

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

# threshold beyond which bond is considered covalent
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, 'Be' : 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}
```

Властивості молекул

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

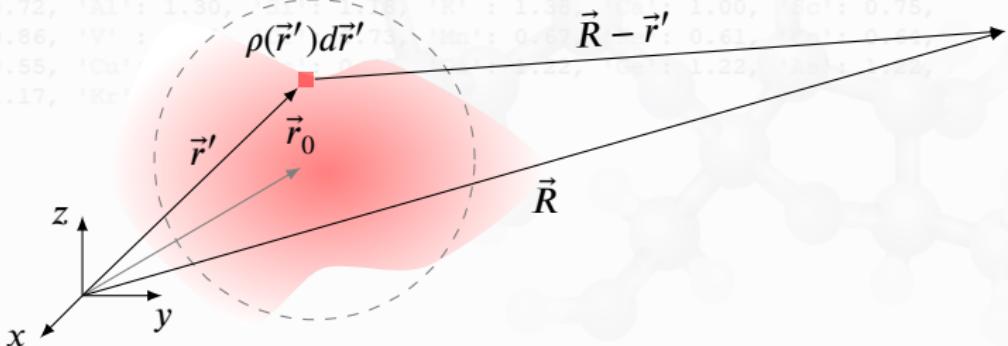
Розкладання за мультиполами

- Молекули породжують електричне поле.

```
import sys, math
## CONSTANTS
• Електричний потенціал  $\phi^\rho(\vec{R})$  створюється розподілом заряду  $\rho(\vec{r})$  молекули:
```

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

# covalent (or ionic) radii by atomic elements (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' : 1.02, 'Be' : 0.77, 'B' : 0.88, 'Mg' : 1.02,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.38, 'P' : 1.38, 'S' : 1.00, 'Cl' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 1.22, 'Cr' : 1.22, 'Mn' : 1.22, 'Fe' : 1.22,
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 1.22, 'Zn' : 1.22, 'Ga' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.22 }
```



Розкладання за мультиполями

- Молекули породжують електричне поле.

```
import sys, math
## CONSTANTS
• Електричний потенціал  $\phi^\rho(\vec{R})$  створюється розподілом заряду  $\rho(\vec{r})$  молекули:
```

```
# threshold beyond average of covalent radii
bond_thresh = 1.2
# covalent (or ionic) radii by atomic elements (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,
    'Cl': 1.10, 'S': 1.03, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 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,
    'Se': 1.17, 'X': 0.00} # bond cutoff
```

$$\phi^\rho(\vec{R}) = \int_{\vec{r}'} \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{R} - \vec{r}'|}$$

Розкладемо в ряд потенціал в околі точки $\vec{r}' = \vec{r}_0$:

$$\phi^\rho(\vec{R}) = \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_0|} \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') d\vec{r}' +$$

$$+ \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial r'_{\alpha}} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right)_{\vec{r}'=\vec{r}_0} \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) d\vec{r}' +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2}{\partial r'_{\alpha} \partial r'_{\beta}} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right)_{\vec{r}'=\vec{r}_0} \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha})(r'_{\beta} - r_{0,\beta}) d\vec{r}' + \dots$$

Розкладання за мультиполями

- Інтеграли $\int x^n f(x) dx$ – момент n -го порядку функції $f(x)$.
- Електричні моменти функції розподілу заряду $\rho(\vec{r})$:

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS # Електричний заряд      q = ∫ ρ(⃗r')d⃗r'  
# threshold beyond average of covalent ⃗r' to determine bond cutoff  
bond_thresh = 1.2
```

Дипольний момент $\mu_\alpha(\vec{r}_0) = \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') (\vec{r}'_\alpha - \vec{r}_{0,\alpha}) d\vec{r}'$

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, 'Ar' : 1.18, 'Br' : 1.33, 'I' : 0.30,

'Ne' : 0.84, 'Al' : 1.00, 'Si' : 1.02, 'K' : 1.02, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,

'Mg' : 0.72, '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, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,

'Se' : 1.17, 'Te' : 1.03, 'Xe' : 1.00}

$$\phi^\rho(\vec{R}) = \frac{q}{|\vec{R} - \vec{r}_0|} + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right)_{\vec{r}'=\vec{r}_0} \mu_\alpha(\vec{r}_0) +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right)_{\vec{r}'=\vec{r}_0} Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) + \dots$$

- Знаючи мультипольні моменти функції $\rho(\vec{r}')$ можна розрахувати потенціал $\phi^\rho(\vec{R})$ в довільній точці \vec{R} .

Розкладання за мультиполями

- Величина повного заряду не залежить від вибору \vec{r}_0 для будь-якої молекули.

- ```
CONSTANTES
threshold = 1.2
bond_thresh = 1.2
covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed., Misra & Gryculla, 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' : 1.10, 'Cl' : 1.30, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.15, 'Ti' : 1.15, 'Mg' : 0.72, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
 'Ni' : 0.55, 'V' : 0.46, 'Cr' : 0.49, 'Mn' : 0.52, 'Fe' : 0.55, 'Co' : 0.55, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 0.60, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
 'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```
- Дипольний момент для нейтральної молекули не залежить від вибору  $\vec{r}_0$ . (Для іонів — залежатиме.)

- Момент 2-го порядку залежить від вибору  $\vec{r}_0$  для нейтральних та заряджених молекул.
- На практиці, зазвичай, працюють з п'ятьма незалежними компонентами моменту 2-го порядку, який називається квадрупольним моментом. Перевизначити компоненти у цьому випадку можна наступним чином:

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') \left( 3(r'_\alpha - r_{0,\alpha})(r'_\beta - r_{0,\beta}) - \delta_{\alpha\beta}(\vec{r}' - \vec{r}_0)^2 \right) d\vec{r}'$$

Квадрупольний момент молекули у якої дипольний момент дорівнює нулю не залежить від вибору  $\vec{r}_0$ .

# Потенціальна енергія в електричному полі

- Потенціальна енергія зарядів  $\rho(\vec{r})$  в електричному полі:

```
import sys, math
CONSTANTS
```

$$E(\mathcal{E}) = \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

- Розкладемо потенціал в ряд в околі точки  $\vec{r}_0$ :

$$\phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}') = \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}_0) + \sum_{\alpha} (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) \frac{\partial \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}')}{\partial r'_{\alpha}} \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}_0} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha})(r'_{\beta} - r_{0,\beta}) \frac{\partial^2 \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}')}{\partial r'_{\alpha} \partial r'_{\beta}} \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}_0} + \dots$$

- Похідні потенціалу  $\phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}')$  в точці  $\vec{r}_0$ :

$$\mathcal{E}_{\alpha}(\vec{r}_0) = - \frac{\partial \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}')}{\partial r'_{\alpha}} \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}_0} \quad \text{Поле}$$

$$(\vec{\nabla} \mathcal{E}_{\alpha})_{\beta}(\vec{r}_0) = \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) = - \frac{\partial^2 \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}')}{\partial r'_{\alpha} \partial r'_{\beta}} \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}_0} \quad \text{Градієнт поля}$$

## Потенціальна енергія в електричному полі

```

import E(⃗⃗) = ∫ ρ(⃗⃗') φ⃗⃗(⃗⃗') d⃗⃗' =
CONSTANTS ##⃗⃗'
threshold beyond which overlap becomes negligible
bond_thresh = 1.2
covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed., p. 1010-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.75, 'N' : 0.75, 'F' : 0.75,
 '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' : 1.00, 'Si' : 1.10, 'P' : 0.75,
 'Ti' : 0.86, 'V' : 0.91, 'Cr' : 1.00, 'Mn' : 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}

```

$$\begin{aligned}
E(\vec{\mathcal{E}}) &= \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}') d\vec{r}' = \\
&= q\phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}_0) - \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{r}_0) \mu_{\alpha}(\vec{r}_0) - \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) + \dots
\end{aligned}$$

# Потенціальна енергія в електричному полі

Мультипольні моменти розподілу заряду  $\rho(\vec{r}')$  можна використати для:

- знаходження потенціалу  $\phi^\rho$ , що створюється цим розподілом  $\rho(\vec{r}')$ ;

- для розрахунку енергії взаємодії зарядів  $\rho(\vec{r}')$  із зовнішнім полем  $\phi^\rho$ .

**Інтеграли — мультипольні моменти.**

$$E(\vec{\mathcal{E}}) = \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}') d\vec{r}' =$$

$$= q\phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}_0) - \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{r}_0) \mu_{\alpha}(\vec{r}_0) -$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) + \dots$$

# Потенціальна енергія в електричному полі

Вираз для енергії взаємодії

Енергія взаємодії зарядів з полем

```
import sys, math
CONSTANTS
E = q * phi(E, r0) - sum_alpha(E_alpha(r0) * mu_alpha(r0)) - 1/2 * sum_alpha_beta(E_alpha_beta(r0) * Q_alpha_beta(r0)) + ...
threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

дає альтернативні означення для мультипольних моментів:

```
covalent (or ionic) radii by atomic element (angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pages 1013-1014
cov_rads = {
 'H': 1.11, 'C': 1.77, 'N': 1.55, 'O': 1.30, 'F': 1.21,
 'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 1.00, 'Br': 0.95, 'I': 0.88,
 'Ne': 0.84, 'Ar': 0.90, 'Kr': 0.95, 'Xe': 1.02, 'Rn': 1.07,
 'Mg': 0.72, 'Al': 0.73, 'Si': 0.75, 'Pb': 0.75, 'Bi': 0.71,
 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.75, 'Mn': 0.75, 'Fe': 0.71,
 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.68, 'Zn': 0.65, 'Ga': 0.65, 'Ge': 0.65,
 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

дипольний момент

$$\mu_\alpha(\vec{r}_0) = -\frac{dE(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}_\alpha(\vec{r}_0)},$$

момент 2-го порядку

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) = -2 \frac{dE(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}_0)}$$

разом з означеннями постійних (за відсутності поля) моментів

$$\mu_\alpha^{\text{perm}}(\vec{r}_0) = \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') (r'_\alpha - r_{0,\alpha}) d\vec{r}', \quad Q_{\alpha\beta}^{\text{perm}}(\vec{r}_0) = \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') (r'_\alpha - r_{0,\alpha})(r'_\beta - r_{0,\beta}) d\vec{r}'$$

Індекс «perm» означає «постійні» моменти (на відміну від «індукованих»).

# Індуковані дипольні моменти

- Електрони легкі і рухливі тому заряд молекули буде перерозподілятись в присутності зовнішнього електричного поля таким чином, що загальна енергія стає мінімальною — розподіл заряду буде поляризованим.
- В результаті електричні моменти розподілу заряду зміняться і їх значення залежатимуть від напруженості поля:

$$\mu_{\alpha}(\vec{\mathcal{E}}) = \mu_{\alpha}^{\text{perm}} + \mu_{\alpha}^{\text{ind}}(\vec{\mathcal{E}})$$

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, H. R. Allard, 1999, p. 1013-1014  
cov\_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,  
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,  
'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': 0.60, 'Zn': 0.62, 'Ga': 0.64, 'Ge': 0.62, 'As': 0.66,  
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.60 }

$$\mu_{\alpha}(\vec{\mathcal{E}}) = \mu_{\alpha}^{\text{perm}} + \sum_{\beta} \alpha_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma} + \dots,$$

## Дипольні поляризованість та гіперполяризованість

поляризованість

$$\alpha_{\alpha\beta} = \left. \frac{d\mu_{\alpha}}{d\mathcal{E}_{\beta}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0}$$

гіперполяризованість

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \left. \frac{d\mu_{\alpha}}{d\mathcal{E}_{\beta} d\mathcal{E}_{\gamma}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0}$$

# Індуковані дипольні моменти

- Інфінітезимальна зміна енергії при інфінітезимальній зміні поля  $d\vec{\mathcal{E}}_\alpha$  (дипольна складова)

```
import sys, math
```

```
CONSTANTS
```

$$dE = -\mu(\vec{\mathcal{E}})d\vec{\mathcal{E}}$$

```
threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_tie = 1.02
```

- Енергію можна отримати інтегруванням

```
covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Cusecroaty, 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' : 1.33, 'Cl' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
 'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.0, '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' : 0.68, 'Zn' : 0.66, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.32, 'Se' : 1.17 }
```

$$E(\vec{\mathcal{E}}) - E_0 = - \int_0^{\vec{\mathcal{E}}} \mu(\vec{\mathcal{E}}) d\vec{\mathcal{E}} =$$

$$= - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^{\text{perm}} \mathcal{E}_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma} + \dots$$

- Властивості за відсутності поля ( $\vec{\mathcal{E}} = 0$ ) можна отримати диференціюючи енергію:

$$\mu_{\alpha}^{\text{perm}} = - \left. \frac{dE}{d\mathcal{E}_{\alpha}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0} \quad \alpha_{\alpha\beta} = - \left. \frac{d^2E}{d\mathcal{E}_{\alpha} d\mathcal{E}_{\beta}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0} \quad \beta_{\alpha\beta\gamma} = - \left. \frac{d^3E}{d\mathcal{E}_{\alpha} d\mathcal{E}_{\beta} d\mathcal{E}_{\gamma}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0}$$

# Теорія відгуку

Відгук — реакція на збурення

```
import sys, math
```

```
CONSTANTS
th
bond_thresh = 1.2
```

Молекулярні властивості можуть бути отримані з використанням похідних електронної енергії або молекулярних моментів за збуренням!

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

```
"Handbook of Chemistry"
```

```
cov_rad
 властивість = відгук молекули на збурення (\vec{F})
```

```
'Be': 0.72, 'B': 1.13, 'C': 1.18, 'N': 1.15, 'O': 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' : 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.86, 'V' : 0.79, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.75, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.32, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00)
```

зміна енергії зміна геометрії молекули, вплив електричного або магнітного поля, тощо

$$E(\vec{F}) = E(0) + \left( \frac{dE}{d\vec{F}} \right)_{\vec{F}=0} \vec{F} + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2E}{d\vec{F}^2} \right)_{\vec{F}=0} \vec{F}^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3E}{d\vec{F}^3} \right)_{\vec{F}=0} \vec{F}^3 + \dots$$

властивості

# Магнітні властивості

- Взаємодію з магнітним полем можна записати через магнітні дипольні, квадрупольні, ... моменти (магнітного монополя немає).

```
import sys, math
```

- Оскільки магнітна взаємодія є значно меншою за величиною, ніж електрична, зазвичай розглядається лише дипольний член:

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

$$m_\alpha = -\frac{dE(\vec{\mathcal{B}})}{d\mathcal{B}_\alpha}$$

```
covalent (or ionic) radii by atomic element (in Å) 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': 0.84, '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': 1.38, 'Cl': 0.73, 'Sc': 0.75,
 'Ti': 0.86, 'V': 0.73, 'Ge': 0.65, 'Cr': 0.62, 'As': 1.22,
 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Pb': 1.22, 'Ge': 0.65, 'As': 1.22,
 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

Окрім зовнішніх полів, на електронну оболонку діє магнітне поле ядерних спінів.

- Намагнічованість  $\xi_{\alpha\beta}$  — характеристика молекули. (Відповідна макроскопічна величина називається магнітною сприйнятливістю.)
- $m^K_\beta$  — магнітний момент  $K$ -го ядра молекули,  $\sigma^K_{\alpha\beta}$  — ядерний магнітний тензор.

# Магнітні властивості

- Дипольний момент  $\mu_\alpha$  для незбуреної системи залежить від повного електронного моменту імпульсу  $\vec{L}$ , та електронного спіну  $\vec{S}$  (в атомних одиницях):

```
CONSTANTS
```

$$\vec{m} = -\frac{1}{2} (\vec{L} - g_e \vec{S})$$

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

- Для молекул в орбітально невироджених станах ми завжди можемо вибрати хвильові функції дійсними, і тому такі молекули не мають постійного орбітального магнітного моменту.
- Молекула у є синглетному стані має нульове значення спіну, а тому у молекули немає ні спіну, ні орбітального постійного магнітного моменту.
- Серед молекул з відкритою оболонкою лише лінійні молекули з непарною кількістю електронів мають постійні орбітальні магнітні моменти.
- Ядерні спінові магнітні дипольні моменти щонайменше на три порядки менші за електронні спінові магнітні моменти.

# Ядерні магнітні моменти

- Збуренням також може бути магнітне поле спіну  $\mathcal{J}$  ядра

```
import sys, math
CONSTANTS
E(J) = E_0 - 1/2 sum_{alpha,beta} alpha_{alpha beta} J_alpha J_beta - 1/6 sum_{beta,gamma} beta_{alpha beta gamma} J_alpha J_beta J_gamma + ...
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", 5th ed., by McCreary, 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' : 1.16, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
 'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.17, 'Be' : 0.72, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
 'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.16, 'K' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
 'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.61, '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' : 1.03 }
```

- Властивості за відсутності поля ( $\vec{J} = 0$ ) можна отримати диференціюючи енергію:
$$\alpha_{\alpha\beta} = - \left. \frac{d^2 E}{d J_\alpha d J_\beta} \right|_{\vec{J}=0}$$
- Немає внеску від першої похідної, оскільки немає нічого, з чим міг би взаємодіяти магнітний момент, тоді як друга похідна щодо двох різних ядерних спінів — це ЯМР.
- Константа зв'язку  $J$  (константа Планка з'являється завдяки конвенції про константи зв'язку в герцах, а коефіцієнт  $1/2$  зникає, оскільки ми неявно розглядаємо лише різні пари ядра).

## Квантово-механічні вирази для властивостей

Перехід від класичних виразів до квантово-механічних можна здійснити трьома шляхами:

```
import sys math
```

- Якщо електричні моменти виражаються через густину розподілу заряду  $\rho(\vec{r}) \Rightarrow$  необхідно квантово-механічний вираз для  $\rho(\vec{r})$ .

• Якщо

- Якщо електричні моменти виражені як похідні енергії взаємодії із зовнішнім полем  $\Rightarrow$  необхідно квантово-механічний вираз для енергії.

cov rads =

- Теорема Гельмана-Фейнмана: похідні енергії — очікувана величина похідної гамільтоніана  $\Rightarrow$  необхідно квантово-механічний оператор відповідної властивості.

- Іншими словами, для розрахунок молекулярних властивостей можна здійснити один з трьох підходів:

- На основі розподілу заряду.
  - Як похідні енергії по відповідній властивості (теорія відгуку).
  - Як похідні очікуваного значення оператора, часто називають методами пропагаторів.