

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

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

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., by J. S. Parker, p. 1013-1014
cov_rads = { '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, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.75, 'Mn': 0.75, '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}
```

Атом гелію

Не

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

He

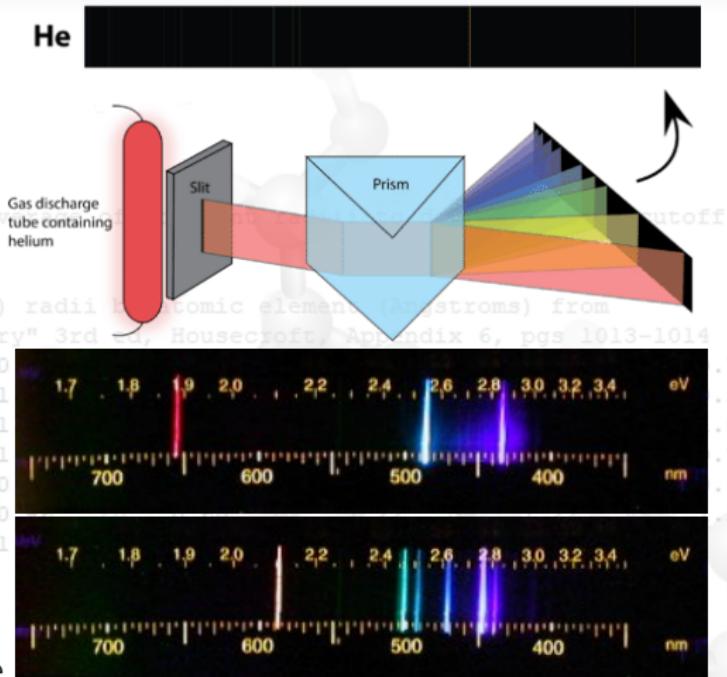
```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond atom radius  
bond_thresh = 1.2
```

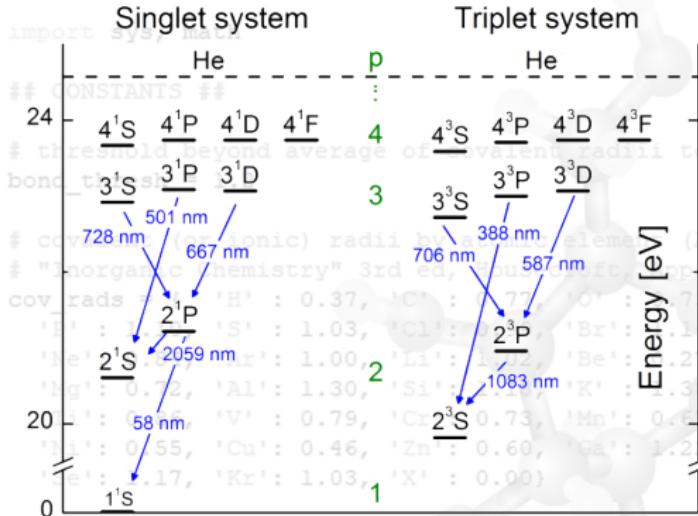
```
# covalent (or ionic) radii for atomic elements (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry", 3rd Ed., Housecroft & Sharpen, Appendix 6, pages 1013-1014
```

```
cov_rads = { 'H' : 0  
    'P' : 1.10, 'S' : 1  
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1  
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1  
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0  
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0  
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1 }
```



Atomic Spectra Database

Енергетичні рівні атома Не



В спектрі газоподібного гелію є трикратно вироджені рівні — **триплет**, та невироджені — **синглет**. Атоми, які утворюють спектроскопічний триплет називаються **ортогелієм**, а синглет — **парагелієм**. Між цими станами **майже неможливі** квантові переходи.

Інтеркомбінаційні квантові переходи в атомних системах — квантові переходи між станами системи, що супроводжуються зміною її повного спіну, тобто переходи між рівнями енергії з різною мультиплетністю. Відбуваються, наприклад, за рахунок спін-орбітальної (тобто, магнітної) взаємодії. Як правило, такі переходи відбуваються без випромінювання.

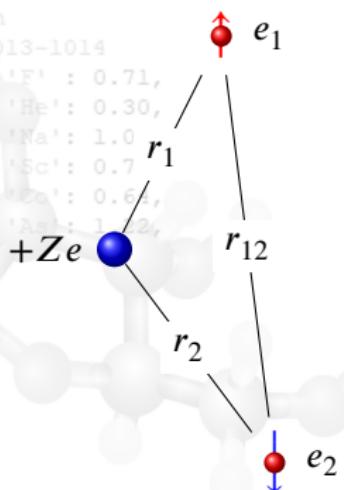
Стаціонарне рівняння Шредінгера атома Не

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
```

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

```
# cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
# cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { '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' : 1.0,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.07, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.7,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.6,
    'Ni' : 0.55, 'Zn' : 0.65, 'Cu' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 0.00} # Kr has no radius
 $\hat{H} = \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{12}}.$ 
 $\Phi = \Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2)$ 
 $\vec{\xi}_1 = (\vec{r}_1, \sigma_1), \quad \vec{\xi}_2 = (\vec{r}_2, \sigma_2).$ 
```

$\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ та $\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ — просторові координати електрона, σ_1 та σ_2 — спінові координати.



Теорія збурень

Основна ідея теорії збурень — всі взаємодії в системі можна умовно розділити на «основні» і «збурення», — гамільтоніан системи можна представити у вигляді:

```
## CONSTANTS ##
```

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

де \hat{H}^0 — «незбурений» гамільтоніан:

```
# coefficient for ionization energy atomic radius (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.73, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 1.03, 'N' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 0.73, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.79, 'V' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
    'Ni' : 0.71, 'Cu' : 0.97, 'Zn' : 1.22, 'As' : 1.22,
```

Функції $\{\phi_n^{(0)}\}$ — обріталі.

Доданок \hat{V} в припущені «малості» — «збурення».

Перше наближення теорії збурень:

$$E_n = E_n^{(0)} + \left\langle \phi_n^{(0)} \left| \hat{V} \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle, \quad \phi_n = \phi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\left\langle \phi_n^{(0)} \left| \hat{V} \right| \phi_m^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \phi_m^{(0)}.$$

Теорія збурень

Атом гелію

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

$$\hat{H} = \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \right)}_{\hat{h}_1} +$$

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

$$+ \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \right)}_{\hat{h}_2} + \frac{e^2}{r_{12}} =$$

covalent (or ionic) radii by atomic element (angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed. Houk, 2002, p. 600. Loggs 1013-1014

cov_rads = { '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': 1.4, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.04, 'Be': 0.71, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Nb': 0.67, 'Ta': 0.61, 'Co': 0.64,
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.67, 'Ge': 0.22, 'As': 1.22,
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.0 }

Незбурений гамільтоніан збурення?

$$= \hat{H}^0 + \hat{V}_{12}$$

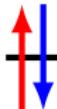
Для основної задачі з гамільтоніаном:

$$\hat{H}^0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2.$$

Теорія збурень

Парагелій

Для парагелію $\gamma = \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$



$n_{1,2} = (1s) :$

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which  $\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (1s)_1(1s)_2$ ,  $r(1s) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{4\pi}} e^{-Zr_{\text{cutoff}}}$ 
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "NIST Standard Reference Database 77": "O": 0.77, "C": 0.73, "N": 0.75, "F": 0.71,
# "P": 1.10, "S": 1.03, "Cl": 0.99, "Ar": 1.14, "I": 1.33, "He": 0.30,
# "Ne": 0.84, "Li": 1.02, "B": 0.88, "Na": 1.02,
# "Mg": 0.72, "Al": 1.30, "Si": 1.18, "K": 1.38, "Ca": 1.00, "Sc": 0.75,
# "Ni": 0.55, "Cu": 0.46, "Zn": 0.60, "Ge": 1.22, "As": 1.22,
# "Se": 1.17, "Kr": 1.03, "X": 0.001
```

$$E^0 = -Z^2.$$

Перша поправка до енергії в теорії збурень:

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle \equiv J = \frac{Z^6}{\pi^2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{1}{r_{12}} e^{-2Z(r_1+r_2)} dV_1 dV_2 = +\frac{5}{8} Z.$$

J — кулонівський інтеграл. Енергія атома He :

$$E = E^{(0)} + J = -Z^2 + \frac{5}{8} Z.$$

Теорія збурень

Парагелій

```

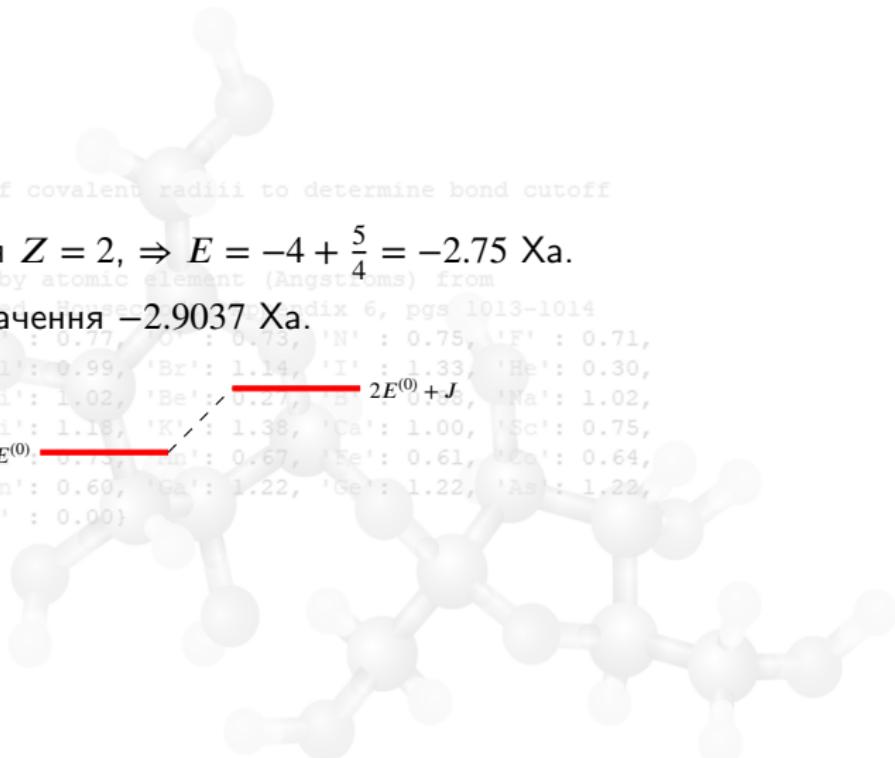
import sys, math

## CONSTANTS ##

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

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Organic Chemistry", 3rd ed., Houk, pp 1013-1014
cov_rads = { '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': 0.73, '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, '2E(0)' : 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}

```



Теорія збурень

Ортогелій

$$\begin{array}{c} n_2 = (2s) \\ \vdash \qquad \qquad \qquad \vdash \\ n_1 = (1s) \end{array}$$

Для ортогелію $\gamma = \alpha(1)\alpha(2)$

CONSTANTS

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

$$\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[(1s)_1(2s)_2 - (2s)_1(1s)_2],$$

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

```
cov_rads = { 'H': 0.37, 'He': 0.77, 'O': 0.73, 'F': 0.75, 'N': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 1.14, 'Ar': 1.33, 'Br': 1.38, 'I': 1.40,
    'Ne': 0.84, 'Kr': 1.22, 'Rb': 1.27, 'Cs': 1.38, 'Ba': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.30, 'Ca': 1.20, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

Перша поправка до енергії в теорії збурень:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle = \\ &= \langle (1s)_1(2s)_2 | \hat{V} | (1s)_1(2s)_2 \rangle - \langle (1s)_1(2s)_2 | \hat{V} | (2s)_1(1s)_2 \rangle = J - K. \end{aligned}$$

J — кулонівський інтеграл, K — обмінний інтеграл.

$$J = 0.41953, \quad K = 0.04387$$

Теорія збурень

Ортогелій

```

import sys, math

## CONSTANTS ##

# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_cutoff = 1.5

# Для ортогелію  $E = -2 - \frac{1}{2} + J - K \approx -2.12434$  Xa.
# Експериментальне значення  $-2.18$  Xa.
# cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.71, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
#   '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, 'K': 1.18, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Ca': 0.64,
#   'Ni': 0.55, 'Cu': 0.49, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
#   'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
# "Tolocan V. Evaluation of the Coulomb and exchange integrals for higher excited states of helium atom,
# taking into account the interaction between magnetic moments of the electrons. 2013.
# E1 + E2 + J - K
# Sc: 0.75,
```

$E_1 + E_2 + J - K$

Варіаційний метод

Енергію системи в стані Φ можна розрахувати як:

$$\text{import sys, math}$$

$$E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\xi, \quad \int \Phi^* \Phi d\xi = 1.$$

CONSTANTS

Застосуємо варіаційний принцип $\delta E = 0$

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

$$\# covalent (or ionic) radius by Pauling, J. Am. Chem. Soc., 1935
"Inorganic Chemistry" 3rd ed., Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014$$

$$\text{cov_rads} = \{ \text{'H'} : 0.37, \text{'C'} : 0.77, \text{'O'} : 0.73, \text{'N'} : 0.75, \text{'F'} : 0.71,$$

'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, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
'Ti': 0.86, 'V': 0.78, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Ti': 0.61, 'V': 0.64,

$$\text{'Ni': 0.50, 'Cu': 0.16, 'Zn': 0.60, 'Fe': 0.72, 'Co': 0.64, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00} \\ \delta \left(-\lambda \int \Phi^* \Phi d\xi - 1 \right) = -\lambda \int \delta \Phi^* \Phi d\xi - \lambda \int \Phi^* \delta \Phi d\xi = 0$$

$$\int \delta \Phi^* (\hat{H} - \lambda) \Phi d\xi + \int \delta \Phi (\hat{H} - \lambda)^\dagger \Phi^* d\xi = 0 \rightarrow \hat{H} \Phi = \lambda \Phi, \lambda = E$$

Якщо ми знаємо точну функцію $\Phi \rightarrow$ отримуємо рівняння Шредінгера.

Зазвичай ми не знаємо точну функцію!

Варіаційний метод

Припустимо, що довільна функція $\tilde{\Phi} = \sum_m C_m \Phi_m$ є розв'язком,

$(\sum_m |C_m|^2 = 1)$, $\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1$, розкладена в ряд по точним (але невідомим) власним функціям гамільтоніана \hat{H} :

$$E[\tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_m |C_m|^2 E_m.$$

covalent (or ionic) radii from "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014

cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,

'Ne': 0.8, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,

'Mg': 0.9, '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': 0.44, 'Zn': 0.60, 'Ga': 0.66, 'Ge': 0.62, 'As': 1.22,

'Se': 1.17, 'Kr': 1.00, 'Xe': 0.90, 'Rb': 1.22, 'Cs': 1.22, 'Fr': 1.22 }

Нехай E_0 найменше значення енергії основного стану гамільтоніана \hat{H} , тоді

$$E[\tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_m |C_m|^2 E_m \geq \sum_m |C_m|^2 E_0 = E_0.$$

Енергія обчислена з довільною функцією $\tilde{\Phi}$ буде оцінкою зверху для точного значення енергії основного стану

Варіаційний метод

Реалізація методу

```
import sys, math
```

Варіаційний метод полягає в тому, щоб використати для розв'язку якусь пробну функцію змінних системи $\Phi(\lambda_i)$, що залежить від декількох параметрів λ_i , яка задовільняє умові нормування, тоді:

```
# bond_thresh = 1.2

# covalent (or ionic) radii by E[Φ] = E[Φ(λ1, λ2, ...)], from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'O': 0.77, 'Cl': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    '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, 'K': 1.18, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 0.62, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

Система цих рівнянь визначає параметри $\lambda_{i_{\min}}$, для яких

$$E_{\min}[\tilde{\Phi}(\lambda_{1_{\min}}, \lambda_{2_{\min}}, \dots)] \geq E_0.$$

Варіаційний метод

Атом гелію

```
import sys, math
```

CONTINUE ## «Пробні» орбіталі — 1s-функції воднеподібного атому:

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

$$\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (1s)_1(1s)_2 = \frac{\zeta^3}{\pi} e^{-\zeta(r_1+r_2)}.$$

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

Заряд ядра ζ — параметр, який варіюється — ґрунтуючись на інтуїтивно зрозумілій ідеї **екранування** електронами заряду ядра. Один

із електронів экранує заряд ядра, в результаті чого інший електрон «відчуває» не величину Z , а вже дещо менше її значення ζ . Для ефективності екраниування вводять величину

$\sigma = Z - \zeta$,

яка називається **константою екраниування**.

Варіаційний метод

Атом гелію

Для розв'язання цієї задачі перепишемо гамільтоніан у більш зручному для інтегрування вигляді:

$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2} \vec{\nabla}_2^2 - \frac{\zeta}{r_2} - \frac{\zeta}{r_1} \right] + \left[-\frac{Z - \zeta}{r_2} - \frac{Z - \zeta_{\text{off}}}{r_1} + \frac{1}{r_{12}} \right].$$

covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
 # "Handbook of Chemistry and Physics", Appendix 6, pgs 1013-1014

$$\text{cov_rad} = \{ \text{'H'} : 0.137, \text{'C'} : 0.77, \text{'O'} : 0.73, \text{'N'} : 0.75, \text{'F'} : 0.71, \\ \text{'P'} : 1.10, \text{'S'} : 1.03, \text{'Cl'} : 0.99, \text{'Br'} : 1.14, \text{'I'} : 1.33, \text{'He'} : 0.30, \\ \text{'Ne'} : 0.84, \text{'Ar'} : 1.00, \text{'Li'} : 0.27, \text{'Be'} : 0.27, \text{'B'} : 0.27, \text{'C'} : 0.75, \\ \text{'Mg'} : 0.72, \text{'Al'} : 1.30, \text{'Si'} : 1.18, \text{'P'} : 0.93, \text{'S'} : 0.75, \\ \text{'Ti'} : 0.86, \text{'V'} : 0.79, \text{'Cr'} : 0.73, \text{'Mn'} : 0.67, \text{'Fe'} : 0.61, \text{'Co'} : 0.64, \\ \text{'Ni'} : 0.55, \text{'Cu'} : 0.46, \text{'Zn'} : 0.60, \text{'Ga'} : 1.22, \text{'Ge'} : 1.22, \text{'As'} : 1.22, \\ \text{'Se'} : 1.17, \text{'Te'} : 1.03, \text{'Xe'} : 0.99 \}$$

Із умови $\frac{\partial E}{\partial \zeta} = 0$ знаходимо $\zeta_{\min} = Z - \frac{5}{16}$. Підставимо значення ζ_{\min} в функціонал енергії і отримаємо значення енергії основного стану атома гелію:

$$E = -(Z - 5/16)^2 = -\zeta^2 = -2.85 \text{ Xa.}$$

Варіаційний метод

Теорема віріалу

```
import sys, math
```

~~Хвильова функція покращена за допомогою варіаційного методу дає не лише кращий результат для енергії основного стану гелію, але і задовільняє теоремі віріалу. Так, середнє значення кінетичної енергії електронів:~~

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

```
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.15, 'S': 1.02, 'Cl': 1.02, 'Ar': 1.02, 'Ne': 0.75, 'He': 0.75,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Li': 0.75,
    'Ti': 0.75, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Be': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'I': 1.22 }
```

- Кулонівська взаємодія між електронами зводиться не лише до відштовхування між електронами, а і до ефекту екраниування, що відбувається в ζ .
- Екраниування набагато сильніше позначається саме на кінетичній енергії електронів, оскільки саме вона залежить квадратично від ефективного заряду ядра ζ , тоді як середня потенціальна енергія міжелектронної взаємодії $\langle V_{ee} \rangle = \frac{5}{8} \zeta$ залежить від нього лише лінійно.

Екранування

Ефективний заряд

```
import
```

```
## C
```

```
# tl  
bond
```

```
# cov  
# "Ino  
cov_rads
```

```
    / atomic element (Angstroms) from  
    /ed, Housecroft & Sharpen, Appendix 6, pgs 10-31014  
    C' : 0.77, 'O' : 0.75, 'N' : 0.75, 'F' : 0.75,  
    'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,  
    'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Ne' : 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,
```

$$\zeta_{\min} = Z - 5/16 = 1.6875$$

Стала екранування

$$\sigma = Z - \zeta_{\min} = 5/16 = 0.3125$$

Кожен з електронів частково «екранує» інший електрон від ядра, в результаті чого електрони притягуються до ядра слабше; це виражається в уявному зменшенні заряду ядра гелію, який дорівнює не 2, а ≈ 1.7 .

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі (1927)

```
import sys, math
## CONST
# th
bond
# co
# "l
cov_
'P'
'Ne':
'Mg': 0
'Ti': 0.86,
'V': 0.79,
'Cr': 0.73,
'Nb': 0.67,
'Kr': 1.03,
'X': 0.001
covalent
atomic
Housecroft["H"] : 0.77, "He" : 0.73, "Li" : 0.75, "Be" : 0.71,
"Na" : 1.02, "Mg" : 0.99, "Al" : 1.02, "Si" : 1.18, "P" : 1.33, "S" : 0.30,
"K" : 1.38, "Ca" : 1.00, "Sc" : 0.75, "Ti" : 0.64, "V" : 0.61, "Cr" : 0.67,
"Nb" : 0.64, "As" : 1.22, "Se" : 1.17, "Kr" : 1.03, "X" : 0.001
```

Ідея методу самоузгодженого поля полягає в тому, що взаємодія електрона з іншим електроном замінюється його взаємодією із усередненим полем, створюваним ядром та іншим електроном.

Для реалізації метода необхідні припущення:

- Кожен електрон характеризується своєю хвильовою функцією: ϕ_1 та ϕ_2 , відповідно, які нормовані $\int |\phi_1|^2 dV_1 = 1$, $\int |\phi_2|^2 dV_2 = 1$;
- Хвильова функція системи електронів задається у вигляді: $\Phi = \phi_1\phi_2$;
- Рівняння методу виводяться на основі варіаційного принципу.

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі (1927)

```
import sys, math
## CONST
# th
bond
# co
# "l
cov_
'P'
'Ne':
'Mg': 0
'Ti': 0.86,
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00)
covalent
atomic
Housecroft["H"] : 0.77, "He" : 0.73, "N" : 0.75, "O" : 0.71,
": 0.77, "F" : 0.73, "N" : 0.75, "O" : 0.71,
": 0.99, "Cl" : 1.02, "Ar" : 1.02, "S" : 1.33, "Ne" : 0.30,
": 1.02, "Be" : 0.27, "B" : 0.88, "Na" : 1.02,
": 1.02, "Si" : 1.18, "K" : 1.38, "Ca" : 1.00, "Sc" : 0.75,
": 0.73, "Mn" : 0.67, "Fe" : 0.61, "Co" : 0.64,
": 0.67, "Cr" : 0.73, "Mg" : 0.67, "Al" : 1.22, "As" : 1.22,
": 0.73, "Ti" : 0.86, "V" : 0.99, "Cr" : 0.73, "Mn" : 0.67, "Fe" : 0.61, "Co" : 0.64,
": 1.02, "Si" : 1.18, "K" : 1.38, "Ca" : 1.00, "Sc" : 0.75,
": 0.73, "Mn" : 0.67, "Fe" : 0.61, "Co" : 0.64,
```

Ідея методу самоузгодженого поля полягає в тому, що взаємодія електрона з іншим електроном замінюється його взаємодією із усередненим полем, створюваним ядром та іншим електроном.

Рівняння Хартрі (в атомній системі одиниць):

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \phi_1 + \int \frac{|\phi_2|^2}{r_{12}} dV_2 \cdot \phi_1 = \epsilon_1 \phi_1,$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_2} \right) \phi_2 + \int \frac{|\phi_1|^2}{r_{12}} dV_1 \cdot \phi_2 = \epsilon_2 \phi_2.$$

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі (1927)

```
import sys, math
## CONST
# th
bond
# co
# "l
cov_
'P'
'Ne':
'Mg': 0
'Ti': 0.86,
'Se': 1.17,
# Housecroft & Sharpen, p. 101-104
atomic
: 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
: 0.99, 'Cl': 1.02, 'Br': 1.07, 'I': 1.18, 'At': 1.22,
: 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
: 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
: 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
: 1.22, 'As': 1.22,
```

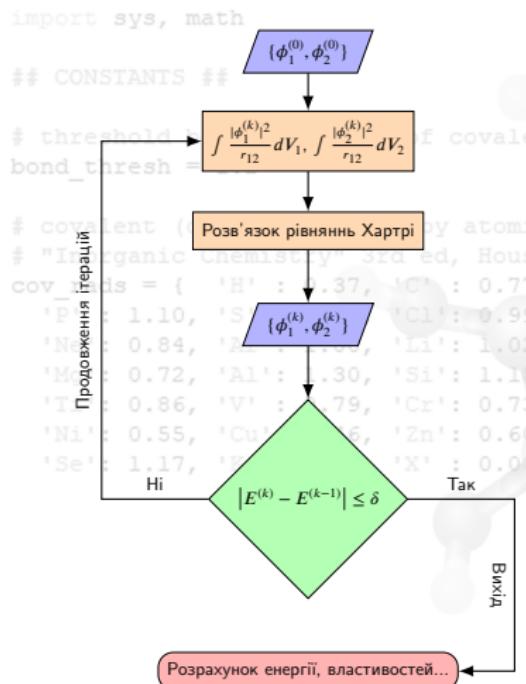
Ідея методу самоузгодженого поля полягає в тому, що взаємодія електрона з іншим електроном замінюється його взаємодією із усередненим полем, створюваним ядром та іншим електроном.

Енергія атома методом Хартрі $E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$:

$$E = \int \phi_1^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \phi_1 dV_1 + \int \phi_2^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_2} \right) \phi_2 dV_2 + \\ + \int \frac{|\phi_1|^2 |\phi_2|^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \int \frac{|\phi_1|^2 |\phi_2|^2}{r_{12}} dV_1 dV_2.$$

Метод Хартрі

Процедура розв'язку рівнянь Хартрі



Ітераційна процедура була названа самоузгодженням, а тому метод Хартрі отримав назву методу самоузгодженого поля (SCF).

- На першому етапі необхідно задати набір деяких початкових функцій $\{\phi_1^{(0)}, \phi_2^{(0)}\}$ в **чисельному вигляді**. Можна вибрати функції можна обрати атомні орбіталі воднеподібного атома.
- Чим точніше вибрано початкові функції, тим менше буде ітерацій. Для зменшення циклів (можна взяти атомні воднеподібні орбіталі з урахуванням екранування).
- Розрахунки цим методом дають лише чисельні результати.

Недоліки методу Хартрі

Оскільки, для отримання Φ -функції системи необхідно перемножити орбіталі, а тому:

- не враховується принцип Паулі для електронів;

Існує ненульова ймовірність знаходження електронів в одні і тій же точці простору, що неможливо для електронів з паралельними спінами. Для електронів з антипаралельними спінами все добре.

- не враховується кореляція в русі електронів завдяки кулонівському відштовхуванню.

Існує ненульова ймовірність знаходження електронів в одні і тій же точці

простору, що неможливо завдяки їх кулонівському відштовхуванню. Не є добре для електронів з будь-якою орієнтацією спінів.

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

Для врахування принципу Паулі, В. Фок запропонував представити хвильову функцію у вигляді детермінанту Слейтера:

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{\xi}_1) & \varphi_2(\vec{\xi}_1) \\ \varphi_1(\vec{\xi}_2) & \varphi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

Для реалізації метода необхідні припущення:

- Кожен електрон характеризується своєю хвильовою функцією: φ_1 та φ_2 , відповідно, які нормовані $\int |\varphi_1|^2 dV_1 = 1$,
- Рівняння методу виводяться на основі варіаційного принципу.

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

Для врахування принципу Паулі, В. Фок запропонував представити хвильову функцію у вигляді детермінанту Слейтера:

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{\xi}_1) & \varphi_2(\vec{\xi}_1) \\ \varphi_1(\vec{\xi}_2) & \varphi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

Канонічні рівняння Хартрі-Фока (в атомній системі одиниць):

"Inorganic Chemistry" 3rd ed., House, Appendix 6, pgs 1013-1014

cov_rads = $\frac{1}{12} \left(1 - \frac{1}{2} \right) \left(1 - \frac{1}{2} \right) \left(1 - \frac{1}{2} \right)$

$$\hat{h}_1 \varphi_1(\vec{\xi}_1) + \int \frac{|\varphi_2(\vec{\xi}_2)|^2}{r_{12}} d(2) \cdot \varphi_1(\vec{\xi}_1) - \int \frac{\varphi_2(\vec{\xi}_2) \varphi_1(\vec{\xi}_2)}{r_{12}} d(2) \cdot \varphi_1(\vec{\xi}_1)$$

¹Mean; ²SD; ³Median; ⁴Range.

III = 19

$$[Ni] = 0.55, [Cu] = 0.12, (\bar{E}_1)^2 = 0.60, \bar{E}_2 = 0.12, (\bar{E}_1)^2(\bar{E}_2)^2 = 1.22, As = 1.22,$$

$$\hat{h}_2 \varphi_2(\vec{\xi}_2) + \int \frac{|\varphi_1(\xi_1)|}{r_{12}} d(1) \cdot \varphi_2(\vec{\xi}_2) - \int \frac{\varphi_1(\xi_1) \varphi_2(\xi_1)}{r_{12}} d(1) \cdot \varphi_2(\vec{\xi}_2)$$

$$= \varepsilon_2 \varphi_2(\vec{\xi}_2).$$

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

Для врахування принципу Паулі, В. Фок запропонував представити хвильову функцію у вигляді детермінанту Слейтера:

```
## CONSTANTS ##
```

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{\xi}_1) & \varphi_2(\vec{\xi}_1) \\ \varphi_1(\vec{\xi}_2) & \varphi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

c Канонічні рівняння Хартрі-Фока (в атомній системі одиниць):

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

```
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.72, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.38, 'C': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.61, 'Mn': 0.61, 'Ca': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

де $\hat{F} = \hat{h} + \hat{j} - \hat{K}$ — опера́тор Фока (або фокіа́н),

ε_1 та ε_2 — орбіта́льні енергії електронів.

З принципу Паулі випливає, що **електрони з одним і тим самим спіном просторово розділяються відштовхуючиою обмінною взаємодією**, що є короткодіючим ефектом, який діє спільно з далекодіючою електростатичною або кулонівською силою.

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

Для врахування принципу Паулі, В. Фок запропонував представити хвильову функцію у вигляді детермінанту Слейтера:

```
## CONSTANTS ##
```

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{\xi}_1) & \varphi_2(\vec{\xi}_1) \\ \varphi_1(\vec{\xi}_2) & \varphi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

```
# calculate (or ion) radii by covalent radius method, based on
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., housecroft, Appendix 6, pg 1013-1014
```

```
cov_rads = { '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' : 1.03, 'At' : 0.30,
```

```
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.02, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 1.00, 'Rn' : 1.02,
```

```
'Mg' : 0.72, 'Al' : 0.80, 'Si' : 0.83, 'P' : 0.73, 'S' : 0.73, 'Cl' : 0.73,
```

```
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.75, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.73, 'Fe' : 0.64, 'Co' : 0.64,
```

```
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 0.62, 'Ge' : 0.62, 'As' : 1.22,
```

```
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.02, 'Xe' : 1.22, 'Rn' : 1.22,
```

$$E = 2 \int \varphi_1^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \varphi_1 d(1) + \int \frac{|\varphi_1(1)|^2 |\varphi_2(2)|^2}{r_{12}} d(1)d(2) - \int \frac{\varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_2(1)\varphi_1(2)}{r_{12}} d(1)d(2) =$$

$$= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - (J_{12} - K_{12}).$$

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

Для врахування принципу Паулі, В. Фок запропонував представити хвильову функцію у вигляді детермінанту Слейтера:

```
## CONSTANTS ##
Phi(ξ₁, ξ₂) = 1 / √2 | φ₁(ξ₁)   φ₂(ξ₁)
                           φ₁(ξ₂)   φ₂(ξ₂) |
# threshold beyond average of covalent bond length and cutoff
bond_thresh = 1.2

# covalent (or ionization) radius of atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" by J. D. Roberts, 2nd ed., p. 1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.73, 'N' : 0.75, 'O' : 0.71,
             'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
             'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.02, 'Rb' : 0.77, 'Cs' : 0.88, 'Xe' : 1.02,
             'Ni' : 0.55, 'Co' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
             'Se' : 1.17 }

# Coulomb integral — it is the electrostatic interaction between charge distributions in atoms
J₁₂ = ∫ |φ₁(1)|² |φ₂(2)|² / r₁₂ d(1) d(2) — кулонівський інтеграл.

# Exchange integral — it is the exchange energy between electron clouds
K₁₂ = ∫ φ₁(1)φ₂(2)φ₂(1)φ₁(2) / r₁₂ d(1) d(2) — обмінний інтеграл.
```

Обмінний інтеграл частково **враховує електронну кореляцію між електронами, що мають одинаковий спін**. Для електронів з протилежно напрямленими спінами обмінний інтергал дорівнює нулю. Для електронів з одинаково напрямленими спінами він знижує повну енергію атома завдяки тому, що згідно принципу Паулі, такі електрони «тримаються» подалі один від одного.

Переваги і недоліки методу Хартрі-Фока

```
import sys, math
```

Оскільки, для отримання Φ -функції системи необхідно перемножити орбіталі, а тому:

```
# threshold Beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

- Враховується принцип Паулі для електронів;

Існує ненульова ймовірність знаходження електронів в одні і тій же точці простору, що неможливо для електронів з паралельними спінами. Для

```
cov_rads = { 'H': 0.37, 'He': 0.73, 'Li': 0.75, 'Be': 0.71,
```

```
'B': 0.88, 'Na': 1.02, 'Mg': 0.75, 'Al': 1.07, 'Si': 1.15,
```

```
'P': 1.33, 'Ar': 0.30, 'Ne': 0.84, 'Cl': 0.75, 'Mg': 0.61,
```

```
'Ti': 0.67, 'Ca': 0.64, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.47, 'Zn': 0.60,
```

```
'Se': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22, 'Br': 0.60, 'Kr': 0.75,
```

- не враховується кореляція в русі електронів завдяки

кулонівському відштовхуванню.

Існує ненульова ймовірність знаходження електронів в одні і тій же точці

простору, що неможливо завдяки їх кулонівському відштовхуванню. Не є добре для електронів з будь-якою орієнтацією спінів.

Метод Хартрі-Фока

Базисні функції

Процедура розв'язку рівнянь Хартрі-Фока — ітераційна.

```
## CONSTANTS ##
```

Спочатку знаходження розв'язки рівнянь Хартрі-Фока проводилися за допомогою чисельних методів, а отримані орбіталі були наведені у вигляді таблиць радіальних функцій для різних значень r , в якості кутових кутових залежностей брались сферичні гармоніки [Hartree D. R. The Calculation of Atomic Structures. Wiley, 1957].

```
# "Handbook of Chemistry and Physics" 54th ed., CRC, 1973
```

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

У 1951 році Рутаан запропонував представляти орбіталі Хартрі-Фока у вигляді лінійної комбінації $\phi = \sum_{s=1}^{\infty} c_s \chi_s$ повного набору відомих функцій χ_s , які називаються **базисними функціями**.

```
'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
```

```
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
```

```
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Be': 0.61, 'Ca': 0.64,
```

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

На практиці, зазвичай, обирають лише M базисних функцій χ_i :

$$\phi = \sum_{s=1}^M c_s \chi_s.$$

Метод Хартрі-Фока

Рівняння Хартрі-Фока-Рутаана

Процедура розв'язку рівнянь Хартрі-Фока — ітераційна.

```
import sys, math
```

На практиці, зазвичай, обирають лише M базисних функцій χ_i :

```
## CONSTANTS ##
```

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

$$\phi = \sum_{s=1}^M c_s \chi_s.$$

```

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

```
# "Topics in Organic Chemistry", 3rd ed., Houk, pg. 6, Appendix 6, Table 1014,
```

```
cov_radii = { 'H': 1.17, 'He': 0.30, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
```

```
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'K': 1.02, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
```

```
'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, 'Zn': 0.64,
```

```
'Ni': 0.55, 'Cu': 1.03, 'X': 0.00}, # Cu: 0.64, Zn: 0.64, Fe: 0.61, Mn: 0.67, Cr: 0.73, V: 0.79, Ti: 0.86, Mg: 0.72, Al: 1.30, Si: 1.18, K: 1.38, Ca: 1.00, Sc: 0.75, Ne: 0.84, Ar: 1.00, Na: 1.02, Li: 1.02, Be: 0.27, B: 0.88, H: 1.17, He: 0.30
```

```

$$\sum_{s=1}^M c_{si} (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, M, \quad i = 1, 2.$$

```

де $F_{rs} = \int \chi_r^*(\vec{\xi}_i) \hat{F} \chi_s(\vec{\xi}_i) d(i)$ — елементи матриці Фока,

$S_{rs} = \int \chi_r^*(\vec{\xi}_i) \chi_s(\vec{\xi}_i) d(i)$ — елементи матриці інтегралів перекривання.

При відомих базисних функціях χ_s ітераційна процедура зводиться до підбору коефіцієнтів c_s , при яких енергія системи мінімізується.

Метод Хартрі-Фока

Орбіталі слейтерівського типу (STO)

В якості базисних функцій для розрахунків використовують орбіталі слейтерівського типу (STO), нормалізована форма яких має вигляд:

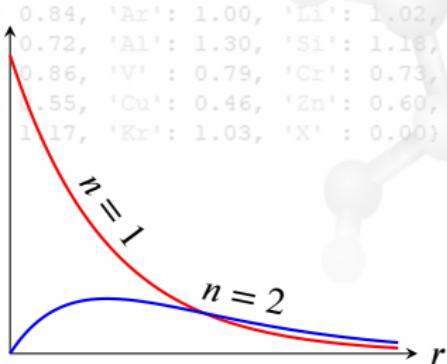
```
# threshold beyond average covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

$$\chi_s = \frac{(2\zeta_s)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta_s r} \cdot \text{LinComb} (Y_{lm}(\theta, \phi)) .$$

```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov Slater J. C. Atomic Shielding Constants. // Phys. Rev. 1930. T. 36. C. 57—64 : 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' : 0.37, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.18, 'Ca' : 1.00, 'Mg' : 0.72,
'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' : 1.02,
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```



Орбітальна експонента ζ :

$$\zeta = \frac{Z - \sigma}{n}$$

де Z – заряд ядра,
 σ – константа екраниування,
 n – ефективне квантове число.

Метод Хартрі-Фока

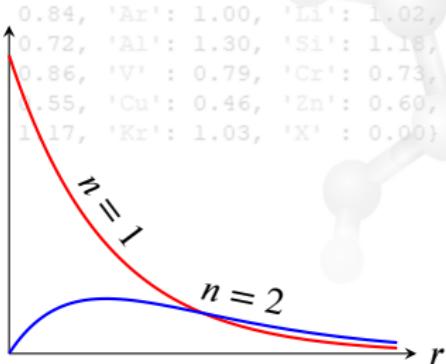
Орбіталі слейтерівського типу (STO)

В якості базисних функцій для розрахунків використовують орбіталі слейтерівського типу (STO), нормалізована форма яких має вигляд:

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

$$\chi_s = \frac{(2\zeta_s)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta_s r} \cdot \text{LinComb} (Y_{lm}(\theta, \phi)) .$$

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov Slater J. C. Atomic Shielding Constants. // Phys. Rev. 1930. T. 36. C. 57—64
{'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': 0.97, 'B': 0.88, 'Na': 1.00,
 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.33, 'Ca': 1.22, 'Rb': 1.42,
 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.75, 'Sr': 1.22, 'Ba': 1.22,
 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```



Радіальні частини STO не мають вузлів і задовольняють асимпто-тичній поведінці точної хвильової функції поблизу ядра та на великих відстанях від нього. При $l = n - 1$ STO переходить в АО воднеподібного атома.

Метод Хартрі-Фока

Атом гелію

Roetti C., Clementi E. Simple basis sets for molecular wavefunctions containing atoms from $Z = 2$ to $Z = 54$. // *J. Chem. Phys.* 1974. Т. 60. С. 4725—4729

1s-Орбітальну функцію атома гелію ϕ можна представити як комбінацією двох 1s-орбіталей ($n = 1$) слейтерівського типу:
`bond_thresh = 1.2`

`# covalent (or ionic) radii by atomic number (Angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed. by J. Stillman, pgs 1013-1014
cov_rads = { '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,
де $\zeta_1 = 1.45363$ і $\zeta_2 = 2.91093$.`

$$\phi = \pi^{-1/2} \sum_{s=1}^2 c_s \zeta_s^{3/2} e^{-\zeta_s r},$$

'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
'Приклад ітераційної процедури (*Levine I. N. Quantum Chemistry. 7th ed. Pearson, 2014. 714 р. ISBN 978-0321803450*, Chapter 14, page 412, Example).

Отримані значення енергії основного стану парагелію:

a.o.e.	Метод ХФ	Експеримент
Енергія атома	-2.86	-2.90
Орбітальна 1s енергія	-0.92	-0.90

Орбіталі гаусового типу (GTO)

Про базиси Слєта Л. О., Іванов В. В. Квантова хімія. Х. : Фоліо, 2007. 443 с. ISBN

import sys, math

978-966-8319-93-8, Глава 14, §14.1 або Levine I. N. Quantum Chemistry. 7th ed. Pearson, 2014. 714 р.

ISBN 978-0321803450, Chapter 15, 15.4

- Для **атомних розрахунків** цілком достатньо використовувати в якості базисних функцій слейтерівські орбіталі (STO), параметри ζ цих орбіталей зatabульовані.
- [Roetti C., Clementi E. Simple basis sets for molecular wavefunctions containing atoms from Z = 2 to Z = 54. // J. Chem. Phys. 1974. Т. 60. С. 4725—4729]
- При проведенні **молекулярних розрахунків**, взяття інтегралів (елементи матриці Фока, та матриці перекриття) із-за наявності фактора $e^{-\zeta r}$ становить математичні труднощі.

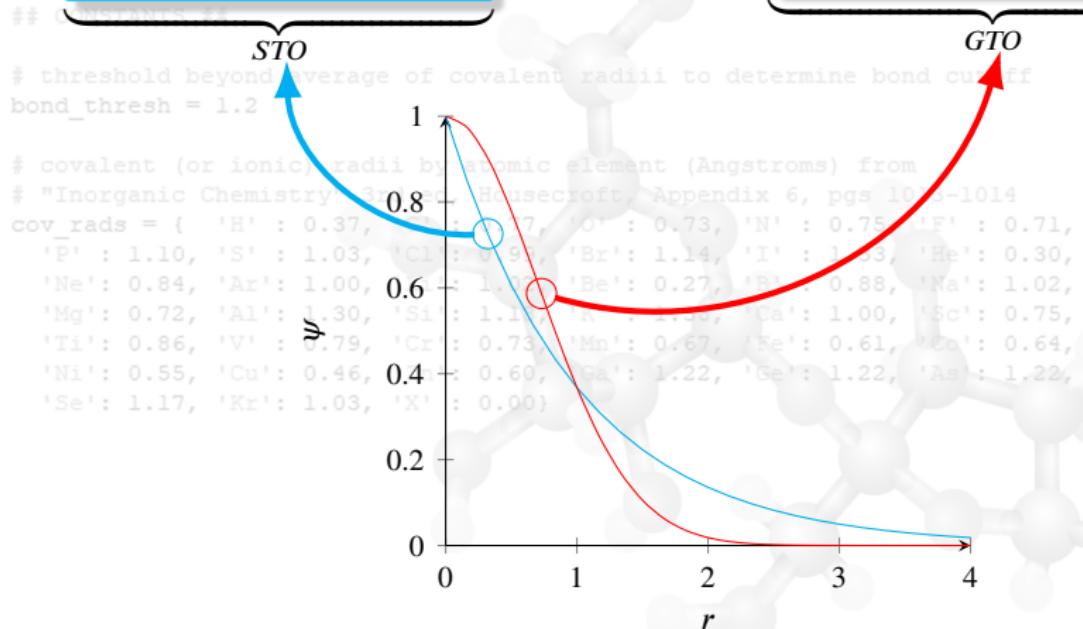
В 1950 було запропоновано в якості базисних функцій використовувати орбіталі, в яких замість фактора $e^{-\zeta r}$ вводиться e^{-ar^2} , такі орбіталі називаються орбіталі гаусового типу GTO (gaussian-type orbitals).

[Boys S. F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. // Proc. R. Soc. 1950. Т. A200 (1063). С. 542—554]

Базисні функції 1s-STO та 1s-GTO

$$\phi_{STO} = \left(\frac{\zeta}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta r}$$

$$\phi_{GTO} = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$



Недоліки GTO. Контрактація базису

- ```
import sys
Поведінка GTO не схожа на справжню поведінку АО поблизу
CONSTANS
ядра, і швидко спадає на нескінченності (на відміну від STO).
thresholds
bond_threshold = 1.2
• Якщо Взяти достатню кількість GTO, можна апроксимувати
STO.
```

```
covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed., housecroft.appendix c, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.73, '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, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
 'Ti': 0.55, 'Cr': 0.46, 'Zr': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
 'Se': 1.17, 'Te': 1.03, '': 0.00}
```

$$\text{STO} \approx \sum \text{GTO},$$

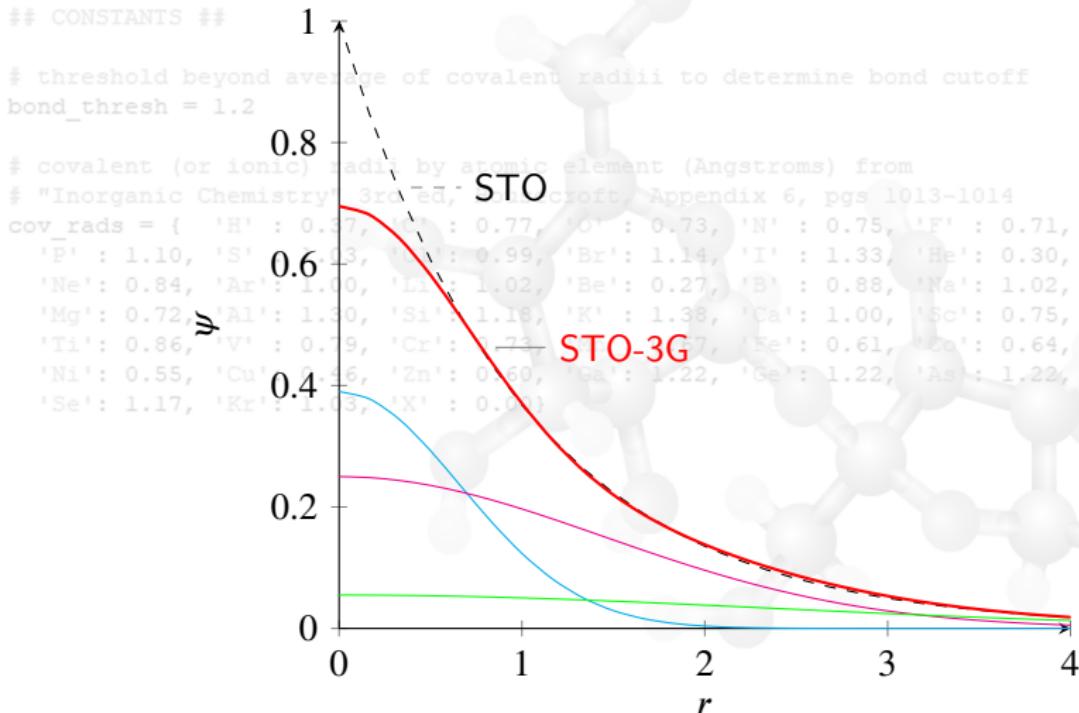
Набір GTO що апроксимують STO — називається **стисненням**, або **контрактацією** базису.

Базиси STO-NG, де  $N$  — число гаусових функцій (GTO), які **стискують** (контрактують) одну орбіталь STO називають **мінімальним базисом**. Під терміном **мінімальний базис** розуміють базисний набір, при якому **число базисних функцій атома визначається числом заповнених оболонок атома**.

# Приклад контрактації STO-3G

$$\text{STO-3G} = c_1 \cdot \left( \frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_1 r^2} + c_2 \cdot \left( \frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_2 r^2} + c_3 \cdot \left( \frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_3 r^2}$$

import sys, math



# Розрахунок атома Не в ORCA

inp-файл



```

import sys, math

RHF SP

basis # minimal basis STO-6G
bond radii to determine bond cutoff
bondradii He 1.2
S 6
cov radii
1 0.6598456824E+02 0.9163596281E-02 (Angstroms) from
2 0.1209819836E+02 0.4936149294E-01 "Inorganic chemistry", 3rd ed., appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii
3 0.3384639924E+01 0.1685383049E+00
4 0.1162715163E+01 0.3705627997E+00
5 0.4515163224E+00 0.4164915298E+00
6 0.1859593559E+00 0.1303340841E+00
#Ti end
7 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
8 end
9 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
10 'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00)
* xyz 0 1
He 0.00000 0.00000 0.00000
*
%output
Print[P_Basis] 2
Print[P_MOs] 1
end

```

# Розрахунок атома He в ORCA

Базис STO-6G



```

import sys, math

CONSTANTS
Group 1 Type He : 6s contracted to 1s
pattern6d beyond average of covalent radii to determine bond1stoff
bond_thresh = 1.2
%basis # minimal basis STO-6G
NewGTO He
Average (or ionic) radii by atomic element (angstroms) from
SII organic "chemistry" 3rd ed., Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
1 0.6598456824E+02 0.9163596281E-02
2 0.1209819836E+02 0.4936149294E-01
3 0.3384639924E+01 0.1685383049E+00
4 0.1162715163E+01 0.3705627997E+00
5 0.4515163224E+00 0.4164915298E+00
6 0.1859593559E+00 0.1303340841E+00
end': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00)
end

```

$$\phi = c_1(1s)_{\text{CGTO}}$$

де

$$(1s)_{\text{STO}} \approx (1s)_{\text{CGTO}} =$$

$$= \sum_{s=1}^6 C_i(1s)_{\text{GTO}}(\alpha_i)$$

Результатом роботи програми має бути визначення коефіцієнту  $c_1$  та розрахунок властивостей атому на його основі.

# Розрахунок атома Не в ORCA

Результат роботи ORCA



```
import sys, math
```

```
CONSTANTS
```

## Атомні орбіталі (MOLECULAR ORBITALS)

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

 $\phi_{1s}$ 

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

$XCGTO$

```
cov_rads = {
```

|          |                      |
|----------|----------------------|
| -0.89502 | орбітальна енергія   |
| 2.00000  | заселеність орбіталі |

$\phi_{1s}$

|          |          |
|----------|----------|
| 1.000000 | $c_{1s}$ |
|----------|----------|

```
'H': 0.33, 'He': 0.30, 'Li': 0.52, 'Be': 0.88, 'Na': 1.02, 'Mg': 0.72, 'Al': 0.92, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.86, 'V': 1.00, '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}
```

В даному випадку одна  $1s$ -орбіталь атому гелію представляється лише однією  $s$ -орбітальною STO з коефіцієнтом  $c_1 = 1$ . Фактично, програмі навіть не довелося виконувати багато циклів ітерації (всього один цикл).

# Розрахунок атома He в ORCA

Результат роботи ORCA



```

import sys, math

Енергії атома (TOTAL SCF ENERGY)

threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
Total_Energy : -2.84629209 Eh -77.45155 eV
bond_thresh : 1.10

Components:
covalent radii (Angstroms) by atomic element (Anststroms) from
"Inorganic Chemistry", 3rd ed., Housecroft and Sharpen, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 1.10, 'Li': 1.18, 'Be': 1.18, 'B': 1.18, 'C': 1.77, 'N': 0.75, 'O': 0.75, 'F': 0.64, 'Ne': 1.02, 'Na': 1.30, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 1.10, 'S': 1.06, 'Cl': 0.99, 'Ar': 1.03, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.73, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.60, 'Zn': 0.60, 'Ge': 1.22, 'Se': 1.11, 'Xe': 0.00 }
Virial components:
Potential Energy : -5.70135990 Eh -155.14189 eV
Kinetic Energy : 2.85506780 Eh 77.69034 eV
Virial Ratio : 1.99692627


```

Як видно, результати недостатньо точні. Покращити їх можна, вибравши інший базис <https://www.basissetexchange.org/>.

Приклад: розрахунок атома He Відео та Li Відео

# Уточнення розрахунків

Вибір базису



```
import sys, math

CONSTANTS

threshold beyond average of covalent radilli to determine bond cutoff
bon # Використання однієї STO (мінімальний базис) в якості орбіталі —
дає неточното чий результат. Кращі результати будуть якщо
використати дві і більше STO для моделювання атомної орбіталі.
cov # Baseline values for atomic radii
radii = { 'H': 1.0, 'He': 1.3, 'Li': 1.5, 'Be': 1.2, 'B': 1.4, 'N': 1.5, 'O': 1.6, 'F': 1.4, 'Ne': 1.8, 'Na': 1.8, 'Mg': 1.6, 'Al': 1.8, 'Si': 1.9, 'P': 1.8, 'S': 1.9, 'Cl': 1.8, 'Br': 2.0, 'I': 2.2, 'Ar': 2.0, 'Kr': 2.2, 'Xe': 2.4 }

Basis, in which atomic orbital is represented by two STO
is called double-zeta: (double-zeta)
phi = c1 * chi(zeta1) + c2 * chi(zeta2),
```

де кожна STO  $\chi$  задаються окремими GTO.

# Уточнення розрахунків

double-zeta базис



Базис  
import sys, math

```
CONSTANTS
%basis
```

```
NewGTO He
```

```
S 3
```

```
bond length beyond average of covalent radii to determine bond length
```

```
bondthresh = 1.2
```

```
1 38.3549367370
```

```
covalent radius (Bohr) for each element (Angstroms) from
```

```
2 5.7689081479
```

```
inorganic chemistry 3rd ed., housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
3 1.2399407035
```

```
cov_rads = { '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,
```

```
end
```

```
end
```

$$\phi_0 = 0.592081 \cdot \sum_{i=1}^{73} C_i GTO(\alpha_i) + 0.513586 \cdot C_1 GTO(\alpha_1),$$

```
'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}
```

Орбіталі

|  | 0 | 1 |
|--|---|---|
|--|---|---|

|          |         |
|----------|---------|
| -0.91413 | 1.39986 |
|----------|---------|

|         |         |
|---------|---------|
| 2.00000 | 0.00000 |
|---------|---------|

| ----- | ----- |
|-------|-------|
|-------|-------|

|          |           |
|----------|-----------|
| 0.592081 | -1.149818 |
|----------|-----------|

|          |          |
|----------|----------|
| 0.513586 | 1.186959 |
|----------|----------|

| ----- | ----- |
|-------|-------|
|-------|-------|

В результатах розрахунку з'являється ще одна орбіталь  $\phi_1$  з коефіцієнтами  $-1.149818$  та  $1.186959$  і орбітальною енергією  $1.39986$ , яка не заселена електронами і є артефактом вибору базису. Така орбіталь називається віртуальною і фізичного трактування при атомних розрахунках не має.

# Уточнення розрахунків



```

import sys, math

CONSTANTS

t TOTAL SCF ENERGY average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_cutoff = 2.85516045 Eh

c Total Energy (ionic) : radii by atoms -2.85516045 Eh (Angstroms) -77.69287 eV
"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov Components: 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
 'Nuclear Repulsion': 0.03, 'Cl': 0.00000000 Eh, 'I' : 1.33, 'O' : 0.000000 eV, 'S' : 0.30,
 'Electronic Energy': 0.00, 'Li': 1.285516045 Eh, 'B' : 0.877.69287 eV, 'O' : 0.02,
 'One Electron Energy': 0.30, 'Si': 1.388201183 Eh, 'Ca': 1.105.63491 eV, 'P' : 0.75,
 'Two Electron Energy': 0.79, 'Cr': 0.102685138 Eh, 'Fe': 0.627.94205 eV, 'Mg' : 0.64,
 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
 'Virial Components': 1.03, 'X' : 0.00)

Potential Energy : -5.71028066 Eh -155.38464 eV
Kinetic Energy : 2.85512021 Eh 77.69177 eV
Virial Ratio : 2.00001409

```

# Чи є життя після Хартрі-Фока?

Врахування кореляції електронів

```
import sys, math
```

~~##~~  Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. К. : Выща школа, 1975. 303 с., Глава V, §5

~~# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff  
bond\_threshold = 1.5~~  Хвильова функція задана у вигляді детермінанту Слейтера враховує лише один тип у кореляції електронів, який пов'язаний з орієнтацією спінів (два електрона з однаковими спінами тримаються подалі один від одного, зменшуючи енергію взаємодії між ними).

~~# covalent radii by atom element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry 3rd ed." Housecroft Appendix 6, pg. 1013-1014~~  
~~cov\_rads = {~~  
~~'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'B': 1.14, 'Tl': 1.33, 'He': 0.30,~~  
~~'Ne': 0.95, 'Ca': 1.16, 'Br': 1.00, 'F': 0.73, 'Li': 0.67, 'Al': 0.61, 'Si': 0.64,~~  
~~'Mg': 0.95, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'K': 0.73, 'Rb': 0.86, 'Cs': 0.95,~~  
~~'Ti': 0.86, 'Vl': 0.79, 'Cr1': 0.73, 'Mn1': 0.67, 'K1': 0.73, 'Rb1': 0.86, 'Cs1': 0.95,~~  
~~'Ni': 0.95, 'Cu': 1.03, 'Zn': 0.99, 'Fe': 0.95, 'Co': 0.95, 'Mn2': 0.73, 'Mn3': 0.67,~~  
~~'Se': 1.03, 'Xe': 0.00}~~

-  Для електронів з різнонапрямленими спінами такої кореляції немає, оскільки обмінний інтеграл дорівнює нулю. Тому для парагелю допускається, що рух кожного з електронів відбувається незалежно від іншого.
-  Якби рух електронів був скорелюваний таким чином, щоб вони рідше підходили близько один до одного, це зменшило б **кулонівське відштовхування** між ними і знизило б енергію.

# Чи є життя після Хартрі-Фока?

Врахування кореляції електронів

```
import sys, math
```

~~# Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь.~~ К. : Вища школа, 1975. 303 с., Глава V, §5

~~# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cut-off~~  
~~bond\_cutoff = 2.2~~  
Хіллераас вибрал функцію основного стану парагелю вигляді:

```
covalent (or ionic) radii by $\Phi = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)(1 - ar_{12})$, from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft Appendix 6, pgs 1013-1014
```

cov\_rads = {  
 'H': 0.37, 'He': 0.73, 'Li': 0.75, 'Be': 0.71,  
 'B': 0.75, 'C': 1.10, 'N': 0.73, 'O': 0.75, 'F': 0.71,  
 'Na': 1.13, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 0.73, 'S': 0.75, 'Cl': 0.73, 'Ar': 0.75,  
 '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,  
 'Se': 0.55, 'Te': 0.46, 'I': 0.60, 'Rb': 1.20, 'Sr': 1.12, 'Ba': 1.22, 'Cs': 1.22, 'Ra': 1.22}

---

Розрахунок Хіллераас дав:  $\zeta = 1.849$ ,  $a = 0.364$ . Повна енергія при використанні функції дорівнює  $-2.891$  а.о.е., тобто відрізняється від експериментальної лише на 0.3 %.

# Література I

-  Boys S. F. — Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. — // Proc. R. Soc. — 1950. — T. A200 (1063). — C. 542—554. — DOI: 10.1098/rspa.1950.0036.
-  Dolocan V. — Evaluation of the Coulomb and exchange integrals for higher excited states of helium atom, taking into account the interaction between magnetic moments of the electrons. — 2013. — eprint: arXiv:1304.2988. — URL: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1304/1304.2988.pdf>.
-  Hartree D. R. — The Calculation of Atomic Structures. — Wiley, 1957.
-  Levine I. N. — Quantum Chemistry. — 7th ed. — Pearson, 2014. — 714 p. — ISBN 978-0321803450.

# Література II

- import sys  
Roetti C., Clementi E. — Simple basis sets for molecular wavefunctions containing atoms from  $Z = 2$  to  $Z = 54$ . — // J. Chem. Phys. — 1974. — Т. 60. — С. 4725—4729. — DOI: 10.1063/1.1680973. — URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1680973>.
- # covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from "Inorganic Chemistry" 3rd edition, Dowling, 1990, pgs 103-114.  
# threshold beyond average covalent radii to determine bond cutoff  
bond\_thresh = 1.12  
Slater J. C. — Atomic Shielding Constants. — // Phys. Rev. — 1930. — Т. 36. — С. 57—64. — DOI: 10.1103/PhysRev.36.57. — URL: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.36.57>.
- Slета Л. О., Іванов В. В. — Квантова хімія. — Х. : Фоліо, 2007. — 443 с. — ISBN 978-966-8319-93-8.
- Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. — Химическая связь. — К. : Вища школа, 1975. — 303 с.