658 9.406 10.104 10.785 11.466 12.109 12.778 13.438 14.085 14.731 15.369 16.204 17.014 17.850 18.705 19.571 20.434	
4s 3.495 4.398 4.632 4.817 4.981 5.133 5.283 5.434 5.578 5.711 5.842 5.965 7.087 8.044 8.944 9.758 10.583 11.316	
4p	7.120 8.141 8.983 9.767 10.528 11.180 11.855 12.530 13.201 13.878 15.093 16.251 17.378 18.477 19.659 20.826
4d	6.222 6.780 7.449 8.287 9.028 9.338
Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe	
37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54	
1s 30.208 37.191 38.170 39.159 40.142 41.126 42.109 43.092 44.076 45.059 46.042 47.026 48.010 49.992 49.974 50.957 51.939 52.922	
2s 27.157 27.902 28.622 29.374 30.125 30.877 31.628 32.380 33.155 33.883 34.634 35.386 36.124 36.859 37.595 38.331 39.067 39.803	
3s 33.039 34.030 35.003 35.993 36.962 37.972 38.941 39.951 40.940 41.930 42.919 43.909 44.898 45.885 46.873 47.860 48.847 49.835	
3p 21.843 22.004 23.552 24.302 25.172 25.962 26.792 27.601 28.439 29.221 30.031 30.841 31.651 32.420 33.209 33.998 34.787 35.570	
4s 21.303 22.168 23.093 23.840 24.616 25.474 26.384 27.221 28.154 29.020 29.809 30.692 31.621 32.353 33.184 34.009 34.841 35.668	
4p 12.388 13.444 14.264 14.902 15.283 16.096 17.198 17.656 18.582 18.986 19.865 20.889 21.761 22.658 23.544 24.408 25.297 26.173	
5s 21.679 22.726 23.597 24.567 25.567 26.247 27.228 28.353 29.369 30.405 31.451 32.540 33.607 34.678 35.742 36.800 37.838 38.901 39.947	
5p 10.881 11.932 12.740 13.400 14.084 14.977 15.611 16.435 17.140 17.723 18.562 19.411 20.369 21.265 22.181 23.122 24.030 24.967	
5d 4.385 6.071 6.286 6.446 6.521 6.106 7.227 6.485 6.640 (empty) 6.796 8.192 9.512 10.629 11.617 12.538 13.404 14.218	
5f	15.958 13.072 11.238 11.392 12.882 12.813 13.442 13.618 14.763 15.877 16.942 17.970 18.974 19.960 20.934 21.893
5p	8.470 9.102 9.995 10.809 11.612 12.425

```
cutoff
```

```
3-1014
```

```
'F' : 0.71,
```

```
'He': 0.30,
```

```
'Na': 1.02,
```

```
'Sc': 0.75,
```

```
'Ca': 0.64,
```

```
'As': 1.22,
```

Рис.: Скріншот

https://en.wikipedia.org/wiki/Effective_nuclear_charge

Ефективний заряд

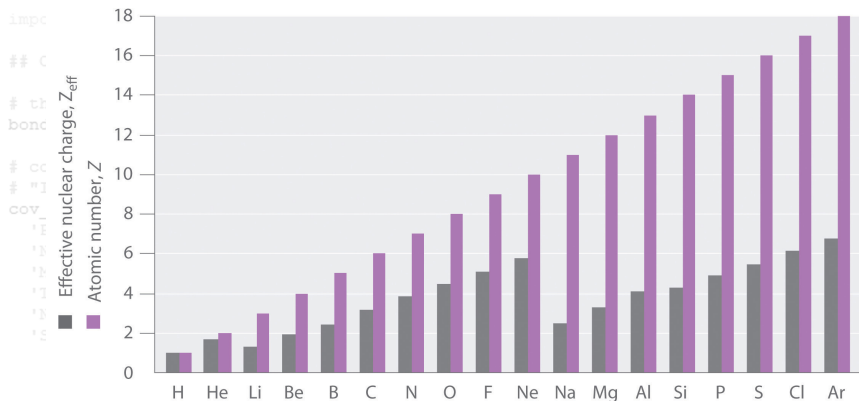


Рис.: Ефективний заряд зовнішніх електронів елементів періодичної таблиці

Дані з сайту <https://chem.libretexts.org/>

Поляризація остова та n^*

Зовнішній електрон діє на остов, поляризуючи його. Поляризація проявляється в відштовхуванні зовнішнім електроном електронів остову, причому чим ближче розташовані електрони тим сильніше вони відштовхуються, тому центральна симетрія порушується і під дією зовнішнього електрона в ядрі наводиться диполь, позитивним кінцем спрямований до електрону. Додаткова взаємодія між електроном і наведеним диполем носить характер притягування і знижує енергію. Це зниження можна врахувати, поправкою до головного квантового числа

$$n^* = n + a,$$

де n^* — ефективне квантове число, a — негативна добавка, яка виникає внаслідок поляризації остова.

Поляризованість пропорційна радіусу остова

$$\alpha = a_0^3$$

По Слейтеру, n^* визначається згідно наступної таблиці:

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1.0	2.0	3.0	3.7	4.0	4.2

Принципи заповнення атомних орбіталей

1. Принцип Паулі

Два і більше електрона не можуть одночасно перебувати в одному і тому ж квантовому стані.

```
import sys, math
##
# threshold beyond average of coval
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atom
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Hov
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.7
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.9
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.0
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.1
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.7
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.6
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```



1s

Correct



1s

Incorrect

e bond cutoff

```
from
gs 1013-1014
.75, 'F' : 0.71,
.33, 'He' : 0.30,
.88, 'Na' : 1.02,
.00, 'Sc' : 0.75,
.61, 'Ca' : 0.64,
.22, 'As' : 1.22,
```

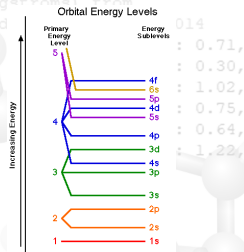
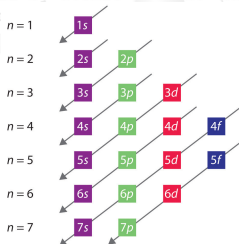
Принципи заповнення атомних орбіталей

1. Принцип Паулі

2. Правило Маделунга-Клечковського

Заповнення електронами орбіталей відбувається в порядку зростання суми головного та орбітального квантових чисел $n + l$. При однаковій сумі заповнюється орбіталь з меншим значенням n .

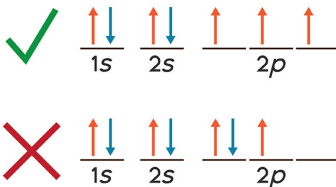
```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3:
cov_radii = { 'H' : 0.37,
'P' : 1.10, 'S' : 1.03,
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00,
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30,
'Ti': 0.86, 'V' : 0.79,
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46,
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03,
```



Принципи заповнення атомних орбіталей

1. Принцип Паулі
2. Правило Маделунга-Клечковського
3. Правило Хунда

Атомні орбіталі, які належать до одного підрівня, заповнюються спочатку електронами з однаковим спіновим числом, а потім електронами з протилежним спіновим числом.



Принципи заповнення атомних орбіталей

1. Принцип Паулі

Два і більше електрона не можуть одночасно перебувати в одному і тому ж квантовому стані.

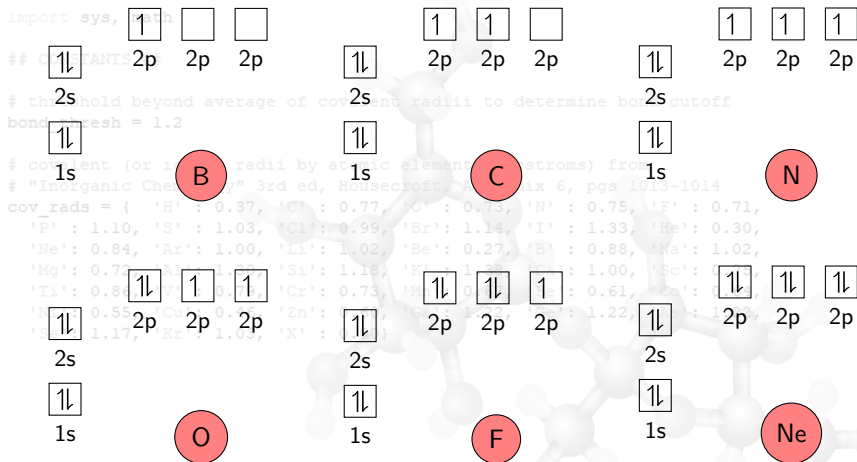
2. Правило Маделунга-Клечковського

Заповнення електронами орбіталей відбувається в порядку зростання суми головного та орбітального квантових чисел $n + l$. При однаковій сумі заповнюються орбіталі з меншим значенням n .

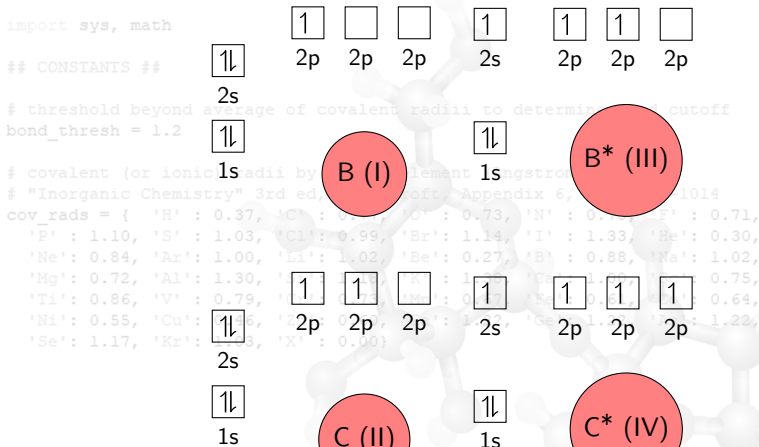
3. Правило Хунда

Атомні орбіталі, які належать до одного підрівня, заповнюються спочатку електронами з однаковим спіновим числом, а потім електронами з протилежним спіновим числом.

Електронні структури деяких атомів 2-го періоду



Електронні структури sp-гібридизованих атомів



Розрахунки електронної густини методом Хартрі

Методом самоузгодженого поля можна розрахувати розподіл густини заряду в атомі.

```
import sys, math
```

```
## C
## th
## bonc
## cc
## cov
## f
## f
## f
## f
```

FIGURE 11.1 Radial distribution function in Ar as a function of r . The broken line is the result of a Hartree–Fock calculation. The solid line is the result of electron-diffraction data. [Reprinted figure with permission from L.S. Bartell and L. O. Brockway, Physical Review Series II, Vol 90, 833, 1953. Copyright 1953 by the American Physical Society.]

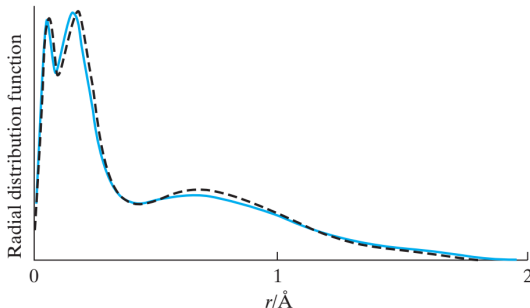


Рис.: з книги «Quantum Chemistry» Ira N. Levine, 7ed., Pearson

Розрахунки електронної густини методом Хартрі

Методом самоузгодженого поля можна розрахувати розподіл густини заряду в атомі.

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average  
bond_thresh = 1.2
```

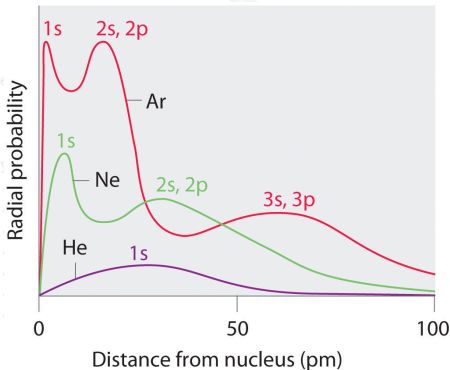
```
# covalent (or ionic)  
# "Inorganic Chemistry"
```

```
cov_rads = { 'H' : 0.35,  
'P' : 1.10, 'S' : 1.05,  
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00,  
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.00,  
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.75,  
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.75,  
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.00
```

```
utoff
```

```
1014
```

```
: 0.71,  
' : 0.30,  
' : 1.02,  
' : 0.75,  
' : 0.64,  
' : 1.22,
```



На графіках радіальної густини можна розрізнити *K*-, *L*- і *M*-оболонки інертних газів.

Середні радіуси елементів та іонів

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Середній радіус одноелектронної орбіталі:

```
b = 1.2
```

```
# covalent radii (Angstroms) from "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 3, Table 10.1
```

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 3, Table 10.1
```

```
cov_rads = {'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 0.152, 'Be': 0.112, 'B': 0.085, 'C': 0.077, 'N': 0.070, 'O': 0.073, 'F': 0.072, 'Ne': 0.070
```

```
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Ar': 0.98, 'K': 0.227, 'Ca': 0.197, 'Ga': 0.135, 'Ge': 0.123, 'As': 0.120, 'Se': 0.117, 'Br': 0.114, 'Kr': 0.112
```

```
'Mg': 0.146, 'Al': 0.143, 'Si': 0.118, 'P': 0.110, 'S': 0.103, 'Cl': 0.099, 'Ar': 0.098, 'Rb': 0.248, 'Sr': 0.215, 'In': 0.166, 'Sn': 0.140, 'Sb': 0.141, 'Te': 0.143, 'I': 0.133, 'Xe': 0.131
```

```
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.60, 'Fe': 0.63, 'Co': 0.61, 'Ni': 0.59, 'Cu': 0.57, 'Zn': 0.55, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.20, 'As': 1.18, 'Se': 1.16, 'Br': 1.14, 'Kr': 1.12
```

```
'Pb': 1.27, 'Bi': 1.25, 'Po': 1.23, 'At': 1.21, 'Rn': 1.19
```

```
'S': 1.17, 'Se': 1.16, 'Te': 1.14, 'Po': 1.23, 'As': 1.18, 'Sb': 1.16, 'Bi': 1.25, 'At': 1.21, 'Rn': 1.19
```

```
'I': 1.14, 'Xe': 1.12, 'Cs': 2.65, 'Ba': 2.22, 'Tl': 1.71, 'Pb': 1.75, 'Bi': 1.55, 'Po': 1.64, 'At': 1.42, 'Rn': 1.40
```

```
'Fr': 2.70, 'Ra': 2.28, 'Ac': 1.80, 'Th': 1.85, 'Pa': 1.80, 'U': 1.75, 'Np': 1.70, 'Pu': 1.65, 'Am': 1.60, 'Cm': 1.55, 'Bk': 1.50, 'Cf': 1.45, 'Es': 1.40, 'Fm': 1.35, 'Md': 1.30, 'No': 1.25, 'Lr': 1.20
```

```
'La': 1.87, 'Ce': 1.85, 'Pr': 1.83, 'Nd': 1.81, 'Pm': 1.79, 'Sm': 1.77, 'Eu': 1.75, 'Gd': 1.73, 'Tb': 1.71, 'Dy': 1.69, 'Ho': 1.67, 'Er': 1.65, 'Tm': 1.63, 'Yb': 1.61, 'Lu': 1.59
```

```
'Sc': 1.62, 'Y': 1.60, 'Zr': 1.58, 'Nb': 1.56, 'Mo': 1.54, 'Tc': 1.52, 'Ru': 1.50, 'Rh': 1.48, 'Pd': 1.46, 'Ag': 1.44, 'Cd': 1.42, 'In': 1.40, 'Sn': 1.38, 'Sb': 1.36, 'Te': 1.34, 'I': 1.32, 'Xe': 1.30
```

```
'Hf': 1.57, 'Ta': 1.55, 'W': 1.53, 'Re': 1.51, 'Os': 1.49, 'Ir': 1.47, 'Pt': 1.45, 'Au': 1.43, 'Hg': 1.41, 'Tl': 1.39, 'Pb': 1.37, 'Bi': 1.35, 'Po': 1.33, 'At': 1.31, 'Rn': 1.29
```

```
'Zn': 1.40, 'Ga': 1.38, 'Ge': 1.36, 'As': 1.34, 'Se': 1.32, 'Br': 1.30, 'Kr': 1.28, 'Rb': 2.48, 'Sr': 2.15, 'Y': 1.60, 'Zr': 1.58, 'Nb': 1.56, 'Mo': 1.54, 'Tc': 1.52, 'Ru': 1.50, 'Rh': 1.48, 'Pd': 1.46, 'Ag': 1.44, 'Cd': 1.42, 'In': 1.40, 'Sn': 1.38, 'Sb': 1.36, 'Te': 1.34, 'I': 1.32, 'Xe': 1.30
```

```
'Ba': 2.22, 'La': 1.87, 'Ce': 1.85, 'Pr': 1.83, 'Nd': 1.81, 'Pm': 1.79, 'Sm': 1.77, 'Eu': 1.75, 'Gd': 1.73, 'Tb': 1.71, 'Dy': 1.69, 'Ho': 1.67, 'Er': 1.65, 'Tm': 1.63, 'Yb': 1.61, 'Lu': 1.59
```

```
'Cs': 2.65, 'Ba': 2.22, 'Tl': 1.71, 'Pb': 1.75, 'Bi': 1.55, 'Po': 1.64, 'At': 1.42, 'Rn': 1.40
```

```
'Fr': 2.70, 'Ra': 2.28, 'Ac': 1.80, 'Th': 1.85, 'Pa': 1.80, 'U': 1.75, 'Np': 1.70, 'Pu': 1.65, 'Am': 1.60, 'Cm': 1.55, 'Bk': 1.50, 'Cf': 1.45, 'Es': 1.40, 'Fm': 1.35, 'Md': 1.30, 'No': 1.25, 'Lr': 1.20
```

```
'La': 1.87, 'Ce': 1.85, 'Pr': 1.83, 'Nd': 1.81, 'Pm': 1.79, 'Sm': 1.77, 'Eu': 1.75, 'Gd': 1.73, 'Tb': 1.71, 'Dy': 1.69, 'Ho': 1.67, 'Er': 1.65, 'Tm': 1.63, 'Yb': 1.61, 'Lu': 1.59
```

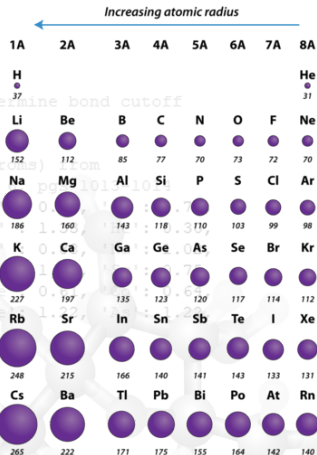
```
'Sc': 1.62, 'Y': 1.60, 'Zr': 1.58, 'Nb': 1.56, 'Mo': 1.54, 'Tc': 1.52, 'Ru': 1.50, 'Rh': 1.48, 'Pd': 1.46, 'Ag': 1.44, 'Cd': 1.42, 'In': 1.40, 'Sn': 1.38, 'Sb': 1.36, 'Te': 1.34, 'I': 1.32, 'Xe': 1.30
```

```
'Hf': 1.57, 'Ta': 1.55, 'W': 1.53, 'Re': 1.51, 'Os': 1.49, 'Ir': 1.47, 'Pt': 1.45, 'Au': 1.43, 'Hg': 1.41, 'Tl': 1.39, 'Pb': 1.37, 'Bi': 1.35, 'Po': 1.33, 'At': 1.31, 'Rn': 1.29
```

```
'Zn': 1.40, 'Ga': 1.38, 'Ge': 1.36, 'As': 1.34, 'Se': 1.32, 'Br': 1.30, 'Kr': 1.28, 'Rb': 2.48, 'Sr': 2.15, 'Y': 1.60, 'Zr': 1.58, 'Nb': 1.56, 'Mo': 1.54, 'Tc': 1.52, 'Ru': 1.50, 'Rh': 1.48, 'Pd': 1.46, 'Ag': 1.44, 'Cd': 1.42, 'In': 1.40, 'Sn': 1.38, 'Sb': 1.36, 'Te': 1.34, 'I': 1.32, 'Xe': 1.30
```

```
'Ba': 2.22, 'La': 1.87, 'Ce': 1.85, 'Pr': 1.83, 'Nd': 1.81, 'Pm': 1.79, 'Sm': 1.77, 'Eu': 1.75, 'Gd': 1.73, 'Tb': 1.71, 'Dy': 1.69, 'Ho': 1.67, 'Er': 1.65, 'Tm': 1.63, 'Yb': 1.61, 'Lu': 1.59
```

```
'Cs': 2.65, 'Ba': 2.22, 'Tl': 1.71, 'Pb': 1.75, 'Bi': 1.55, 'Po': 1.64, 'At': 1.42, 'Rn': 1.40
```

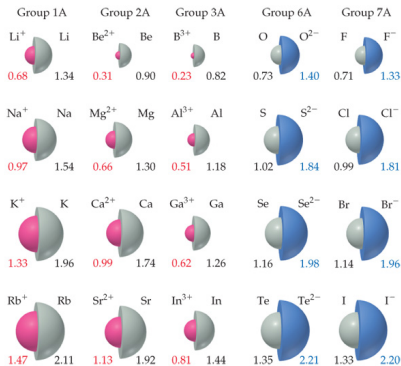
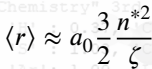


Середні радіуси елементів.

Дані з сайту <http://www.basicknowledge101.com>

com

com



Закон Мозлі

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Параметри ζ і n^* були підібрані таким чином, щоб результати оцінок розумно узгоджувалися з експериментальними даними по рентгенівським спектрами атомів (закон Мозлі):

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
               'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'He' : 0.30,
               'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'K' : 2.27, 'Ca' : 1.98, 'Na' : 1.02,
               'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'Kr' : 1.38, 'Sc' : 0.75,
               'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
               'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.45, 'Zn' : 0.69, 'Cd' : 1.22, 'Ag' : 1.22,
               'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

$$\nu = \frac{Ry}{2\pi\hbar} \left(\frac{(Z - \sigma_n)^2}{n^2} - \frac{(Z - \sigma_m)^2}{m^2} \right)$$

Такі розрахунки були виконані практично для всіх елементів.

Визначення енергії електрона в атомі

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\zeta = \frac{\zeta}{n^*}$$

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Енергія електрона  $\Rightarrow$  як енергія воднеподібного атому: 014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'P' : 1.38, 'S' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 0.99, 'Rn' : 0.99 }
```

$$\epsilon = -\frac{1}{2} \left(\frac{\zeta}{n^*} \right)^2 = -\frac{1}{2} \zeta^2$$

Енергія іонізації

Енергія іонізації — енергія, необхідна для видалення валентного електрона від вільного атома в його нижчому енергетичному (основному) стані на нескінченність.

```
## CONST
```

```
# thresh
```

```
bond_thr
```

```
# covale
```

```
# "Inorg
```

```
cov_rad
```

```
'P' :
```

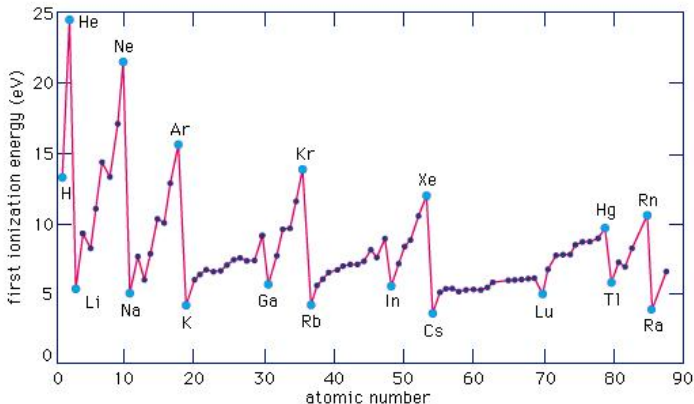
```
'Ne' :
```

```
'Mg' :
```

```
'Ti' :
```

```
'Ni' :
```

```
'Se' :
```



© 2007 Encyclopædia Britannica, Inc.

Рис.: Енергія іонізації

Спорідненість до електрона

Спорідненість до електрона — енергія, необхідна для того, щоб забрати електрон у однократно від'ємно зарядженого іона.

Така ж енергія виділяється при захопленні електрона нейтральним атомом чи молекулою.

threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff

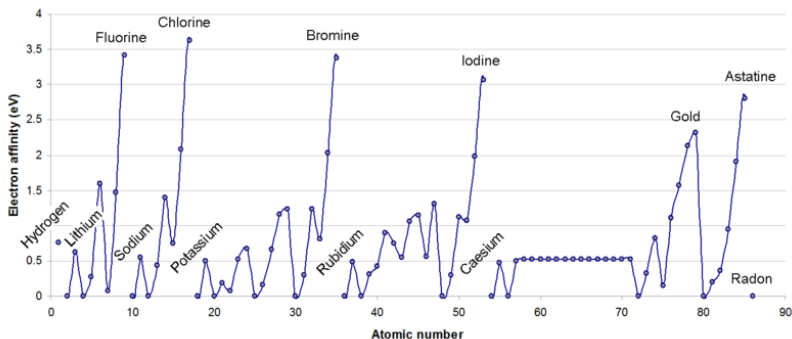
imp

CONSTANTS

bond

CO

"I
COV
_I
'E
'N
'M
'T
'N
'S



Зміна характеристик елементів

