

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold for covalent radii (Angstroms) from  
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 }
```

Природа хімічного зв'язку

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Природа хімічного зв'язку

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

Існує два методи розрахунку структури та властивостей молекул:

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft & Sharpe, 1013-1014  
cov_radii = {'H': 0.37, 'C': 0.76, 'N': 0.71, 'O': 0.66, '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': 0.73, '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}
```

1. Метод молекулярних орбіталей (МО-ЛКАО)

2. Метод валентних зв'язків (ВЗ)

Природа хімічного зв'язку

В методі МО-ЛКАО молекула розглядається з такої ж точки зору як і атом:

```
## CONSTANTS ##
```

1. Кожному електрону в молекулі відповідає ψ -функція — молекулярна орбіталь

```
# threshold beyond which covalent radii to determine bond cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

2. Хвильова функція молекули характеризується набором квантових чисел

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

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

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

```
'P': 0.86, 'S': 0.88, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Ba': 1.35,
```

```
'Ne': 0.58, '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': 0.58, 'V': 0.45, 'Zn': 0.60, 'Fe': 0.71, 'Cu': 0.75, 'Ag': 1.22,
```

```
'Ni': 0.58, 'Au': 1.22, 'Pt': 1.22, 'As': 1.22,
```

```
'Se': 1.17, 'Te': 1.35, 'Po': 1.35, 'At': 1.35, 'Fr': 1.35,
```

3. Хвильовій функції відповідає енергія. Повна енергія молекули — енергія заповнених МО.

4. Електронна структура молекули встановлюється принципами побудови (мінімуму енергії, Паулі, Гунда)

5. Метод Хартрі-Фока для молекул

Ключ до розробки методу молекулярних орбіталей — задача про найпростішу молекулярну систему — молекулярний іон водню H_2^+

Природа хімічного зв'язку

В методі МО-ЛКАО молекула розглядається з такої ж точки зору як і атом:

```
## CONSTANTS ##
```

1. Кожному електрону в молекулі відповідає ψ -функція — молекулярна орбіталь

```
# threshold beyond which covalent radii to determine bond cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

2. Хвильова функція молекули характеризується набором квантових чисел

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

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

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

```
'P': 0.88, 'S': 0.88, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Ba': 1.35,
```

```
'Ne': 0.58, 'Ar': 0.98, 'Kr': 1.16, 'Xe': 1.41, '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': 0.58, 'V': 0.58, 'Cr': 0.58, 'Mn': 0.58, 'Fe': 0.58, 'Co': 0.58,
```

```
'Ni': 0.58, 'Cu': 0.58, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

```
'Se': 1.17, 'Br': 1.14, 'Kr': 1.16, 'Xe': 1.41, 'Ba': 1.35,
```

```
'La': 1.35, 'Ce': 1.35, 'Pr': 1.35, 'Nd': 1.35, 'Pm': 1.35,
```

```
'Sm': 1.35, 'Eu': 1.35, 'Gd': 1.35, 'Tb': 1.35, 'Dy': 1.35,
```

```
'Ho': 1.35, 'Er': 1.35, 'Y': 1.35, 'Zr': 1.35, 'Nb': 1.35,
```

```
'Mo': 1.35, 'Tc': 1.35, 'Ru': 1.35, 'Rh': 1.35, 'Pd': 1.35,
```

```
'Ag': 1.35, 'Cd': 1.35, 'In': 1.35, 'Sn': 1.35, 'Sb': 1.35,
```

```
'Te': 1.35, 'I': 1.35, 'Xe': 1.41, 'Cs': 1.35, 'Ba': 1.35,
```

```
'La': 1.35, 'Ce': 1.35, 'Pr': 1.35, 'Nd': 1.35, 'Pm': 1.35,
```

```
'Sm': 1.35, 'Eu': 1.35, 'Gd': 1.35, 'Tb': 1.35, 'Dy': 1.35,
```

```
'Ho': 1.35, 'Er': 1.35, 'Y': 1.35, 'Zr': 1.35, 'Nb': 1.35,
```

```
'Mo': 1.35, 'Tc': 1.35, 'Ru': 1.35, 'Rh': 1.35, 'Pd': 1.35,
```

```
'Ag': 1.35, 'Cd': 1.35, 'In': 1.35, 'Sn': 1.35, 'Sb': 1.35,
```

```
'Te': 1.35, 'I': 1.35, 'Xe': 1.41, 'Cs': 1.35, 'Ba': 1.35,
```

```
'La': 1.35, 'Ce': 1.35, 'Pr': 1.35, 'Nd': 1.35, 'Pm': 1.35,
```

```
'Sm': 1.35, 'Eu': 1.35, 'Gd': 1.35, 'Tb': 1.35, 'Dy': 1.35,
```

3. Хвильовій функції відповідає енергія. Повна енергія молекули — енергія заповнених МО.

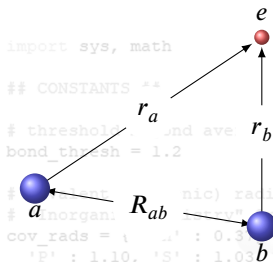
4. Електронна структура молекули встановлюється принципами побудови (мінімуму енергії, Паулі, Гунда)

5. Метод Хартрі-Фока для молекул

Ключ до розробки методу молекулярних орбіталей — задача про найпростішу молекулярну систему — молекулярний іон водню H_2^+

Молекулярний іон H_2^+

Гамільтоніан системи



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R_{ab}}.$$

В атомній системі одиниць

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R_{ab}}.$$

Рівняння Шредінгера

$$\hat{H} \phi^{\text{MO}}(\vec{r}_a, \vec{r}_b | \vec{R}_{ab}) = E_e \phi^{\text{MO}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \vec{R}_{ab}),$$

де $\phi^{\text{MO}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \vec{R}_{ab})$ — молекулярна орбіталь.

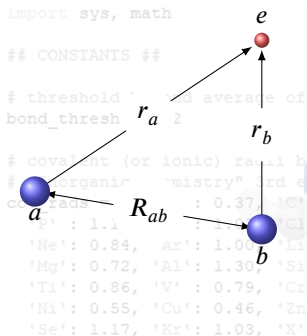
Рівняння розв'язується точно (в еліптичній системі координат).

[Mitin A. V. Analytical solution of the Schrödinger equation for the hydrogen molecular ion H_2^+ . 2015.

URL: <https://arxiv.org/pdf/1508.01359.pdf>]

Молекулярний іон H_2^+

Хвильові функції



Оскільки молекулярний іон H_2^+ — єдина молекулярна система для якої можна отримати аналітичний розв'язок, то доцільно винайти наближення, яке б з високою точністю описало цю систему і вказало шлях для його використання для більш складних систем, для яких отримати точний аналітичний розв'язок вже неможливо.

МО ЛКАО

Ідея наближення — представити молекулярну орбіталь як лінійну комбінацію атомних орбіталей

$$\phi^{\text{MO}} = 1/\sqrt{2}(c_a\chi_a^{\text{AO}} + c_b\chi_b^{\text{AO}})$$

Атомні орбіталі для H_2^+ можна взяти як для атома водню:

$$\chi_a^{\text{AO}} = 1/\sqrt{\pi}e^{-r_a}, \quad \chi_b^{\text{AO}} = 1/\sqrt{\pi}e^{-r_b}.$$

Молекулярний іон H_2^+

Нормувальний множник та інтеграл перекриття

Реалізація МО ЛКАО:

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

$$\phi_S^{\text{MO}} = \frac{c}{\sqrt{2}} \left(\chi_a^{\text{AO}} + \chi_b^{\text{AO}} \right), \quad c_a = c_b = c$$

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

$$\phi_A^{\text{MO}} = \frac{c}{\sqrt{2}} \left(\chi_a^{\text{AO}} - \chi_b^{\text{AO}} \right), \quad c_a = -c_b = c$$

```
# covalent (or ionic) radii by 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' : 0.94, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.02, 'Xe' : 0.27, 'Cs' : 0.88, 'Na' : 1.02,
```

```
'Mg' : 0.72, 'Ca' : 0.99, 'Sr' : 1.17, 'Ba' : 1.26, 'Pb' : 1.25, 'Bi' : 1.25,
```

```
'Ti' : 0.60, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.83, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.61,
```

```
'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 }
```

$$\int |\phi_{S,A}^{\text{MO}}|^2 dV = \frac{c^2}{2} \left(\int |\chi_a^{\text{AO}}|^2 dV + \int |\chi_b^{\text{AO}}|^2 dV \pm 2 \int \chi_a^{\text{AO}} \chi_b^{\text{AO}} dV \right) =$$
$$= \frac{c^2}{2} \left(2 \pm 2 \int \chi_a^{\text{AO}} \phi_b^{\text{AO}} dV \right) = c^2 (1 \pm S) = 1$$

де S – інтеграл перекриття (перекриття орбіталей **одного і того ж електрона**):

$$S = \int \chi_a^{\text{AO}} \chi_b^{\text{AO}} dV$$

Молекулярний іон H_2^+

Нормувальний множник та інтеграл перекриття

Реалізація МО ЛКАО:

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

$$\phi_S^{\text{MO}} = \frac{c}{\sqrt{2}} \left(\chi_a^{\text{AO}} + \chi_b^{\text{AO}} \right), \quad c_a = c_b = c$$

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

$$\phi_A^{\text{MO}} = \frac{c}{\sqrt{2}} \left(\chi_a^{\text{AO}} - \chi_b^{\text{AO}} \right), \quad c_a = -c_b = c$$

```
# covalent (or ionic) radii by Pauling (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' : 0.94, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.02, 'Xe' : 0.27, 'Cs' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
'Mg' : 0.72, 'Ca' : 0.99, 'Sr' : 1.17, 'Ba' : 1.35, 'K' : 0.86, 'Rb' : 0.75,  
'Ti' : 0.60, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.93, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.61,  
'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 }
```

$$\int |\phi_{S,A}^{\text{MO}}|^2 dV = \frac{c^2}{2} \left(\int |\chi_a^{\text{AO}}|^2 dV + \int |\chi_b^{\text{AO}}|^2 dV \pm 2 \int \chi_a^{\text{AO}} \chi_b^{\text{AO}} dV \right) =$$
$$= \frac{c^2}{2} \left(2 \pm 2 \int \chi_a^{\text{AO}} \phi_b^{\text{AO}} dV \right) = c^2 (1 \pm S) = 1$$

Нормувальний множник:

$$c = \frac{1}{\sqrt{(1 \pm S)}}$$

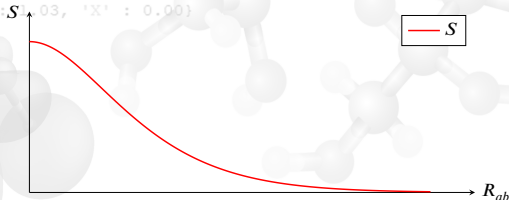
Молекулярний іон H_2^+

Інтеграл перекриття. Фізичний смисл

Для утворення хімічного зв'язку – необхідне перекривання хвильових функцій (атомних орбіталей)!

Перекриття атомних орбіталей залежить від відстані між атомами:
при $R_{ab} \rightarrow \infty$, $S \rightarrow 0$, при $R_{ab} \rightarrow 0$, $S \rightarrow 1$.

$$S = e^{-R_{ab}} \left(1 + R_{ab} + \frac{1}{3} R_{ab}^2 \right)$$



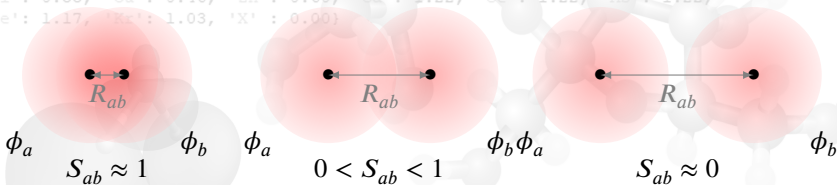
Молекулярний іон H_2^+

Інтеграл перекриття. Фізичний смисл

Для утворення хімічного зв'язку – необхідне перекривання хвильових функцій (атомних орбіталей)!

Перекриття атомних орбіталей залежить від відстані між атомами:
при $R_{ab} \rightarrow \infty$, $S \rightarrow 0$, при $R_{ab} \rightarrow 0$, $S \rightarrow 1$.

$$S = e^{-R_{ab}} \left(1 + R_{ab} + \frac{1}{3} R_{ab}^2 \right)$$



Молекулярний іон H_2^+

Молекулярні орбіталі

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold  
bond_thresh = 2
```

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

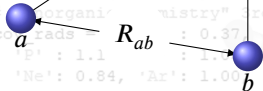
```
# 'Organic Chemistry' 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, p. 1013-1014
```

```
covalent_radii = {'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'S': 1.02, 'P': 1.1, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.00, 'Ca': 1.00, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.77, 'Fe': 0.76, 'Co': 0.75, '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}
```

Симетрична та антисиметрична ϕ -функції, утворені за допомогою одноелектронних χ -функцій — атомних орбіталей — називаються молекулярними орбіталами:

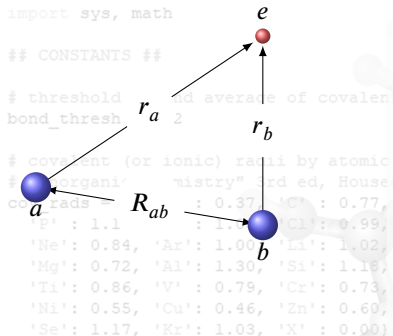
$$\phi_S^{\text{MO}} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_a^{\text{AO}} + \chi_b^{\text{AO}})$$

$$\phi_A^{\text{MO}} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_a^{\text{AO}} - \chi_b^{\text{AO}})$$



Молекулярний іон H_2^+

Молекулярні орбіталі



Молекулярний іон H_2^+

Енергія системи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

При розрахунку енергії за формулою:

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

```
# covalent (or ionic) radii in Angstroms  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, p. 1013-1014  
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 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' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
# 'Ti' : 0.86, 'V' : 0.80, 'Cr' : 0.75, 'Mn' : 0.75, 'Fe' : 0.75, 'Co' : 0.75,  
# 'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,  
# 'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.10 }
```

Розглянемо інтеграли:

$$E_{S,A} = \langle \phi_{S,A} | \hat{H} | \phi_{S,A} \rangle = \frac{H_{aa} \pm H_{bb}}{1 \pm S},$$

$$H_{aa} = H_{bb} = \langle \phi_a | \hat{H} | \phi_a \rangle = \langle \chi_b | \hat{H} | \chi_b \rangle$$

$$H_{ab} = H_{ba} = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_b \rangle$$

Молекулярний іон H_2^+

Енергія системи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

При розрахунку енергії за формулою:

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

```
# covalent (or ionic) radii in Å
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, Table 6.13-1014
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' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
'Mg' : 0.72, 'Al' : 0.57, 'Si' : 0.48, 'P' : 0.38, 'S' : 0.36, 'Cl' : 0.34,
'Ti' : 0.86, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Se' : 1.22, 'As' : 1.22,
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Se' : 1.22, 'As' : 1.22,
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

$$H_{aa} = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_a \rangle = \left\langle \chi_a \left| \hat{H}_a - \frac{1}{r_b} + \frac{e^2}{R_{ab}} \right| \chi_a \right\rangle = E_H + J + \frac{1}{R_{ab}},$$

де $J = \left\langle \chi_a \left| -\frac{e^2}{r_b} \right| \chi_a \right\rangle$ — кулонівський інтеграл.

Молекулярний іон H_2^+

Енергія системи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

При розрахунку енергії за формулою:

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

```
# covalent (or ionic) radii in Angstroms  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, Table 6.13-1014  
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' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 0.30, 'Si' : 1.11, 'K' : 1.38, 'Ca' : 0.99, 'Sc' : 0.75,  
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.91, 'Cr' : 0.67, '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 }
```

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

$$E_{S,A} = \langle \phi_{S,A} | \hat{H} | \phi_{S,A} \rangle = \frac{H_{aa} \pm H_{bb}}{1 \pm S},$$

$$H_{ab} = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_b \rangle = \left\langle \chi_a \left| \hat{H}_a - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R_{ab}} \right| \chi_b \right\rangle = E_H S + \beta + \frac{1}{R_{ab}} S,$$

де $\beta = \left\langle \chi_a \left| -\frac{e^2}{r_b} \right| \chi_b \right\rangle$ — резонансний інтеграл.

Молекулярний іон H_2^+

Енергія системи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

При розрахунку енергії за формулою:

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

```
# covalent (or ionic)  $E_{S,A} = \langle \phi_{S,A} | \hat{H} | \phi_{S,A} \rangle = \frac{H_{aa} \pm H_{bb}}{1 \pm S}$ ,  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, 1013-1014
```

```
cov_rads = { '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,  
'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' : 0.75, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,  
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.42, 'Ga' : 1.22, 'As' : 1.22,  
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

Повна енергія системи дорівнює:

$$E(R_{ab}) = E_H + \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{J \pm \beta}{1 \pm S}$$

Молекулярний іон H_2^+

Значення інтегралів

```
import sys, math
```

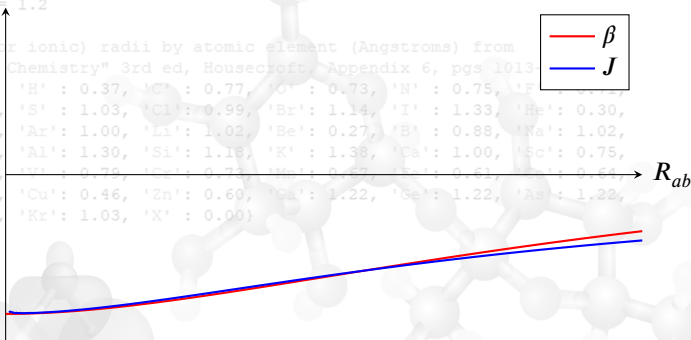
```
## CONSTANTS  $\beta = -e^{-R_{ab}}(1 + R_{ab})$   $J = -\frac{1}{R_{ab}} [1 - e^{-2R_{ab}}(1 + R_{ab})]$ 
```

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

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

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

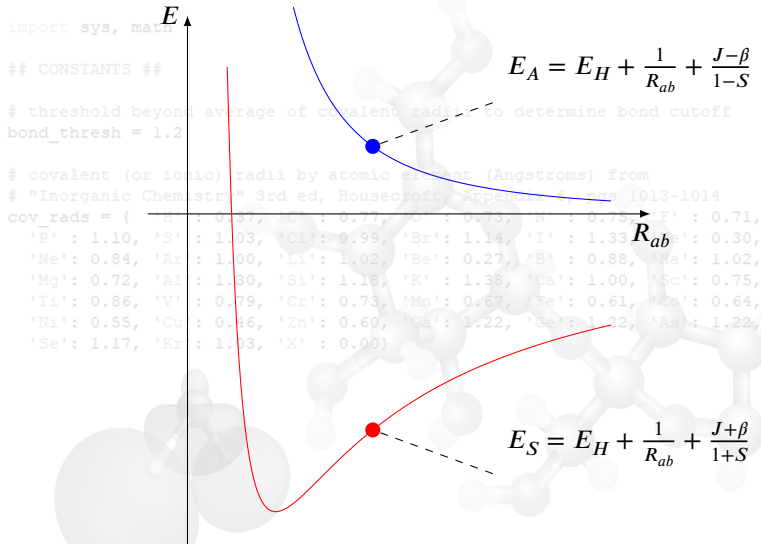
```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,  
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,  
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.77, '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 }
```



При $R_{ab} \rightarrow 0$, $\beta = -1$, $J = -1$

Молекулярний іон H_2^+

Енергія системи в залежності від міжядерної відстані



Зв'язуюча та розрихлююча орбіталі

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

covalent (or ) by atomic element (Angstroms) from

"Inorganic Chemistry", ed. Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014. 2 $I_{\text{H}} = 0$

sigma antibond

$$\Delta E = E - E_H = \frac{R}{1 + S}$$

E

$|\alpha| = 0.79$, $|\beta| = 1.30$, $|\gamma| = 1.18$, $|\delta| = 1.00$, $|\epsilon| = 1.00$, $|\zeta| = 0.75$

Підвищення енергії системи

(зв'язок не утворюється).

... (зв'язок не утворюється).

'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}

sigma bond

$$\phi_A = \frac{\chi_a - \chi_b}{\sqrt{(\chi_a - \chi_b)^2 + (\chi_c - \chi_d)^2}}$$
$$\frac{1}{2}(1-S)$$

Figure 1. The effect of the α -value on the β -value. The α -value is the probability of a false discovery rate (FDR) and the β -value is the probability of a false discovery rate (FDR). The α -value is the probability of a false discovery rate (FDR) and the β -value is the probability of a false discovery rate (FDR).

$$e^2 \quad J - \beta$$
$$\Delta E = E - E_H = \frac{c}{2} + \frac{p}{2}$$
$$R_{ab} = (1 - S)$$

Зниження енергії системи
(утворення зв'язку):

$$\phi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_a + \chi_b)$$

$$\Delta E = E - E_H = \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{J + \beta}{1 + S}$$

Підвищення енергії системи
(зв'язок не утворюється):

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_a - \chi_b)$$

$$\Delta E = E - E_H = \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{J - \beta}{1 - S}$$

Зв'язуюча та розрихлююча орбіталі

```
# covalent (orange) by atomic element
```

sigma antibond

sigma antibond C 0.77, O : 0.73, N : 0.73, F : 0.71,

Г

E e^- : 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,

'Hg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.48, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,

'i': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,

'Ni': 0.55, 'p': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22

$$\phi_S = \frac{1}{\chi} \left(\chi \right)$$

sigma bond

 $\sqrt{z(1+z)}$

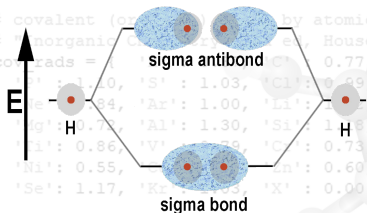
Відповідно орбітали

Відповідно до опитувань

веться функцією Φ_{σ} н

Вектор \vec{v} называется функцией Φ_S на S , если

ЗВ'ЯЗУЮЧОЮ.



$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_a - \chi_b)$$

Зв'язок в стані, що описується функцією Ψ_A , не утворюється. Така молекулярна орбіталь називається антизв'язуючою, або **розрихлюючою**.

$$\phi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_a + \chi_b)$$

Відповідно орбіталей що описується функцією Φ_S називається зв'язуючою.

Молекулярний іон H_2^+

Кватново-механічна інтерференція

```
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. Housecroft, Appendix 5, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = {  
'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71, 'Si' : 1.11, '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' : 0.73, 'Mn' : 1.57, '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' : 1.40, 'Rn' : 0.00}
```

Рис.: Електрон перебуває між ядрами. Утворюється зв'язок



одночасно



Рис.: Електрон перебуває поза ядрами. Зв'язку немає

Типи молекулярних орбіталей

У двоатомній молекулі вже існує обраний напрям (вісь симетрії) — лінія зв'язку між молекулами (вісь z).

```
## 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, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

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

```
'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' : 1.33, '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' : 0.63, 'Cu' : 0.61, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 0.62, 'Ge' : 0.61,
```

```
'As' : 0.61, 'Se' : 0.61, 'Br' : 0.61, 'Kr' : 0.61, 'Rb' : 1.33,
```

```
'Sr' : 1.00, 'Y' : 0.61, 'Zr' : 0.61, 'Nb' : 0.61, 'Mo' : 0.61,
```

```
'Tc' : 0.61, 'Ru' : 0.61, 'Rh' : 0.61, 'Pd' : 0.61, 'Ag' : 0.61,
```

```
'Cd' : 0.61, 'In' : 0.61, 'Sn' : 0.61, 'Sb' : 0.61, 'Te' : 0.61,
```

```
'I' : 1.33, 'Xe' : 0.61, 'Ba' : 1.00, 'La' : 0.61, 'Ce' : 0.61,
```

```
'Pr' : 0.61, 'Nd' : 0.61, 'Pm' : 0.61, 'Sm' : 0.61, 'Eu' : 0.61,
```

```
'Gd' : 0.61, 'Tb' : 0.61, 'Dy' : 0.61, 'Ho' : 0.61, 'Er' : 0.61,
```

```
'Yb' : 0.61, 'Lu' : 0.61, 'Hf' : 0.61, 'Ta' : 0.61, 'W' : 0.61,
```

```
'Re' : 0.61, 'Os' : 0.61, 'Ir' : 0.61, 'Pt' : 0.61, 'Au' : 0.61,
```

```
'Hg' : 0.61, 'Tl' : 0.61, 'Pb' : 0.61, 'Bi' : 0.61, 'Po' : 0.61,
```

```
'At' : 0.61, 'Rn' : 0.61, 'Fr' : 1.33, 'Ra' : 1.00, 'Ac' : 0.61,
```

```
'Th' : 0.61, 'Pa' : 0.61, 'U' : 0.61, 'Np' : 0.61, 'Pu' : 0.61,
```

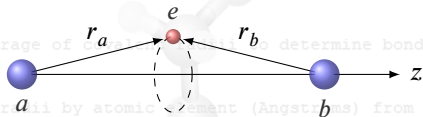
```
'Am' : 0.61, 'Cm' : 0.61, 'Bk' : 0.61, 'Cf' : 0.61, 'Es' : 0.61,
```

```
'Fm' : 0.61, 'Md' : 0.61, 'No' : 0.61, 'Lr' : 0.61, 'La' : 0.61,
```

```
'Ce' : 0.61, 'Pr' : 0.61, 'Nd' : 0.61, 'Pm' : 0.61, 'Sm' : 0.61,
```

```
'Eu' : 0.61, 'Gd' : 0.61, 'Tb' : 0.61, 'Dy' : 0.61, 'Ho' : 0.61,
```

```
'Er' : 0.61, 'Yb' : 0.61, 'Lu' : 0.61, 'Hf' : 0.61, 'Ta' : 0.61,
```



Квантове число

$$\lambda = |m|$$

визначає проекцію орбітального моменту імпульсу електрона на вісь z — лінію, що сполучає ядра молекули.

Стани з значеннями λ позначають літерами грецького алфавіту:

Значення λ	0	1	2	3	4
Позначення	σ	π	δ	ϕ	γ

Молекулярні орбіталі H_2^+

Симетрія

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyo  
bond_thresh = 1.
```

```
# covalent (or i  
# "Inorganic Che
```

```
cov_rads = { 'H'
```

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

```
'Ne': 0.84, 'F'
```

```
'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': 0.59, 'Cu': 0.52, 'Zn': 0.47, 'Ga': 0.42, 'Ge': 0.37, 'As': 0.32,
```

```
'Se': 0.27, 'Br': 0.22, 'Kr': 0.17, 'Rb': 0.12, 'Sr': 0.07, 'Y': 0.02,
```

```
'Zr': 0.02, 'Nb': 0.02, 'Mo': 0.02, 'Tc': 0.02, 'Ru': 0.02, 'Rh': 0.02,
```

```
'Pd': 0.02, 'Ag': 0.02, 'Cd': 0.02, 'In': 0.02, 'Sn': 0.02, 'Sb': 0.02,
```

```
'Te': 0.02, 'I': 0.02, 'Xe': 0.02, 'Ba': 0.02, 'La': 0.02, 'Ce': 0.02,
```

```
'Pr': 0.02, 'Nd': 0.02, 'Pm': 0.02, 'Sm': 0.02, 'Eu': 0.02, 'Gd': 0.02,
```

```
'Tb': 0.02, 'Dy': 0.02, 'Ho': 0.02, 'Er': 0.02, 'Tm': 0.02, 'Yb': 0.02,
```

```
'Lu': 0.02, 'Hf': 0.02, 'Ta': 0.02, 'W': 0.02, 'Re': 0.02, 'Os': 0.02,
```

```
'Ir': 0.02, 'Pt': 0.02, 'Au': 0.02, 'Hg': 0.02, 'Tl': 0.02, 'Pb': 0.02,
```

```
'Bi': 0.02, 'Po': 0.02, 'At': 0.02, 'Rn': 0.02, 'Fr': 0.02, 'Ra': 0.02,
```

```
'Ac': 0.02, 'Th': 0.02, 'Pa': 0.02, 'U': 0.02, 'Np': 0.02, 'Pu': 0.02,
```

```
'Am': 0.02, 'Cm': 0.02, 'Bk': 0.02, 'Cf': 0.02, 'Es': 0.02, 'Fm': 0.02,
```

```
'Md': 0.02, 'Dh': 0.02, 'Ds': 0.02, 'Mt': 0.02, 'Boh': 0.02, 'Ute': 0.02,
```

```
'Lr': 0.02, 'Hf': 0.02, 'Ta': 0.02, 'W': 0.02, 'Re': 0.02, 'Os': 0.02,
```

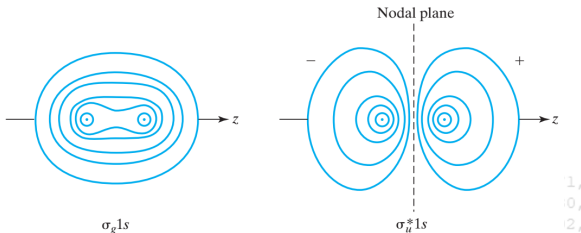


Рис.: Ізопверхні величини $|\phi|$ для σ_g (ліворуч) та σ_u^* (праворуч) молекулярних орбіталей молекулярного іона H_2^+ .

σ_g — зв'язуюча σ -молекулярна орбіталь (індекс g — означає gerade (нім. парний))

σ_u^* — розривлюча σ -молекулярна орбіталь (індекс u — означає ungerade (нім. непарний))

Симетрія

'Ti': 0.86, 'V': 0.14

И.С. ИЗОТОВ

молекулярні

Казенішүү

КАНОНИЧНИ

аметральнo

ДКМ ОБРАЗ

жким оперу

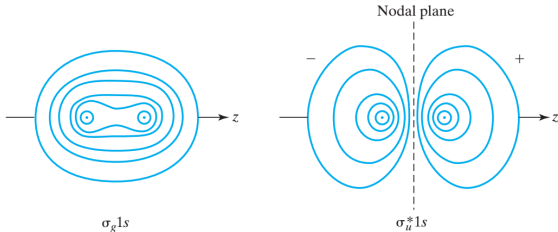
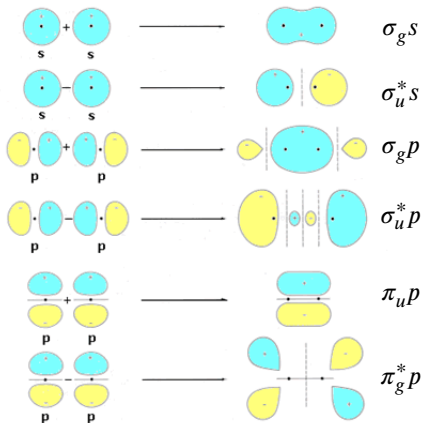


Рис.: Ізоповхні величини $|\phi|$ для σ_g (ліворуч) та σ_u^* (праворуч) молекулярних орбіталей молекулярного іона H_2^+ .

Канонічні молекулярні орбіталі делокалізовані по всій молекулі. Це діаметрально протилежно до локалізованого двохелектронного зв'язку, яким оперує **метод валентних зв'язків**.

Перекривання молекулярних орбіталей



s -атомні орбіталі можуть утворити лише σ -молекулярні орбіталі.

p -атомні орбіталі можуть утворити σ - та π -молекулярні орбіталі.

d -атомні орбіталі можуть утворити σ -, π - та δ -молекулярні орбіталі.

Рис.: Вигляд σ - та π -молекулярних орбіталей

Принцип побудови молекулярних орбіталей

1. Одноелектронне наближення в атомах дозволило використовувати принцип побудови для атомів і пояснити структуру.
2. Воднеподібні орбіталі у багатоелектронних атомах довелося дещо змінити з урахуванням впливу міжелектронного відштовхування (зняття виродження по l тощо).
3. Точно так одноелектронне наближення в молекулах — молекулярні орбіталі, отримані при розв'язку задачі для H_2^+ можна взяти за основу і використовувати в багатоелектронних системах з відповідними «виправленнями».
4. Основою для «виправлення» служать вже АО, для реальних атомів $2s$ -рівень, наприклад, розташований нижче 2 тощо.
5. Принцип побудови для молекул ґрунтується на тих же засадах, що і для атомів — енергетичний критерій, принцип Паулі, правило Гунда.

Електрони прагнуть зайняти найбільш низько розташовані МО, але принцип Паулі не дозволяє розташовуватися на одній МО більш, ніж двом електронам (з протилежними спінами).

Схема МО H_2^+

Електронна конфігурація молекул

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
bond_cutoff = 1.2
```

Подібно до того, як ми представляли електронну конфігурацію атомів шляхом заповнення орбіталей (наприклад, $1s^2 2s^2$), так ми будемо представляти двоатомні молекули шляхом заповнення орбіталей, що призводить до молекулярних електронних конфігурацій, таких, наприклад як

```
cov_rad = {'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71, 'S': 1.10, 'P': 1.10, 'Cl': 1.00, 'Br': 1.20, 'I': 1.30, 'B': 0.27, 'Al': 1.02, 'Mg': 0.72, '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, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2$

Схема МО H_2^+

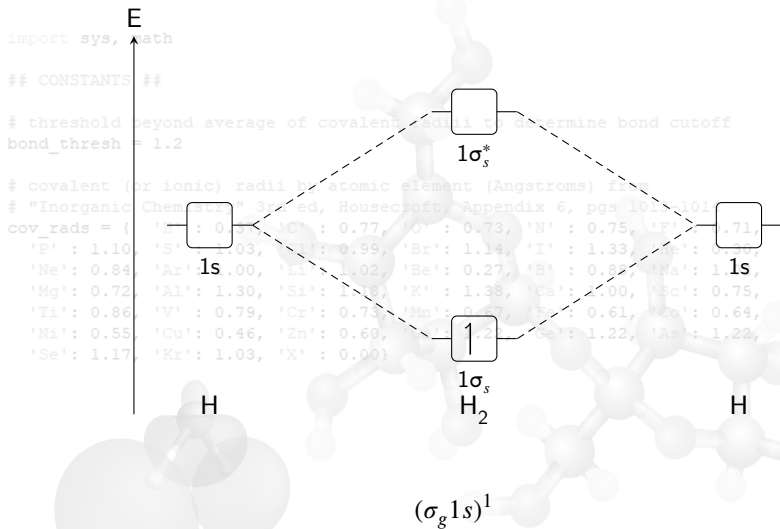


Схема МО H_2^+

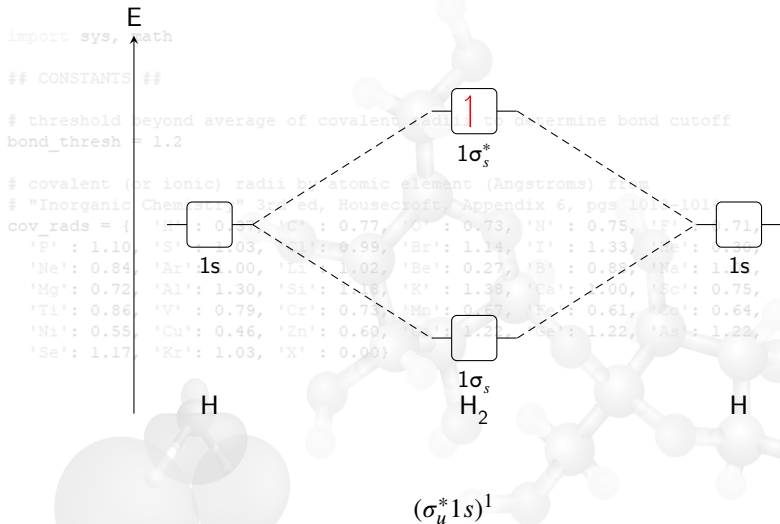
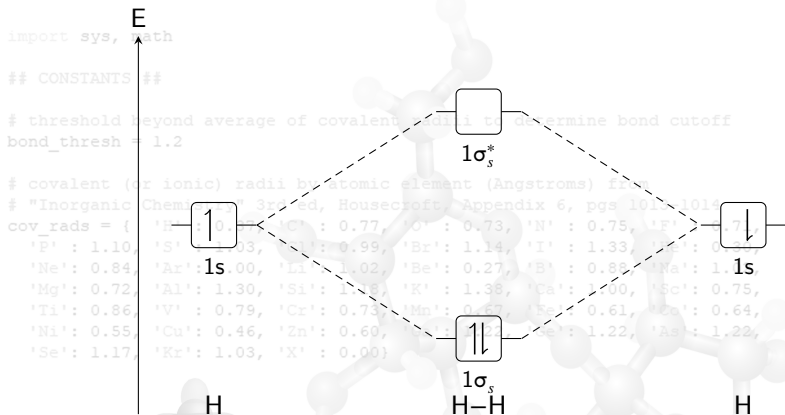


Схема МО для гомоядерных двоатомных молекул

Молекула H_2



$1\sigma_s^*$

1

1s

1s

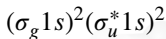
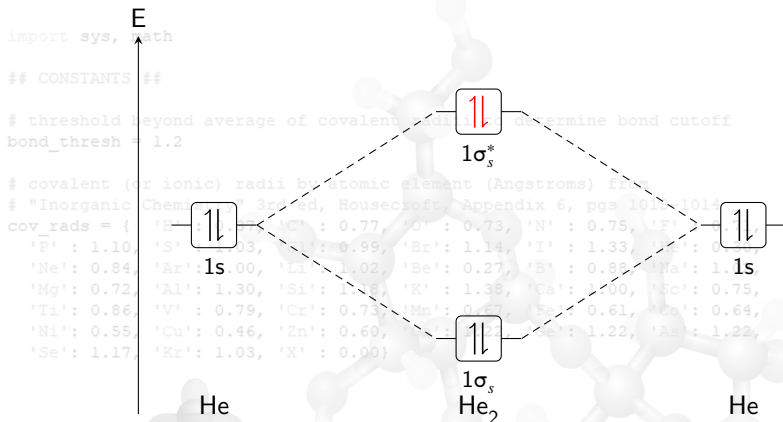
$1\sigma_s$

H-H

$(\sigma_g 1s)^2$

Схема МО для гомоядерних двоатомних молекул

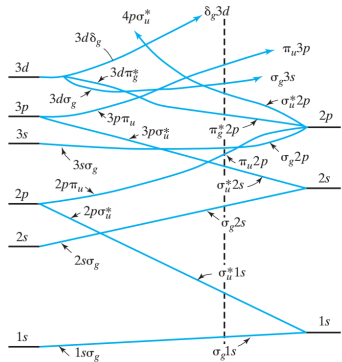
Молекула He_2



Молекула за нормальних умов не виникає.

Кореляційна діаграма для двоатомних молекул

Кореляційні діаграми показують, як змінюється енергія орбіталі при зміні міжатомної відстані.



United-atom
state

Separated-atoms
state

Розрихлюючі орбіталі завжди відповідають орбіталям об'єднаного атома з більшим головним квантовим числом (промотування).

Правило неперетинання

Енергії МО з однаковою симетрією не можуть перетинатися.

Схема МО для гомоядерних двоатомних молекул другого періоду

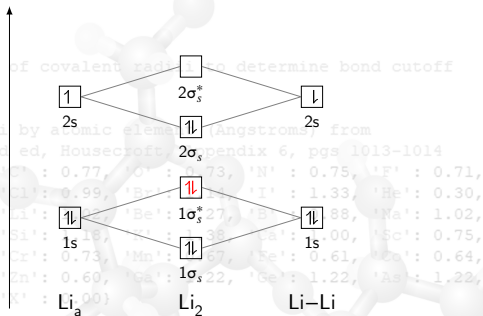
Молекула Li_2

```
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, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'He' : 0.30, 'Li' : 0.15, 'Be' : 0.35, 'B' : 0.42, 'C' : 0.75, 'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'Na' : 1.02, 'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'P' : 1.18, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'Na' : 1.02,
              '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' : 1.00 }
```



Електронна конфігурація молекули Li_2

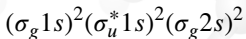


Схема МО для гомоядерних двоатомних молекул другого періоду

Молекула Be₂

```
import sys, math
```

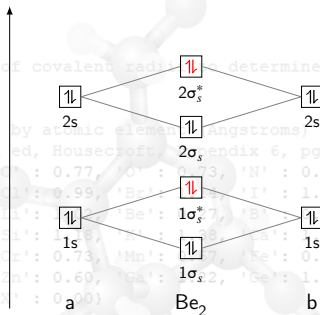
```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element in 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' : 1.28, 'Be' : 0.88, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
               'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 2.28, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
               'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.77, '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' : 0.90 }
```



Електронна конфігурація молекули Be₂

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2$$

Молекула нестабільна і за нормальних умов не виникає.

Схема МО для гомоядерних двоатомних молекул

Молекула B_2

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

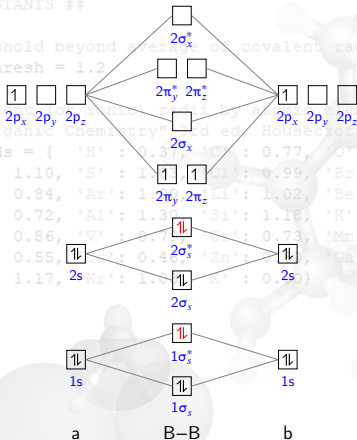
```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent radii by Greenwood and Earnshaw (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 2nd ed. Housecroft
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71, 'N' : 0.71, 'S' : 1.05, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'Xe' : 1.40, 'Li' : 1.42, 'Be' : 0.98, 'B' : 0.87, 'Al' : 1.19, 'Si' : 1.11, 'K' : 2.27, 'Ca' : 1.97, 'Sc' : 1.86, 'Ti' : 1.76, 'V' : 1.71, 'Cr' : 1.73, 'Mn' : 1.73, 'Fe' : 1.73, 'Co' : 1.73, 'Ni' : 1.73, 'Cu' : 1.73, 'Zn' : 1.73, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22, 'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.40, 'Rb' : 2.48, 'Sr' : 2.11, 'Y' : 2.22, 'Zr' : 2.22, 'Nb' : 2.22, 'Mo' : 2.22, 'Tc' : 2.22, 'Ru' : 2.22, 'Rh' : 2.22, 'Pd' : 2.22, 'Ag' : 2.22, 'Cd' : 2.22, 'In' : 2.14, 'Sn' : 2.14, 'Sb' : 2.14, 'Te' : 2.14, 'Bi' : 2.14, 'Po' : 2.14, 'At' : 2.14, 'Fr' : 2.48, 'Ra' : 2.11, 'Ac' : 2.22, 'Th' : 2.22, 'Pa' : 2.22, 'U' : 2.22, 'Np' : 2.22, 'Pu' : 2.22, 'Am' : 2.22, 'Cm' : 2.22, 'Bk' : 2.22, 'Cf' : 2.22, 'Es' : 2.22, 'Fm' : 2.22, 'Md' : 2.22, 'No' : 2.22, 'Lr' : 2.22 }
```



Електронна конфігурація молекули B_2

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^2$$

Із-за двох неспарених електронів, які знаходяться на $2\pi_y$ та $2\pi_z$ орбіталях, молекула B_2 є **парамагнітною**.

Чому на орбіталях $2\pi_y$ та $2\pi_z$ розташовані електрони з однаковим напрямком спіну? Що їм забороняє сісти на різні орбіталі з різними напрямками спіну?

Схема МО для гомоядерних двоатомних молекул

Молекула C_2

Електронна конфігурація
молекули C_2

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$$

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent radii (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 2nd ed. Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
              'S' : 1.05, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
              'Be' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.35, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.73, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.47, 'Zn' : 0.73, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.10, 'Xe' : 1.40 }
```

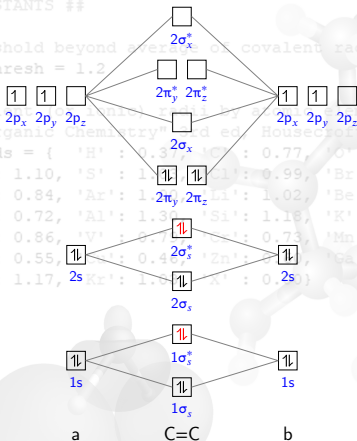


Схема МО для гомоядерних двоатомних молекул

Молекула N_2

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent radii (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 2nd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

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

```
'S': 1.10, 'Si': 1.11, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Ba': 1.02,
```

```
'Mg': 0.72, 'Al': 1.35, 'Li': 1.02, 'Be': 0.47, 'B': 0.88, 'Ca': 1.02,
```

```
'Ti': 0.86, 'V': 0.73, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.65, 'Fe': 0.64,
```

```
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.47, 'Zn': 0.73, 'Ga': 1.22, 'As': 1.22,
```

```
'Se': 1.17, 'Kr': 1.16, 'Xe': 1.41, 'Rn': 1.41 }
```

Електронна конфігурація
молекули N_2

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$$

В N_2 всі зв'язуючі орбіталі, заповнені, а всі розривляючі — незаповнені. Тому N_2 — одна з найміцніших молекул. Енергія її дисоціації становить ≈ 10 еВ.

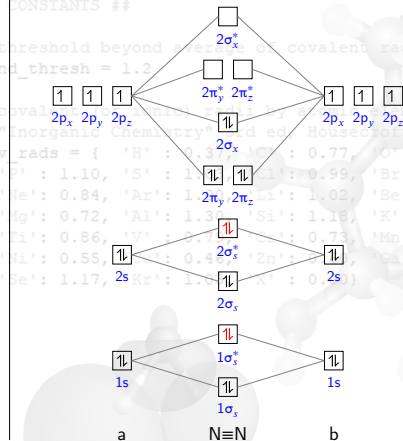


Схема МО для гомоядерних двоатомних молекул

Молекула O₂

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent radii (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry", Greenwood, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-
```

```
cov_radii = { 'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 0.77, 'Be': 0.73, 'B': 0.75, 'C': 0.71,
```

```
'N': 0.71, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'Ne': 0.30,
```

```
'Na': 1.02, 'Mg': 0.72, 'Al': 0.53, 'Si': 0.73, 'P': 0.75, 'S': 0.77,
```

```
'Cl': 0.99, 'Ar': 0.71, 'K': 1.33, 'Ca': 0.99, 'Sc': 1.02,
```

```
'Ti': 0.86, 'V': 0.88, 'Cr': 0.91, 'Mn': 0.93, 'Fe': 0.76,
```

```
'Co': 0.75, 'Ni': 0.63, 'Cu': 0.71, 'Zn': 0.73, 'Ga': 0.62,
```

```
'Ge': 0.75, 'As': 0.71, 'Se': 0.73, 'Br': 0.94, 'Kr': 0.88 }
```

Електронна конфігурація
молекули O₂

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$$

$$(\sigma_g 2p)^2 (\pi_g^* 2p)^2$$

Аналогічно до молекули B₂,
молекула O₂ із-за двох неспарених
електронів, які знаходяться вже на
розривлюючих $2\pi_y^*$ та $2\pi_z^*$
орбіталях, також є **парамагнітною**.

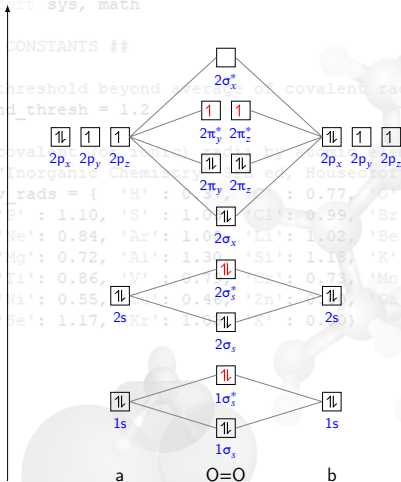


Схема МО для гомоядерних двоатомних молекул

Молекула F₂

Електронна конфігурація
молекули F₂

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$$

$$(\sigma_g 2p)^2 (\pi_g^* 2p)^4$$

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent radii (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry", Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-
```

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

```
'S': 1.10, 'Si': 1.11, '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': 0.73, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
```

```
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.47, 'Zn': 0.73, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

```
'Se': 1.17, 'Kr': 1.16, 'Xe': 1.40, 'Rn': 1.40 }
```

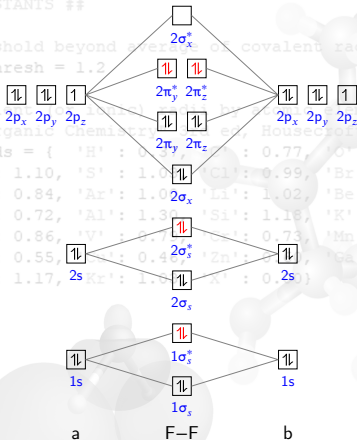
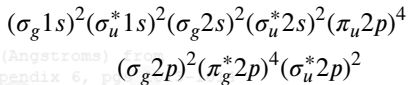


Схема МО для гомоядерних двоатомних молекул

Молекула Ne_2

Електронна конфігурація
молекули Ne_2



```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent radii (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry", Housecroft, Appendix 6, p.
```

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

```
'S': 1.10, 'Si': 1.11, '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': 0.73, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
```

```
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.47, 'Zn': 0.73, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

```
'Se': 1.17, 'Kr': 1.10, 'Xe': 1.40, 'Rn': 1.40 }
```

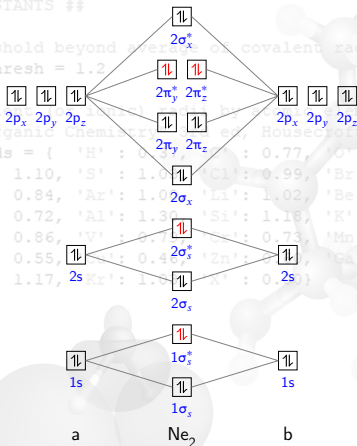


Схема МО для гомоядерних двоатомних молекул

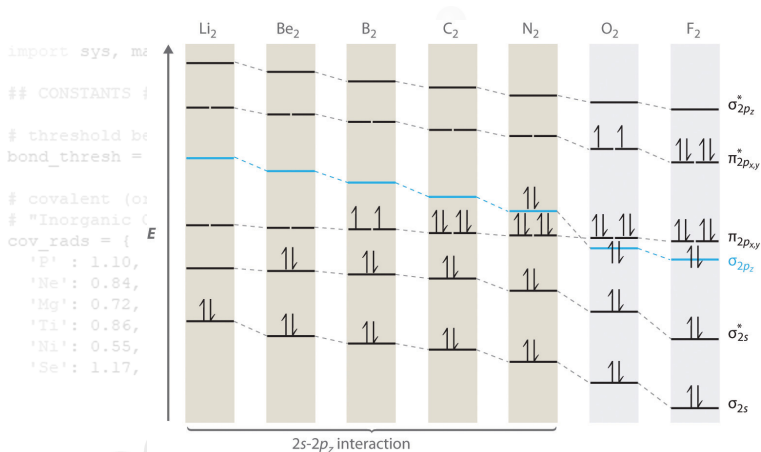


Рис.: Тенденція до зміни положення $2\sigma_x$ орбіталі для димерів другого періоду

Порядок хімічного зв'язку

Число електронів на зв'язуючій орбіталі = n

Число електронів на розривлюючій орбіталі = m

CONSTANTS

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

$\frac{n-m}{2}$ — порядок хімічного зв'язку

Молекула	n	m	$\frac{n-m}{2}$	Штрих	$E_{\text{дис}},$ кДж/моль
B ₂	2	0	1	B—B	290
C ₂	4	0	2	C=C	605
C ₂ ⁺	3	0	1.5	C=C	533
N ₂	6	0	3	N≡N	945
N ₂ ⁺	5	0	2.5	N≡N	848
O ₂	6	2	2	O=O	500
O ₂ ⁺	6	1	2.5	O≡O	647
F ₂	6	4	1	F—F	164
F ₂ ⁺	6	3	1.5	F=F	319
Ne ₂	6	6	0	—	—

Схема МО для гетероядерних двоатомних молекул

Приклад молекули LiH <https://cccbdb.nist.gov/exp2x.asp?casno=7580678&charge=0>

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent (or ionic) radii by  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed
```

```
cov_rad = {'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.71,  
'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Li': 1.28,  
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Si': 1.11, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.19, 'Fe': 1.25,  
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 1.28, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 1.25,  
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.0}
```

2s

1s

1s

Li

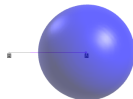
LiH

H

σ^*

σ

Розрахунки орбіталей методом RHF в програмі
ORCA



1s орбіталь Li

Схема МО для гетероядерних двоатомних молекул

Приклад молекули LiH <https://cccbdb.nist.gov/exp2x.asp?casno=7580678&charge=0>

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent (or ionic) radii by  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed
```

```
cov_rad = {'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.71,  
'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Li': 1.28,  
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Si': 1.11, 'Mg': 0.72, 'Ti': 1.48, 'Cr': 1.28,  
'Fe': 1.25, 'Ni': 0.86, 'Cu': 1.28, 'Zn': 1.25, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.0}
```

2s

1s

Li

LiH

H

↑

σ*

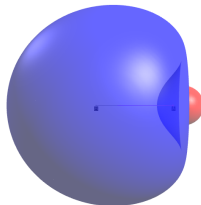
↑

1s

σ

↑

Розрахунки орбіталей методом RHF в програмі
ORCA



σ орбіталь LiH

Схема МО для гетероядерних двоатомних молекул

Приклад молекули LiH <https://cccbdb.nist.gov/exp2x.asp?casno=7580678&charge=0>

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent (or ionic) radii by  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed
```

```
cov_rad = {'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.71,  
'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Li': 1.28,  
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.16, 'Xe': 1.30, 'Na': 1.59, 'Mg': 0.72,  
'Ti': 0.86, 'V': 0.89, 'Cr': 0.79, 'Mn': 0.89, 'Fe': 0.76, 'Co': 0.75,  
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.46, 'Ga': 1.26, 'Ge': 1.22, 'As': 1.21,  
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.0}
```

2s

1s

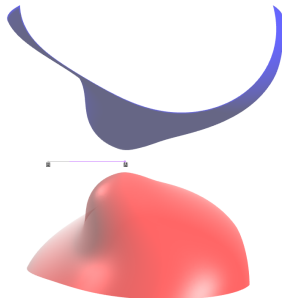
Li

LiH

H



Розрахунки орбіталей методом RHF в програмі
ORCA



σ^* орбіталь LiH

Avogadro

Avogadro

File Edit View Build Select Extensions Crystallography Settings Help

new open save close out

Display Types

- ☐ Axes
- ☐ Ball and Stick
- ☐ Cartoon
- ☐ Dipole
- ☐ Force
- ☐ Hydrogen Bond
- ☒ Label
- ☐ Polygon
- ☐ SHAPE
- ☐ Ribbon
- ☐ Ring
- ☐ Simple Wireframe
- ☐ Stick
- ☒ Surfaces
- ☐ Van der Waals Spheres
- ☒ Wireframe

Add Duplicate Remove

Navigate Settings

☒ Display visual cues

View 1

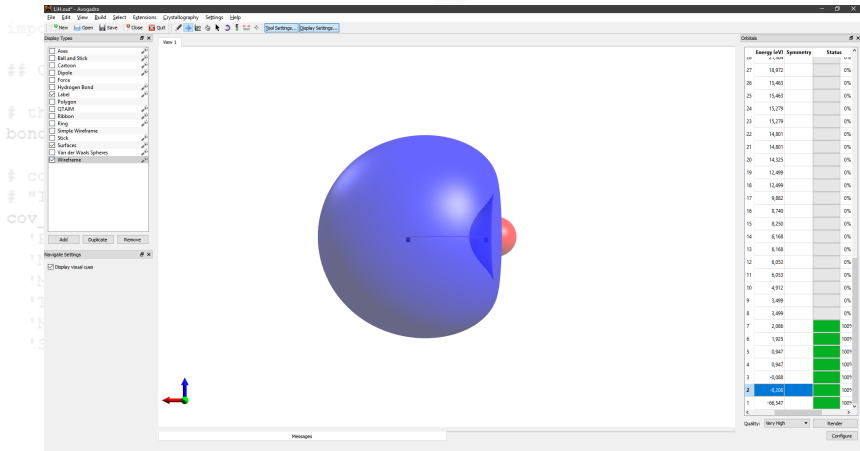
Orbitals

	Energy (eV)	Spinoccupancy	Status
27	18.972	0%	
26	15.463	0%	
25	15.463	0%	
24	15.279	0%	
23	15.279	0%	
22	14.801	0%	
21	14.801	0%	
20	14.325	0%	
19	12.499	0%	
18	12.499	0%	
17	9.882	0%	
16	8.740	0%	
15	8.250	0%	
14	6.168	0%	
13	6.168	0%	
12	6.053	0%	
11	6.053	0%	
10	4.912	0%	
9	3.499	0%	
8	3.499	0%	
7	2.086	100%	
6	1.825	100%	
5	0.947	100%	
4	0.947	100%	
3	-0.088	100%	
2	-8.206	100%	
1	-96.547	100%	

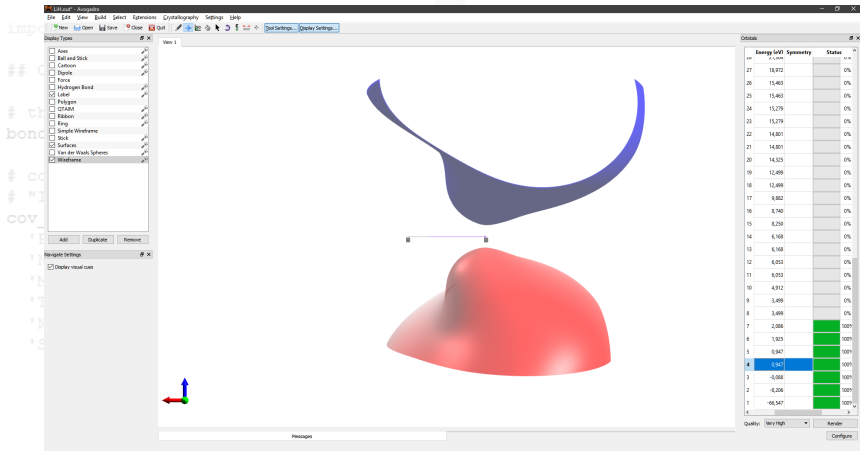
Quality: Very High Render

Configure

Avogadro



Avogadro

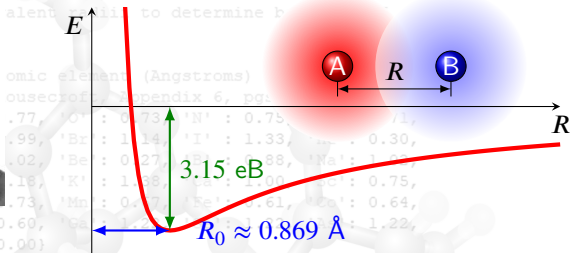


Теорія молекули водню

Метод валентних зв'язків

В. Гайтлер, Ф. Лондон — 1927, квантово-механічна теорія ковалентного зв'язку (теорія молекули H_2)

CONSTANTS



Величина	Теорія Гайтлера-Лондона	Експеримент
Енергія дисоціації, D , eV	3.15	4.75
Рівноважна міжатомна відстань, R , Å	0.869	0.741

Молекула H_2

Гамільтоніан системи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

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

```
# "Inorganic Chemistry" 4th ed, Housecroft, Appendix 6, p.1013-1014
```

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

```
'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Cs': 1.00, 'Sc': 0.75,
```

```
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'V': 0.75,
```

```
'Ti': 0.56, 'W': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
```

```
'Ni': 0.55, 'Zn': 0.46, 'Ga': 1.22, 'Ge': 0.22, 'As': 1.22,
```

```
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.00 }
```

Гамільтоніан

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}}}_{\text{Енергія невзаємодіючих атомів}}$$

Енергія невзаємодіючих атомів

$$-\frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} +$$

Потенціальна енергія взаємодії електронів та «чужих» ядер

$$+ \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}}$$

Потенціальна енергія

взаємодії електронів між собою

Потенціальна енергія

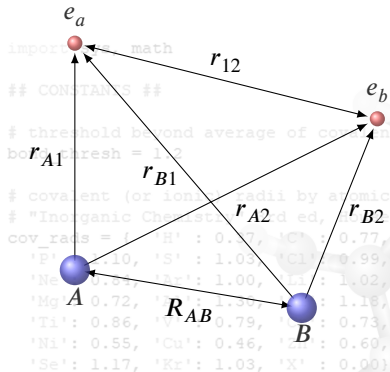
взаємодії ядер між собою

Рівняння Шредінгера

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \vec{R}) = E(\vec{R})\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \vec{R})$$

Молекула Н₂

Хвильові функції окремих електронів і молекули



Хвильові функції електронів 1 та 2:

$$\chi_a(1) = 1s(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{A1}}$$

$$\chi_b(2) = 1s(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{B1}}$$

Наближена хвильова функція молекули водню будується у вигляді:

$$\Phi_{S,A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N [\chi_a(\vec{r}_1)\chi_b(\vec{r}_2) \pm \chi_b(\vec{r}_1)\chi_a(\vec{r}_2)]$$

Інтеграл перекриття

$$\int |\Phi_{S,A}|^2 dV_1 dV_2 = 1$$

$$= \frac{1}{2} \int |\chi_1(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_2)|^2 dV_1 dV_2 + \int |\chi_2(\vec{r}_1)\chi_1(\vec{r}_2)|^2 dV_1 dV_2 \pm$$

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

$$\pm 2 \int \chi_1(\vec{r}_1) \chi_2(\vec{r}_2) \chi_2(\vec{r}_1) \chi_1(\vec{r}_2) dV_1 dV_2 =$$

$$= \frac{1}{2} (\chi_1(\vec{r}_1) \chi_2(\vec{r}_2) \chi_2(\vec{r}_1) \chi_1(\vec{r}_2) dV_1 dV_2) =$$

$$= 1 \pm \int \chi_1(\vec{r}_1) \chi_2(\vec{r}_1) dV_1 \int \chi_1(\vec{r}_2) \chi_2(\vec{r}_2) dV_2 = 1 \pm S^2$$

де S – інтеграл перекриття:

$$S = \int \chi_1(1)\chi_2(1)dV_1 = \int \chi_1(2)\chi_2(2)dV_2.$$

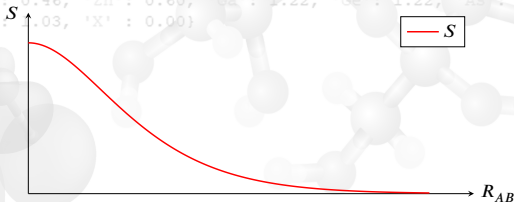
Молекула Н₂

Інтеграл перекриття. Фізичний смисл

Для утворення хімічного зв'язку – необхідне перекривання хвильових функцій (атомних орбіталей)!

Перекриття атомних орбіталей залежить від відстані між атомами:
при $R_{AB} \rightarrow \infty$, $S \rightarrow 0$, при $R_{AB} \rightarrow 0$, $S \rightarrow 1$.

$$S = e^{-R_{AB}} \left[1 + R_{AB} + \frac{1}{3} R_{AB}^3 \right]$$



Енергія молекули

Кулонівські інтеграли

Хвильова функція молекули (гіпотеза Гайтлера і Лондона)

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS
```

$$\Phi_{S,A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}} [\chi_1(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_2) \pm \chi_2(\vec{r}_1)\chi_1(\vec{r}_2)]$$

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

```
# calculate radii by atomic element (Angstroms) from
```

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

```
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'B': 0.80, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.97, 'Ca': 1.02, 'Mg': 0.72, 'Al': 0.81, 'Si': 0.86, 'V': 0.88, 'Cr': 0.86, 'Mn': 0.86, 'Fe': 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': 0.59, 'Ga': 0.42, 'Ge': 0.42, 'As': 0.42, 'Se': 0.42, 'Br': 0.42, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }
```

Енергія молекули:

$$E_{S,A} = \langle \Phi_{S,A} | \hat{H} | \Phi_{S,A} \rangle = 2E_H^0 + \frac{Q \pm I}{1 \pm S^2},$$

$$Q = \frac{1}{R_{AB}} + 2C + J,$$

$$C = - \int \frac{|\chi_a(1)|^2}{r_{Aa}} dV_1 = - \int \frac{|\chi_b(2)|^2}{r_{Bb}} dV_2$$

$$J = \left\langle |\chi_a(1)|^2 \left| \frac{1}{r_{ab}} \right| |\chi_b(2)|^2 \right\rangle = \left\langle |\chi_a(2)|^2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |\chi_b(1)|^2 \right\rangle$$

Енергія молекули

Обмінні інтеграли

Хвильова функція молекули (гіпотеза Гайтлера і Лондона)

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS
```

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

```
# cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.77, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'B': 0.80, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.87, 'Rn': 1.02, 'Mg': 0.72, 'Al': 0.71, 'Si': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.59, 'Ga': 0.42, 'Ge': 0.42, 'As': 0.42, 'Se': 0.42, 'Br': 0.42, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }
```

```
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.77, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'B': 0.80, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.87, 'Rn': 1.02, 'Mg': 0.72, 'Al': 0.71, 'Si': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.59, 'Ga': 0.42, 'Ge': 0.42, 'As': 0.42, 'Se': 0.42, 'Br': 0.42, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }
```

$$E_{S,A} = \langle \Phi_{S,A} | \hat{H} | \Phi_{S,A} \rangle = 2E_H^0 + \frac{Q \pm I}{1 \pm S^2},$$

$$I = \frac{e^2}{R_{ab}} S^2 + 2\beta S + K,$$

$$\beta = \int \chi_a(1) \chi_b(1) \left(-\frac{e^2}{r_{B1}} \right) dV_1 = \int \chi_a(2) \chi_b(2) \left(-\frac{e^2}{r_{A2}} \right) dV_2$$

$$K = \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle.$$

Молекула Н₂

Значення інтегралів

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
bond_thresh = 1.2
```

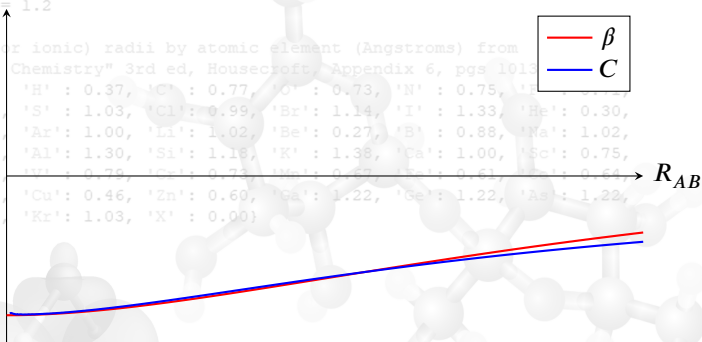
```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

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

```
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, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.77, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.54,  
'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 }
```

$$\beta = -e^{-R_{AB}}(1 + R_{AB}) \quad C = -\frac{1}{R_{AB}} [1 - e^{-2R_{AB}}(1 + R_{AB})]$$

C, β



При $R_{AB} \rightarrow 0, \beta \rightarrow -1, C \rightarrow -1$

Молекула Н₂

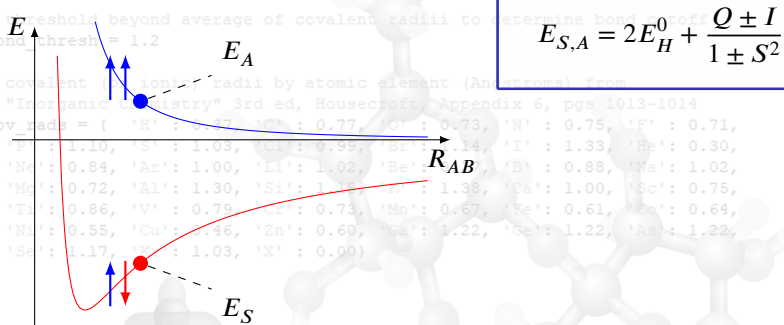
Енергія молекули водню з урахуванням тотожності електронів

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent (ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014  
cov_rad = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
```



- Стан E_S – синглетний пін системи електронів 0.
- Стан E_A – триплетний пін системи електронів 1.

Молекула H_2

Перекривання орбіталей

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

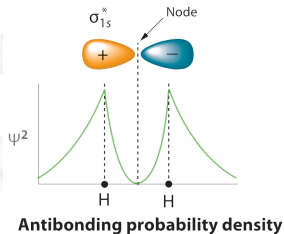
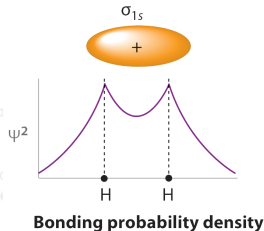
```
# threshold beyond average of covalent radii to detect bond
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent radii (Angstrom) for each element (Angstrom)
# from Organic Chemistry, 2nd Edition, Appendix C
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.71,
              'F': 0.71, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33,
              'Li': 1.02, 'Be': 0.40, 'B': 0.87, 'Al': 1.19, 'Si': 1.11, 'K': 2.27, 'Ca': 1.97,
              'Sc': 2.10, 'Ti': 1.48, 'V': 1.22, 'Cr': 1.28, 'Mn': 1.26, 'Fe': 1.25, 'Co': 1.25, 'Ni': 1.24, 'Cu': 1.28, 'Zn': 1.25, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22,
              'Se': 1.17, 'Kr': 1.10 }
```

E ↑

sigma antibond

sigma bond



Молекула H_2

Висновки

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
bond_thresh = 1.2
```

1. Розраховане Гайтлером і Лондоном зниження енергії E_S з урахуванням обмінної енергії становило вже 75% експериментального значення енергії.

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

```
# "Inorganic Chemistry" by Greenwood and Earnshaw, 2nd ed, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = {'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 0.77, 'Be': 0.27, 'B': 0.73, 'C': 0.77, 'N': 0.71,
```

```
'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.20, 'Xe': 0.30,
```

```
'Ne': 0.38, 'Ar': 0.72, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
```

```
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'V': 1.25, 'Cr': 1.28, 'Mn': 1.27, 'Fe': 1.25,
```

```
'Ti': 1.48, 'Zn': 0.46, 'Ga': 0.60, 'Ge': 0.75, 'As': 0.71, 'Se': 0.75,
```

```
'Ni': 0.58, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 0.75, 'As': 0.71, 'Se': 0.75,
```

```
'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.20, 'Xe': 0.30,
```

```
'Ne': 0.38, 'Ar': 0.72, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
```

2. Для ряду задач можливо використовувати Q і I як напівемпіричні параметр.
3. Гайтлера і Лондона підтвердили гіпотезу Льюїса – ковалентний зв'язок утворюється парою електронів.
4. Ця пара електронів має антипаралельні спіни.

Валентний штрих

```
import sys, math
```

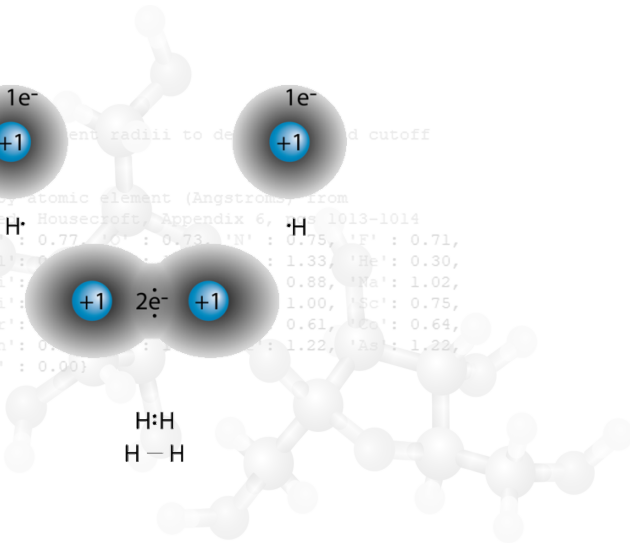
```
## CONSTANTS ##
```

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

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft, Appendix 6, pp 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' : 1.28, 'Be' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.11, 'K' : 2.27, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 1.28, 'Mn' : 0.61, 'Fe' : 0.64,  
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.75, 'Ga' : 1.22, 'As' : 1.22,  
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```



Порівняння методів МО ЛКАО та валентних зв'язків

На прикладі молекули H_2

✚ Стан молекули описується детермінантом Слейтера.

✚ Методи МО ЛКАО і ВЗ — обидва наближені!

Основний (синглетний) стан H_2 (спінова частина **антисиметрична**, просторова — **симетрична**)

• в методі ВЗ:

$$\Phi_{VB} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_b(1)\chi_a(2)]$$

• в методі МО ЛКАО:

$$\begin{aligned}\Phi_{MO\ LCAO} &= \frac{\phi(1)\phi(2)}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2\sqrt{2}(1+S)} [\chi_a(1) + \chi_b(1)] [\chi_a(2) + \chi_b(2)] = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}(1+S)} [\chi_a(1)\chi_a(2) + \chi_b(1)\chi_b(2) + \chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_b(1)\chi_a(2)]\end{aligned}$$

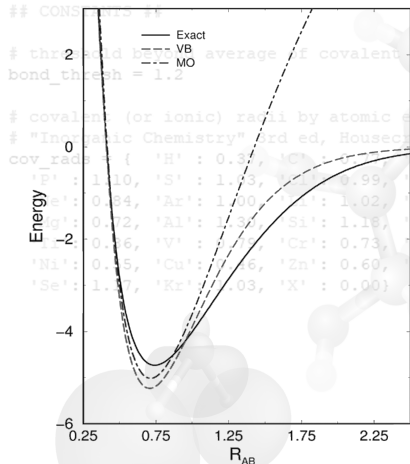
Крім ковалентної складової в хвильовій функції методу МО ЛКАО на відміну від ВЗ присутні іонні доданки.

Порівняння методів МО ЛКАО та валентних зв'язків

На прикладі молекули H_2

👍 Стан молекули описується детермінантом Слейтера.

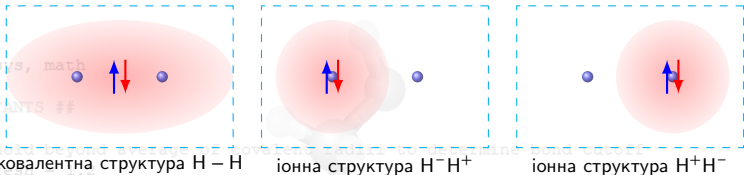
👍 Методи МО ЛКАО і ВЗ — обидва наближені!



Величина	МО	ВЗ	Експеримент
Енергія дисоціації, D , eV	2.65	3.15	4.75
Рівноважна міжатомна відстань, R , Å	0.83	0.87	0.741

👍 В методі МО ЛКАО переоцінені іонні вклади, тому дисоціаційна межа оцінена не правильно.

Метод валентних схем



Багатоелектронна хвильова функція Φ будується як суперпозиція лінійно незалежних антисиметричних добутків наборів атомних орбіталей, що описують **валентні структури**:

$$\Phi = c_1 \Phi^{\text{H-H}} + c_2 \Phi^{\text{H}^-\text{H}^+} + c_3 \Phi^{\text{H}^+\text{H}^-},$$

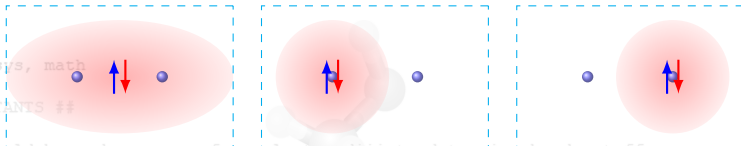
$$\Phi^{\text{H-H}} = N_1 [\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_b(1)\chi_a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)],$$

$$\Phi^{\text{H}^-\text{H}^+} = N_2 [\chi_a(1)\chi_a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)],$$

$$\Phi^{\text{H}^+\text{H}^-} = N_3 [\chi_b(1)\chi_b(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$$

Розрахунки для молекули H₂: $c_1 = 0.9$, $c_2 = c_3 = 0.3$.

Метод валентних схем



ковалентна структура H – H

іонна структура H^-H^+

іонна структура H^+H^-


```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft & Sharpe, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'O' : 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, 'Ca' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ba' : 1.00, 'Sc' : 0.75
```


Функції $\Phi_i^{(BC)}$ характеризують електронну конфігурацію — валентну структуру (BC). Їх спінові частини вибираються таким чином, щоб функції $\Phi_i^{(BC)}$ були власними функціями оператора \hat{S}^2 .

Література до лекції

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

 *Mitin A. V.* — Analytical solution of the Schrödinger equation for the hydrogen molecular ion H_2^+ . — 2015. — arXiv: 1508.01359. — URL: <https://arxiv.org/pdf/1508.01359.pdf>.

 *Слета 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.