

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

# threshold between atom radii to consider them bonded
bond_thresh = 1.2

# 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': 1.10, '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
## constants
h(1)φi(1) + ∑j=1N [Ĵj - K̂j] φi(1) = εiφi(1), φi ∈ {φ1, φ2, ..., φN}
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

```

Оператор кулонівської та обмінної взаємодії:

```

# cov_rads = { atom: covalent radius (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'O': 0.99, 'Cl': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.85, 'Na': 1.02,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.02, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }.
K̂jφi(1) = ∫  $\frac{\varphi_j^*(2)\varphi_i(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_i(1)$ ,

```

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

Рівняння Хартрі-Фока

Для Гелію

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
 $\hat{h}(1)\varphi_1(1) + \left( \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \varphi_1(1) \right) +$ 
# threshold beyond which we consider the orbital to be zero
bond_thresh = 1.2
 $+ \left( \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} dV_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \varphi_2(1) \right) = \varepsilon_1 \varphi_1(1),$ 
# covalent (or ionization) radius
# "Inorganic Chemistry Bond Radii" by J. E. Huheey, p. 71,
cov_rads = {
    'H': 1.10, 'B': 0.88, 'C': 0.71, 'N': 0.63, 'O': 0.57, 'F': 0.45, 'Ne': 0.84, 'Na': 1.30, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.10, 'Si': 1.20, 'P': 1.17, 'S': 1.02, 'Cl': 0.99, 'Ar': 1.22, 'K': 1.35, 'Ca': 1.22, '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': 1.22, 'Br': 1.22, 'Kr': 1.22}
    'P' : 1.10, 'B' : 0.88, 'C' : 0.71, 'N' : 0.63, 'O' : 0.57, 'F' : 0.45, 'Ne' : 0.84, 'Na' : 1.30, 'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.10, 'Si' : 1.20, 'P' : 1.17, 'S' : 0.99, 'Cl' : 0.71, 'Ar' : 1.22, 'K' : 1.35, 'Ca' : 1.22, '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' : 1.22, 'Br' : 1.22, 'Kr' : 1.22,
```

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:

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

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

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

Рівняння Хартрі-Фока

Для Літію

import sys, math

```
## CONSTANTS ##

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

# threshold beyond average bond length
bond_thresh = 1.2

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

# covalent (or ionic)
# "Inorganic Chemistry"
cov_rads = {
    'H': 1.10, 'Li': 1.03, 'Be': 1.03, 'B': 1.03, 'C': 1.03, 'N': 1.03, 'O': 1.03, 'F': 1.03, 'Ne': 0.84, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.30, 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 1.03, 'Ar': 1.03, 'K': 1.03, 'Ca': 1.03, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.79, 'Mn': 0.79, 'Fe': 0.79, 'Co': 0.79, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.79, 'Ga': 0.79, 'Ge': 0.79, 'As': 0.79, 'Se': 1.17, 'Br': 1.03, 'Kr': 1.03
}

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



---



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


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


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



---



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


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


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

```

Рівняння Хартрі-Фока

Для Літію

import sys, math

```
## CONSTANTS ##

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

# threshold beyond which we consider the atom to be ionized
bond_thresh = 1.2

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

# covalent (or ionic) radius of the first atom
# "Inorganic Chemistry" by J. D. Roberts, p. 33
cov_rads = {
    'H': 1.10,
    'He': 0.84,
    'Li': 0.72,
    'Be': 0.66,
    'B': 0.60,
    'C': 0.55,
    'N': 0.55,
    'O': 0.55,
    'F': 0.55,
    'Ne': 0.84,
    'Mg': 0.72,
    'Al': 0.72,
    'Si': 0.72,
    'P': 0.72,
    'S': 0.72,
    'Cl': 0.72,
    'Ar': 0.84,
    'K': 0.84,
    'Ca': 0.92,
    'Ti': 0.86,
    'V': 0.86,
    'Cr': 0.86,
    'Mn': 0.86,
    'Fe': 0.86,
    'Co': 0.86,
    'Ni': 0.86,
    'Cu': 0.86,
    'Zn': 0.86,
    'Ga': 0.86,
    'Ge': 0.86,
    'As': 0.86,
    'Se': 0.86,
    'Br': 0.86,
    'Kr': 0.86,
    'Rb': 0.92,
    'Sr': 0.92,
    'Y': 0.92,
    'Zr': 0.92,
    'Nb': 0.92,
    'Ta': 0.92,
    'W': 0.92,
    'Re': 0.92,
    'Os': 0.92,
    'Ru': 0.92,
    'Rh': 0.92,
    'Pd': 0.92,
    'Pt': 0.92,
    'Au': 0.92,
    'Hg': 0.92,
    'Tl': 0.92,
    'Pb': 0.92,
    'Bi': 0.92,
    'Po': 0.92,
    'At': 0.92,
    'Fr': 0.92,
    'Ra': 0.92,
    'Ac': 0.92,
    'Th': 0.92,
    'Pa': 0.92,
    'U': 0.92,
    'Np': 0.92,
    'Pu': 0.92,
    'Am': 0.92,
    'Cm': 0.92
}
```

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

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

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

$$+ \left(\int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) = \varepsilon_3 \varphi_3(1).$$

Рівняння Хартрі-Фока

Для Літію (ROHF)

$$\text{imp } \varphi_1 = \phi_0\alpha, \varphi_2 = \phi_0\beta, \varphi_3 = \phi_1\alpha$$

CONSTANTS

$$\begin{aligned} & \hat{h}(1)\phi_0(1) + \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) + \\ & \# \text{ threshold beyond average of covalent and ionic radii} \\ & \text{bond_thresh} = 1.2 \\ & + \left(\int \frac{\phi_1^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) - \int \frac{\phi_1^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) \right) = \varepsilon_0 \phi_0(1), \\ & \# \text{ covalent (or ionic) radius} \\ & \# \text{"Inorganic Chemistry" p. 103} \\ & \text{cov_rads} = (\overline{\hat{h}(1)\phi_0(1) + \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) + \int \frac{\phi_1^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1)} = \varepsilon_0 \phi_0(1), \\ & \text{'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 1.03, 'O': 0.96, 'N': 0.96, 'F': 0.88}, \\ & \text{'Ne': 0.84, 'Ar': 0.88, 'Kr': 0.96, 'Xe': 0.96}, \\ & \text{'Mg': 0.72, 'Al': 0.72, 'Si': 0.72, 'P': 0.72, 'S': 0.72, 'Cl': 0.69}, \\ & \text{'Ti': 0.86, 'V': 0.86, 'Cr': 0.86, 'Mn': 0.86, 'Fe': 0.86}, \\ & \text{'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.69, 'Ga': 0.69, 'Ge': 0.69}, \\ & \text{'Be': 1.17, 'K': 1.03, 'Rb': 0.96}) \\ & + \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) = \varepsilon_1 \phi_1(1). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \hat{h}(1)\phi_0(1) + \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) + \frac{1}{2} \left(\int \frac{\phi_1^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) - \int \frac{\phi_1^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) \right) = \varepsilon_0 \phi_0(1), \\ & \hat{h}(1)\phi_1(1) + \left(2 \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) - \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) \right) = \varepsilon_1 \phi_1(1). \end{aligned}$$

Багатоелектронні атоми

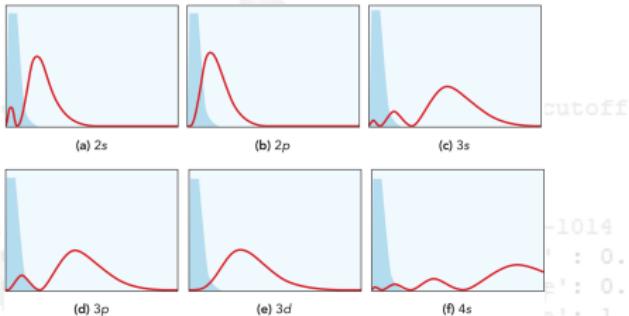
- У багатоелектронних атомах енергетичний стан електрона залежить не тільки від n , але і від l .

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent (or ionic) radii
# "Inorganic Chemistry" 3rd
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'Li' : 0.68, 'Be' : 0.78, 'B' : 0.85, 'C' : 0.95, 'N' : 1.03, 'O' : 0.91, 'F' : 0.80, 'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.17, 'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 1.00, 'Ar' : 1.00, 'K' : 1.33, 'Ca' : 1.19, 'Sc' : 0.75, 'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64, 'Ni' : 0.59, 'Cu' : 0.63, 'Zn' : 0.66, 'Ga' : 0.71, 'Ge' : 0.70, 'As' : 0.71, 'Se' : 0.70, 'Br' : 0.73, 'Kr' : 0.80, 'Rb' : 1.34, 'Sr' : 1.14, 'Y' : 0.78, 'Zr' : 0.82, 'Nb' : 0.75, 'Ta' : 0.72, 'W' : 0.70, 'Re' : 0.68, 'Os' : 0.65, 'Ir' : 0.63, 'Pt' : 0.61, 'Au' : 0.64, 'Hg' : 0.67, 'Tl' : 0.71, 'Pb' : 0.74, 'Bi' : 0.77, 'Po' : 0.70, 'At' : 0.65, 'Fr' : 0.80, 'Ra' : 0.85, 'Ac' : 0.75, 'Th' : 0.78, 'Pa' : 0.72, 'U' : 0.75, 'Np' : 0.70, 'Pu' : 0.68, 'Am' : 0.65, 'Cm' : 0.63, 'Bk' : 0.61, 'Cf' : 0.59, 'Md' : 0.57, 'No' : 0.55, 'Nh' : 0.53, 'Fl' : 0.51, 'Mc' : 0.49, 'Ts' : 0.47, 'Og' : 0.45, 'Lv' : 0.43, 'Ts' : 0.41, 'Nh' : 0.39, 'Mc' : 0.37, 'Lv' : 0.35, 'Ts' : 0.33, 'Nh' : 0.31, 'Mc' : 0.29, 'Lv' : 0.27, 'Ts' : 0.25, 'Nh' : 0.23, 'Mc' : 0.21, 'Lv' : 0.19, 'Ts' : 0.17, 'Nh' : 0.15, 'Mc' : 0.13, 'Lv' : 0.11, 'Ts' : 0.09, 'Nh' : 0.07, 'Mc' : 0.05, 'Lv' : 0.03, 'Ts' : 0.01, 'Nh' : 0.01, 'Mc' : 0.00, 'Lv' : 0.00, 'Ts' : 0.00 }
```



Радіальна густота $r^2 R_{n,l}^2(r)$

- $2s$ 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

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

- Внутрішні електронні шари послаблюють притягування електрона до ядра — екранують зовнішній електрон від ядерного заряду:

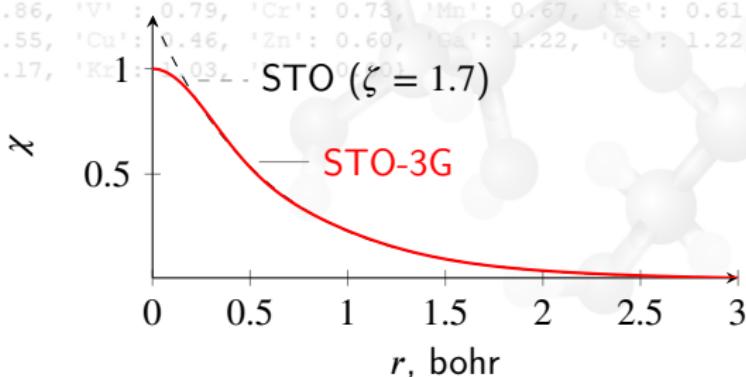
$$\zeta = Z - \sigma$$

```

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Householder et al., Wiley, 1999, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'He' : 0.53, 'Li' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Ar' : 0.99, 'Ne' : 0.84, 'Kr' : 1.14, 'Ti' : 1.38, 'Be' : 0.30,
    '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' : 1.32, 'Xe' : 1.22 }


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


```



Способи розрахунку ефективного заряду ζ

Правила Слейтера

Атоми поділяють на групи

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

- Група електронів, розташована праворуч від розглянутої, вкладу в σ не дає;
- Кожен електрон в даній групі (крім розглянутого) дає внесок, рівний 0,35; виняток становлять 1s-електрони, які дають внесок, рівний 0,30;
- 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;
- 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

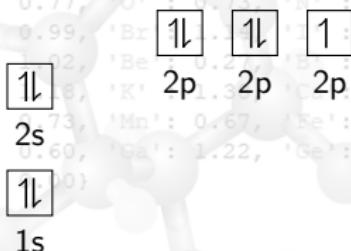
Правила Слейтера

Атоми поділяють на групи

```
## CONSTANTS ##  
# threshold beyond which atoms are considered to have identical cov_rads  
bond_threshold = 0.85
```

$(1s) \quad (2s, 2p) \quad (3s, 3p) \quad (3d) \quad (4s, 4p) \quad (4d) \quad (4f) \dots$

```
# covalent (or ionic) radii from "Handbook of Chemistry" 8th ed., pg 1013-1014  
# "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': 1.02, 'I': 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': 1.18, 'K': 1.30, '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': 1.00}
```



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

Ефективний заряд

Рис.: Скріншот

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

Ефективний заряд

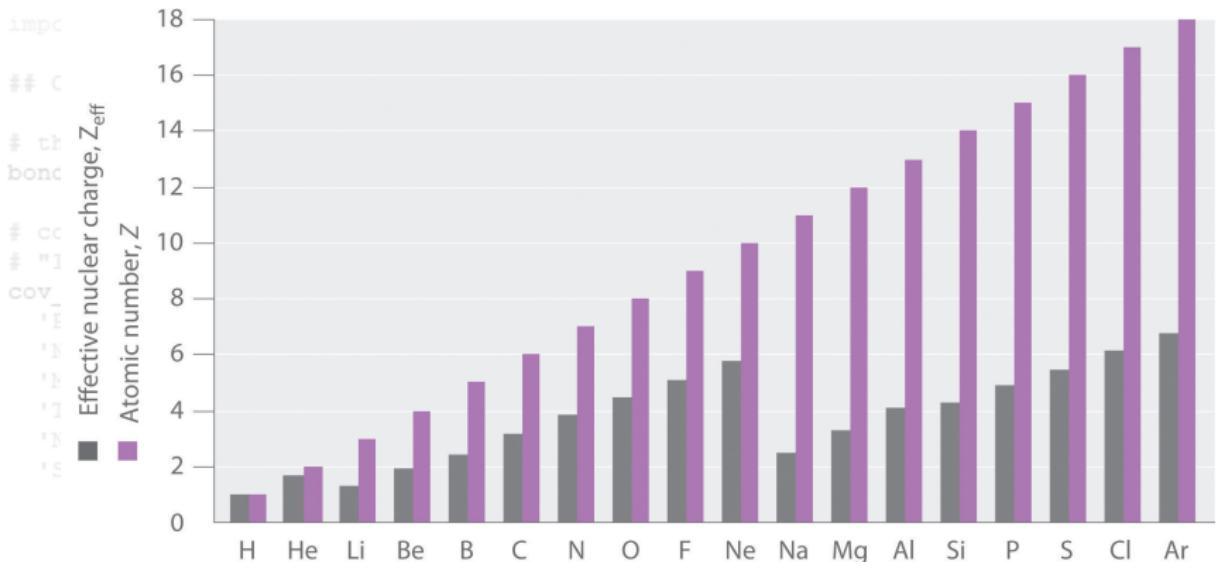


Рис.: Ефективний заряд зовнішніх електронів елементів періодичної таблиці

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 більше 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

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

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

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

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

```
'H': 0.37, 'He': 0.77, 'Li': 0.73, 'Be': 0.75, 'B': 0.71,
```

```
'C': 1.10, 'N': 1.03, 'O': 0.99, 'F': 1.14, 'Ne': 1.33, 'Na': 0.30,
```

```
'Mg': 0.92, 'Al': 1.00, 'Si': 0.98, 'P': 0.77, 'S': 0.88, 'Cl': 1.02,
```

```
'Ar': 1.12, 'K': 1.00, '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': 0.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

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

$$\alpha = a_0^3$$

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

imp

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

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

# covalent (or ionic) radii by atom
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Houk
cov_rads = { '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': 0.60}
```



Correct



Incorrect

e bond cutoff

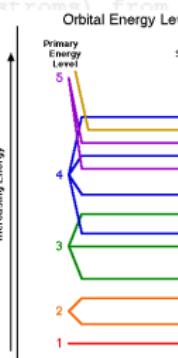
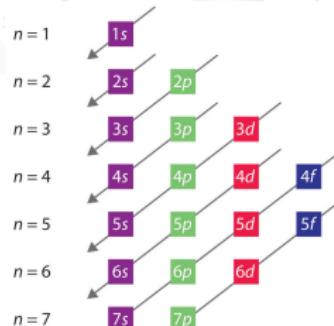
from
gs 1013-1014
.75, 'F': 0.71,
.33, 'He': 0.30,
.88, 'Na': 1.02,
.00, 'Sc': 0.75,
.61, 'Ca': 0.64,
.22, 'As': 1.22,

Принципи заповнення атомних орбіталей

1. Принцип Паулі

2. Правило Маделунга-Клечковського

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



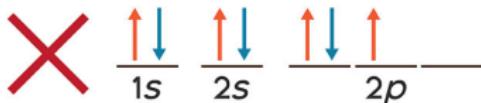
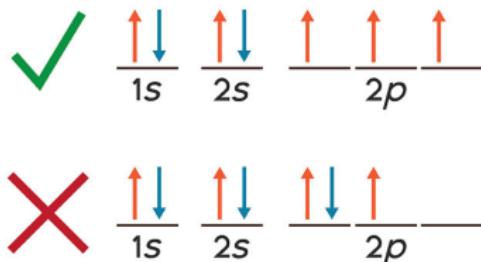
Принципи заповнення атомних орбіталей

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 електронів не можуть одночасно перебувати в одному і тому ж квантовому стані.

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

2. Правило Маделунга-Клечковського

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

'Mg': 0.72,	'Al': 1.30,	'Si': 1.18,	'K': 1.38,	'Ca': 1.00,	'Sc': 0.75,
'Ti': 0.90,	'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,
'Sn': 1.12,	'Pb': 1.03,	'Bi': 0.99,			

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

```

import sys, math
## CONSTANTS
# the hold beyond average of cov radii to determine bond cutoff
bond_cmesh = 1.2
# covalent (or ion) radii by atomic element (stroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, 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,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.07, 'Si' : 1.18, 'Pb' : 1.00, 'Sc' : 0.61, 'Ca' : 1.22, 'K' : 1.20,
    'Ti' : 0.86, 'Cr' : 0.73, 'Zn' : 1.00, 'Ga' : 1.00, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.20, 'Rb' : 1.22,
    'V' : 0.55, 'Cu' : 0.61, 'Zn' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 1.17, 'Sr' : 1.22, 'Cs' : 1.22, 'Ba' : 1.22
}



B      C      N      O      F      Ne


```

Електронні структури sp-гібридизованих атомів

Розрахунки електронної густини методом Хартрі

Методом самоузгодженого поля можна розрахувати розподіл густини заряду в атомі.

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.]

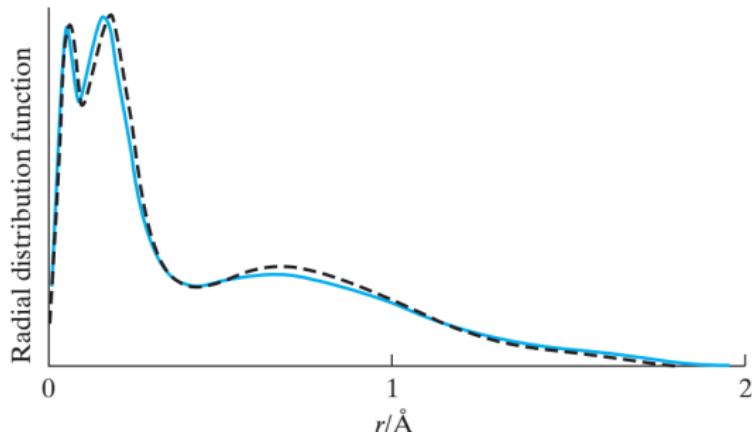
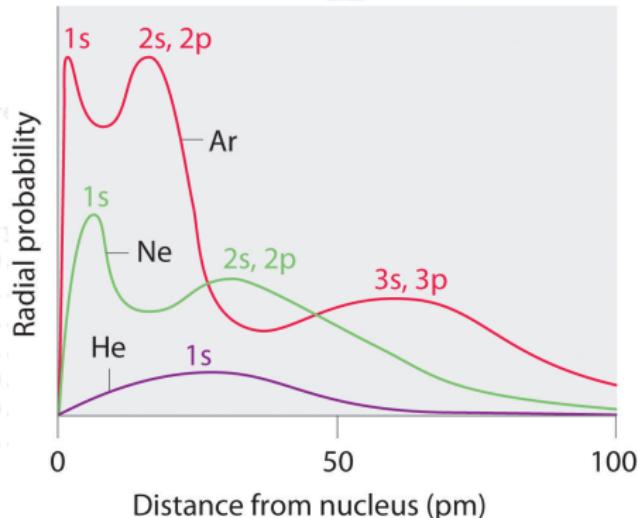


Рис.: 3 книги «Quantum Chemistry» Ira N. Levine, 7ed., Pearson

Розрахунки електронної густини методом Хартрі

Методом самоузгодженого поля можна розрахувати розподіл густини заряду в атомі.



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

Середні радіуси елементів та іонів

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Середній радіус одноелектронної
орбіталі: = 1.2

```
# covalent radii to determine bond cutoff
# "Inorganic Chemistry", 3rd ed., Housecroft, Appendix A
cov_rads = {
    'P' : 1.10, 'S' : 1.05, 'Cl' : 0.77, 'O' : 0.73,
    'Ne' : 0.94, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27,
    'Mg' : 0.77, 'Al' : 0.99, 'B' : 1.14, 'C' : 1.18,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.60,
    'Fe' : 1.17, 'Co' : 1.03, 'Ni' : 0.99}
```

Середні радіуси елементів.

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

$$\langle r \rangle \approx a_0 \frac{3}{2} \frac{n^2}{\zeta}$$

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H							He
37							31
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
752	312	85	77	70	73	72	70
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
186	160	143	118	110	103	99	98
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
227	197	135	123	120	117	114	112
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
248	215	166	140	141	143	133	131
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
265	222	171	175	155	164	142	140

Середні радіуси елементів та іонів

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

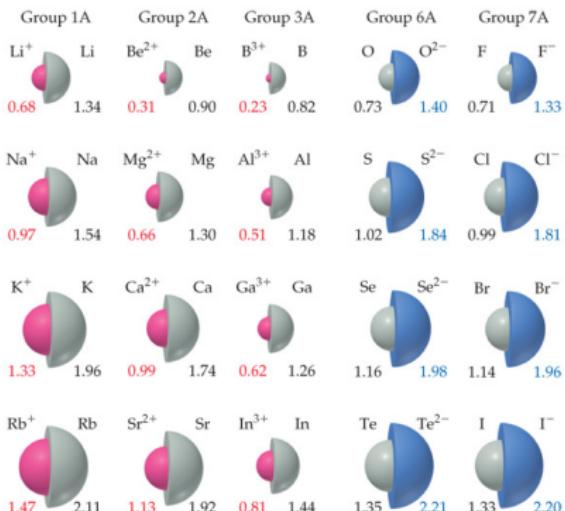
Середній радіус одноелектронної
орбіталі: $r_0 = 1.2$

```
# covalent radii for each atomic element
# "Inorganic Chemistry", 3rd ed., Housecroft, Ar
cov_rads = {
    'P' : 1.10, 'O' : 0.77, 'C' : 0.77, 'N' : 0.79, 'F' : 0.71, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'S' : 1.02, 'Se' : 1.16, 'Te' : 1.35, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.90, 'Mg' : 1.30, 'Ca' : 1.74, 'Sr' : 1.92, 'Ba' : 2.11, 'K' : 1.96, 'Rb' : 2.11, 'Cs' : 2.21, 'Na' : 1.54, 'Mg^2+' : 0.66, 'Al^3+' : 0.51, 'Ga^3+' : 0.62, 'In^3+' : 0.81, 'Tl^+' : 1.33, 'Ca^2+' : 0.99, 'Sr^2+' : 1.13, 'Ba^2+' : 1.47, 'K^+' : 1.33, 'Rb^+' : 1.47, 'Cs^+' : 1.77, 'H' : 0.73, 'Mn' : 0.99, 'Cr' : 0.73, 'V' : 0.79, 'Ti' : 0.86, 'W' : 1.03, 'U' : 0.99, 'Hf' : 1.03, 'Nb' : 0.99, 'Ta' : 1.03, 'Zr' : 1.03, 'Hg' : 1.03, 'Ge' : 1.03, 'As' : 1.03, 'Sb' : 1.03, 'Bi' : 1.03, 'Pb' : 1.03, 'Po' : 1.03, 'At' : 1.03, 'Fr' : 1.03, 'He' : 0.54, 'Ne' : 0.71, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.18, 'Xe' : 1.32, 'Rn' : 1.47, 'Kr^-' : 1.33, 'Xe^-' : 1.47, 'Rn^-' : 1.62, 'Ar^2-' : 1.18, 'Kr^2-' : 1.33, 'Xe^2-' : 1.47, 'Rn^2-' : 1.62, 'Ne^3-' : 0.99, 'Ar^3-' : 1.13, 'Kr^3-' : 1.33, 'Xe^3-' : 1.47, 'Rn^3-' : 1.62, 'Ne^4-' : 0.71, 'Ar^4-' : 0.81, 'Kr^4-' : 0.99, 'Xe^4-' : 1.13, 'Rn^4-' : 1.33, 'Ne^5-' : 0.66, 'Ar^5-' : 0.71, 'Kr^5-' : 0.81, 'Xe^5-' : 0.99, 'Rn^5-' : 1.13, 'Ne^6-' : 0.51, 'Ar^6-' : 0.56, 'Kr^6-' : 0.66, 'Xe^6-' : 0.81, 'Rn^6-' : 1.13, 'Ne^7-' : 0.31, 'Ar^7-' : 0.36, 'Kr^7-' : 0.46, 'Xe^7-' : 0.66, 'Rn^7-' : 1.13, 'Ne^8-' : 0.15, 'Ar^8-' : 0.20, 'Kr^8-' : 0.26, 'Xe^8-' : 0.46, 'Rn^8-' : 1.13}
```

$$\langle r \rangle \approx a_0 \frac{3}{2} \frac{n^2}{\zeta}$$

Середні радіуси деяких іонів.

Дані з сайту <http://www.basicknowledge101.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, pg. 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'Cl': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'C': 0.77, 'Ar': 1.00, 'Mg': 0.72, 'Al': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ca': 1.22, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67,
    'Mg': 0.72, 'Al': 0.30, 'Si': 0.88, 'P': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Na': 1.02, 'K': 1.33, 'Rb': 1.42, 'Cs': 1.66, 'Fr': 1.74, 'He': 0.30,
    'Li': 0.69, 'Be': 0.61, 'Ca': 0.64, 'Sr': 0.75, 'Ba': 0.88, 'Ra': 1.22,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.65, 'Zn': 0.69, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 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

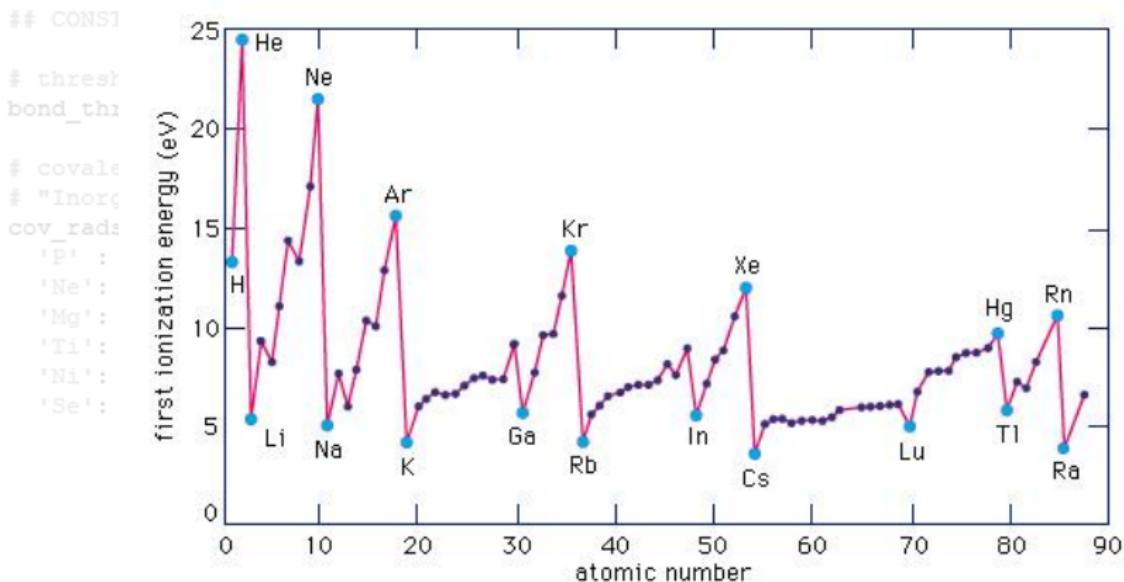
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Energiya elektrona ⇒ yak enerhiya vodnepodobnogo atomu": 014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.95, 'Al': 1.14, 'Li': 1.20, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.97, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'O': 0.73, 'Cl': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Al': 0.67, 'Ca': 0.65, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Al': 0.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Xe': 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.



© 2007 Encyclopædia Britannica, Inc.

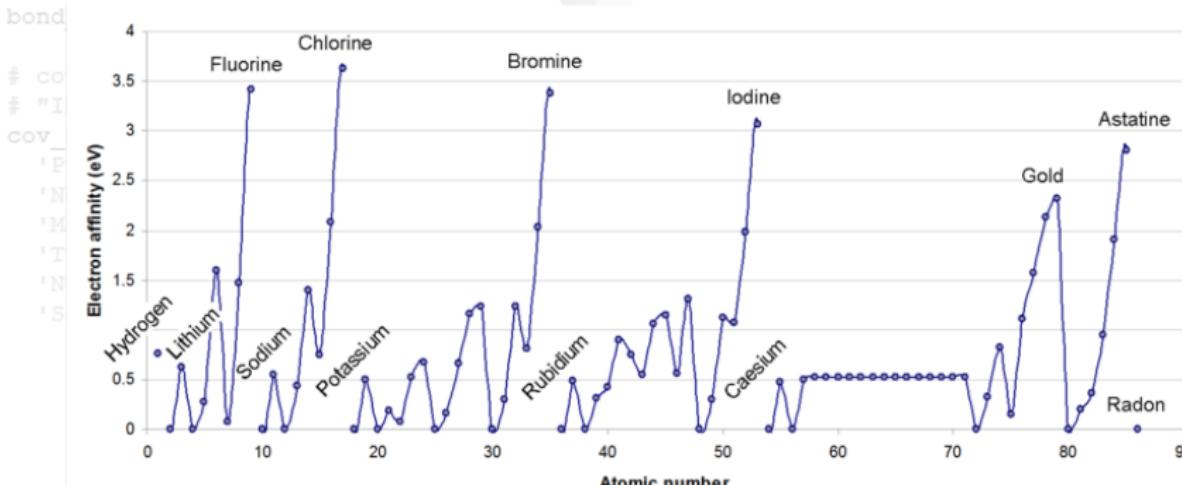
Рис.: Енергія іонізації

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



Зміна характеристик елементів

