

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


# Взаємодія молекул з електромагнітним полем

  
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff  
bond_thresh = 1.5  
  
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. by J. E. Huheey, p. 1013-1014  
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,  
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,  
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,  
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,  
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.75, 'Mn': 0.61, '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}
```

Пономаренко С. М.

Гамільтоніан системи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

\hat{H}_0 — гамільтоніан вільної молекули. Якщо молекула знаходиться в зовнішньому електромагнітному полі:

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

```
# "Inorganic Chemistry" by G. R. Wilen and M. M. Wilen, p. 1014
```

```
cov_rads = { 'H': 0.0, 'He': 0.71, 'Li': 1.03, 'Be': 0.30, 'B': 1.10, 'C': 0.75, 'N': 0.84, 'O': 1.00, 'F': 0.67, 'Ne': 1.02, 'Ar': 1.00, 'Mg': 1.13, 'Al': 1.33, 'Si': 0.75, 'P': 1.00, 'S': 1.02, 'Cl': 1.00, 'Ar': 1.00, 'K': 1.18, 'Ca': 1.18, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.64, 'Cu': 0.64, 'Zn': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

- \hat{H}_0 — гамільтоніан вільної частинки

- \hat{H}_f — гамільтоніан зовнішнього поля

- \hat{H}_{mf} — гамільтоніан взаємодії поля з молекулами

Нестаціонарне рівняння Шредінгера

```
import sys, math
```

Електромагнітне поле може змінюватися з часом, тому
та використовуємо нестаціонарне рівняння Шредінгера:

```
bond_thresh = 1.2
```

covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft & Sharpen, 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' : 0.71, 'Ar' : 0.88, 'Kr' : 1.02, 'Xe' : 1.18, 'Rb' : 1.38, 'Cs' : 1.40,  

    '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, 'Fe' : 0.67, 'Co' : 0.61, 'Ni' : 0.64,  

    'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ge' : 1.22, 'Ga' : 1.22, 'As' : 1.22,  

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


$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial t} = \hat{H}\tilde{\Psi}$$


$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \tilde{\Psi}_k^{(0)}$$


```

Метод розділення змінних

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Розв'язок шукаємо у вигляді:

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

$$\tilde{\Psi}_k^{(0)} = \Psi_k^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) f_k(t)$$

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

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

```
cov = { 'H': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
        'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Li': 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, 'Cl': 1.38, 'O': 1.00, 'Sc': 0.75,
        'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.75, 'Ca': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

```
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.61, 'Co': 0.64, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.61}
```

$$\begin{cases} \hat{H}_{(0)} \Psi_k^{(0)} = E_k \Psi_k^{(0)} \\ i\hbar \frac{\partial f_k}{\partial t} = E_k f_k \end{cases}$$

Отримуємо систему:

Розв'язок рівняння

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

This shell beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_cutoff = 1.5

covalent (or ionic) radii by atomic element (in angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Houk, 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,  

    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.17, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,  

    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.68, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,  

    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.68, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

$$\tilde{\Psi}_k^{(0)} = \Psi_k^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}$$

Початкові припущення

```
import sys, math
```

Припустимо, що в початковий момент часу система знаходиться в стані $\tilde{\Psi}_n^{(0)}$. Після вимкнення зовнішнього впливу (рис. 9) молекула може перейти в стан:

```
# 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, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, '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,
    '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}
```

$$W_{nk} = |c_{nk}|^2 \quad (1)$$

Основне рівняння

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Підставляємо лінійну комбінацію в рівняння Шредінгера:

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_k c_{nk} \tilde{\Psi}_k^{(0)} \right) = \hat{H} \left(\sum_k c_{nk} \tilde{\Psi}_k^{(0)} \right) \quad (2)$$

```
# covalent (or ionic) bond radius from Housecroft & Sharpen, pgs 1013-1014
# "Inorganic Chemistry" by Barbara Housecroft, Appendix x, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'N': 0.77, 'O': 0.73, 'F': 0.75, 'Cl': 0.71,
    'S': 1.10, 'C': 1.03, 'Br': 0.99, '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': 0.46, 'Zn': 0.69, 'Ge': 1.07, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03 }
```

Після диференціювання:

$$\sum_k i\hbar \frac{\partial c_{nk}}{\partial t} \tilde{\Psi}_k^{(0)} = \sum_k c_{nk} \hat{H}' \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (3)$$

Розвиток теорії збурень

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Інтегруємо з урахуванням ортогональності базису:

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

$$i\hbar \frac{\partial c_{nm}}{\partial t} = \sum_k c_{nk} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (4)$$

covalent (or ionic) radii from "Handbook of Chemistry and Physics", 84th ed., pgs 1013-1014

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

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

'Ne': 0.34, 'Ar': 1.10, '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, 'Zn': 0.67, 'Ga': 0.61, 'Ge': 0.64,

'Ni': 0.55, 'Cu': 0.44, 'As': 0.60, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 1.22,

'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 1.22, 'Rb': 1.22, 'Cs': 1.22}

Інтегральна форма:

$$c_{nm}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \sum_k c_{nk} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle dt \quad (5)$$

Наближений розв'язок

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Шукаємо розв'язок у вигляді:

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

$$\tilde{\Psi}_n = \tilde{\Psi}_n^{(0)} + \Delta; \quad \Delta = \sum_{k \neq n} c_{nk}(t) \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (6)$$

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

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

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

```
'Ne': 0.69, 'Cl': 1.03, 'Br': 0.99, 'I': 1.14, 'He': 0.30,
```

```
'Ar': 0.88, 'Li': 1.00, 'Be': 1.02, 'B': 0.27, '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': 0.74, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.65,
```

```
'Ni': 0.88, 'Cu': 0.70, 'Zn': 0.73, 'Ga': 0.65, 'Ge': 0.68, 'As': 0.75,
```

```
'Se': 1.11, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.90 }
```

Отримуємо:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (c_{nm}^{(1)} + c_{nm}^{(2)} + \dots) = \sum_k (\delta_{nk} + c_{nk}^{(1)} + \dots) \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (7)$$

Теорія збурень першого порядку

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

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

$$\frac{i\hbar}{\partial t} c_{nm}^{(1)} = \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_n^{(0)} \rangle \text{ from}$$

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

cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
 'Mg': 0.72, 'Al': 1.33, 'Si': 1.02, 'B': 0.88, '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, 'X': 0.00}

$$c_{nm}^{(1)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_n^{(0)} \rangle dt \quad (9)$$

Теорія збурень другого порядку

```

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_Rозв'язок: = {
    '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': 0.70, 'Si': 1.16, 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.86, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22, 'Cr': 0.61, 'B': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.61, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}

```

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{nm}^{(2)} = \sum_k c_{nk}^{(1)} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (10)$$

$$c_{nm}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \sum_k c_{nk}^{(1)} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle dt \quad (11)$$

Фізична інтерпретація

```
import sys, math
```

- Перший порядок: однофотонні процеси (поглинання та випромінювання)

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

```
bond_thresh = 1.2
```

- Другий порядок: двофотонні процеси:

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

```
# "Inorganic Chemistry", 5th ed., McWeeny, Crofton, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_rads = {  
    'H': 0.72, 'He': 0.73, 'Li': 0.77, 'Be': 0.77, 'B': 0.79, 'C': 0.79, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.71,  
    'Ne': 0.84, 'Mg': 0.72, 'Al': 0.70, 'Si': 0.78, 'P': 0.75, 'S': 0.75, 'Cl': 0.77, 'Ar': 0.79, 'K': 0.86,  
    'Ca': 0.99, 'Br': 0.99, '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': 0.73, 'Ge': 0.72, 'As': 0.72, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03,  
    'Xe': 1.03}
```

Рис. Схема одно- та двофотонних процесів

Молекула під впливом зовнішнього поля

В квантовій механіці, система, яка знаходитьться під впливом зовнішніх полів описується гамільтоніаном:

```
## CONSTANTS ##
```

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{field}}$$

```
# threshold beyond average of cov matrix diagonal elements
# bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

Якщо **нейтральна** молекула знаходиться в електричному полі, то гамільтоніан системи в дипольному наближенні буде мати вигляд:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - (\hat{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{E}}),$$

де $\vec{\mathcal{E}}$ — напруженість електричного поля. Теорема Гелмана-Фейнмана дає змогу в цьому випадку знайти дипольний момент як похідну енергії системи по електричному полю:

$$\left. \frac{dE(\vec{\mathcal{E}})}{d\mathcal{E}_i} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0} = \left\langle \Phi_0 \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathcal{E}_i} \right| \Phi_0 \right\rangle = - \left\langle \Phi_0 \left| \hat{\mu}_e \right| \Phi_0 \right\rangle = -(\mu_e).$$

Молекула під впливом зовнішнього поля

При взаємодії молекули з зовнішнім електричним полем, розподіл електронної густини, а отже і сам дипольний момент молекули буде змінюватись. В результаті до постійного дипольного моменту додається наведений (індуктований) момент:

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

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Andersson), from
# "Ionic Radii: A Survey of Data and Trends" by J. P. Arlie, pgs 1013-1014
cov
# R: 1.10, 'S': 1.03, 'O': 0.99, 'Cl': 1.18, 'F': 1.33, 'He': 0.30,
# 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 0.98, 'Xe': 0.75, 'Rb': 0.88, 'Na': 1.02,
# 'Mg': 0.72, 'Ca': 0.80, 'Sr': 0.86, 'Ba': 0.92, 'Li': 0.55, 'Cs': 0.46, 'Zn': 0.62, 'Al': 0.75,
# 'Ti': 0.86, 'V': 0.99, 'Cr': 0.99, 'Mn': 1.22, 'Fe': 1.22, 'Co': 1.22,
# 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.62, 'Ga': 0.75, 'Ge': 0.75, 'As': 0.75, 'Se': 0.75, 'Te': 0.75
# 'Sc': 1.17, 'K': 1.03, 'H': 0.00
```

Дипольні поляризовність та гіперполяризовність

поляризовність

$$\chi_{ij} = \left. \frac{d\mu_i(\vec{\mathcal{E}})}{d\mathcal{E}_j} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0}$$

гіперполяризовність

$$\beta_{ijk} = \left. \frac{d\mu_i(\vec{\mathcal{E}})}{d\mathcal{E}_j d\mathcal{E}_k} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0}$$

Електричні властивості як похідні енергії

- 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' : 1.13, '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' : 0.62, 'As' : 1.22, 'Se' : 1.17, 'Br' : 1.32 }
```

$$E(\vec{\mathcal{E}}) - E_0 = - \int_0^{\vec{\mathcal{E}}} \mu(\vec{\mathcal{E}}) d\vec{\mathcal{E}} = - \sum_i \mu_i^{\text{perm}} \mathcal{E}_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \chi_{ij} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j - \frac{1}{6} \sum_{ijk} \beta_{ijk} = \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k + \dots$$

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

$$\mu_i^{\text{perm}} = - \left. \frac{dE}{d\mathcal{E}_i} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0} \quad \chi_{ij} = - \left. \frac{d^2E}{d\mathcal{E}_i d\mathcal{E}_j} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0} \quad \beta_{ijk} = - \left. \frac{d^3E}{d\mathcal{E}_i d\mathcal{E}_j d\mathcal{E}_k} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0}$$

Приклад теорії збурень

Якщо вважати $\hat{H}^{(1)} = -(\hat{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{E}})$ збуренням, то використовуючи теорію збурень можна показати, що:

$$\text{## CONSTANTS ##}$$

$$\text{# thre_bond_thresh = 1.2}$$

$$E(\mathcal{E}) = E_0 + \langle \Phi_0 | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}^{(1)} | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_n} + \dots =$$

$$\text{# covalent (or ionic) radii by atom}$$

$$\text{# "Inorganic Chemistry", 1994, p. 103}$$

$$\text{cov_radii = }$$

$$= E_0 - \left\langle \Phi_0 \left| \hat{\mu} \right| \Phi_0 \right\rangle \cdot \vec{\mathcal{E}} + \sum_{n \neq 0} \frac{\vec{\mathcal{E}} \cdot \left\langle \Phi_0 \left| \hat{\mu} \right| \Phi_n \right\rangle \left\langle \Phi_n \left| \hat{\mu} \right| \Phi_0 \right\rangle \cdot \vec{\mathcal{E}}}{E_0 - E_n} + \dots,$$

де дипольний момент:

$$\mu_i = \langle \Phi_0 | \hat{\mu}_i | \Phi_0 \rangle,$$

поляризованість:

$$\chi_{ij} = -2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{\mu}_i | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{\mu}_j | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_n}$$

Властивості, що обчислюються на основі дипольного моменту

Інтенсивності дипольних переходів

```
import sys, math
```

Золоте правило Фермі

~~# t bond thresh cov rads~~
~~# covariance matrix scaled by atom density (Molecular Ga~~
~~# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., p. 1013-1014~~
~~cov rads = { { 'H' : 0.37, 'He' : 0.71, 'Ne' : 0.30,~~
~~'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 0.88, 'Xe' : 1.02,~~
~~'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 0.88, 'Xe': 1.02,~~

Інтенсивності спектральних ліній пропорційні імовірність переходу в одиницю часу з вихідного стану i в кінцевий стан f :

$$I \sim |\langle \Phi_f | \hat{V} | \Phi_i \rangle|^2 \rho(E_f)|^2,$$

де $\langle \Phi_f | \hat{V} | \Phi_i \rangle$ — метричний елемент збурення між початковим і кінцевим станом, $\rho(E_f)$ — густина стані в околі енергії E_f .

Якщо в молекули є **дипольний момент**, то при взаємодії з електричним полем, інтенсивність переходу можна записати як:

$$I \sim \left| \langle \Phi_f | \hat{\mu} | \Phi_i \rangle \right|^2 \varepsilon^2 \rho(E_f)^2.$$

Інтенсивності коливальних переходів

Диатомні молекули

Електричний дипольний момент переходу для з стану $i \rightarrow 0$:

import sys, math

CONSTANTS

threshold beyond which off-covalent atoms no longer determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

Переходи відбуваються в межах даного електронного стану E_e .

Дипольний момент залежить від довжини зв'язку R , можна виразити його зміну зі зміщенням ядер від рівноваги як:

$$\vec{\mu} = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dR} \right)_{R=R_0} \Delta R + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\vec{\mu}}{dR^2} \right)_{R=R_0} \Delta R^2 + \dots$$

Елементи матриці дипольних переходів:

$$\langle \Phi_i | \hat{\vec{\mu}} | 0 \rangle = \vec{\mu}_0 \langle i | 0 \rangle + \left. \frac{d\vec{\mu}}{dR} \right|_0 \langle i | \Delta R | 0 \rangle + \left. \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{\mu}}{dR^2} \right|_0 \langle i | \Delta R^2 | 0 \rangle + \dots$$

Оскільки $\langle i | 0 \rangle = 0$ — стани ортогональні, перший доданок дорівнює нулю.

Інтенсивності коливальних переходів

Диатомні молекули

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# Intensity of vibrational transitions: cutoff  
bond_length = 1.4
```

$$\text{# covalent (or ionic) radii by "Inorganic Chemistry"} \\ \text{# cov_rads} = \left(\begin{array}{l} \text{'H': 0.37, 'He': 0.53, 'Li': 0.71,} \\ \text{'F': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 1.08, 'Ar': 0.71,} \\ \text{'Ne': 0.84, 'Kr': 1.00, 'Xe': 1.03, 'Rb': 0.27, 'Cs': 0.88, 'Fr': 1.02,} \end{array} \right)$$

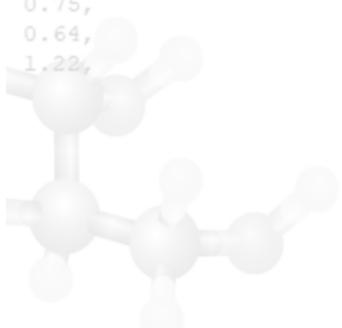
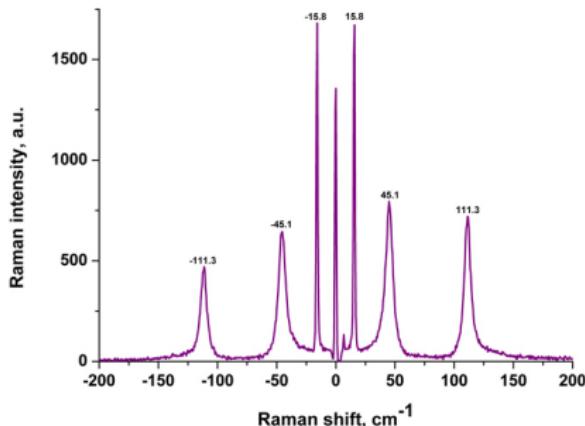
$$I \sim \left(\frac{d\vec{\mu}}{dR} \right)^2 = \sum_i \left(\frac{d^2 E}{dR d\mathcal{E}_i} \right)^2$$

Коливальні спектри мають лише ті диатомні молекули, які мають дипольний момент, який змінюється зі збільшенням відстані між ядрами. Гомоядерні двоатомні молекули не зазнають електричних дипольних коливальних переходів.

Раманівські спектри

Раманівський спектр

Спектр непружно розсіяного випромінення на частинках даної сполуки; становить систему супутніх ліній, розташованих симетрично відносно незміщеної лінії, частота якої збігається з частотою збуджуючого світла. Кожній супутній лінії з меншою частотою (червоній, стоксовій) відповідає фіолетова, чи антистоксова, звищою частотою.



Раманівські спектри

Класична теорія

Раманівські спектри виникають завдяки наявності в молекули поляризованості — міри реакції молекули на електричне поле.

Розглянемо дипольний момент, індукований у молекулі залежним від часу електромагнітним полем $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$:

$$\mu(t) = \chi(t) \mathcal{E}$$

covalent (or ionic) radii by atom from "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Royal Society of Chemistry, 2011, p. 1014

cov_rads = { H : 0.37, C : 0.77, O : 0.73, N : 0.75, F : 0.71, Cl : 0.73, Br : 0.71, I : 0.71 }

Якщо поляризованість молекули змінюється між χ_{\max} і χ_{\min} з частотою ω_0 при обертанні або коливання за законом

$$\chi(t) = \chi_0 + \frac{1}{2} \Delta \chi \cos(\omega_0 t), \text{ то}$$

$$\mu(t) = (\chi_0 + \frac{1}{2} \Delta \chi \cos(\omega_0 t)) \mathcal{E}_0 \cos \omega t =$$

$$= \chi_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \Delta \chi \mathcal{E}_0 \cos \omega t \cos(\omega_0 t) =$$

$$= \chi_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega t + \frac{1}{4} \Delta \chi \mathcal{E}_0 (\cos(\omega + \omega_0)t + \cos(\omega - \omega_0)t).$$

Раманівські спектри

Класична теорія

```
import sys, math
## constants
μ(t) = χ₀ ℰ₀ cos ωt + 1/4 Δχ ℰ₀(cos(ω + ω₀)t + cos(ω - ω₀)t).
```

the small beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_threshold = 2.5

Індукований дипольний момент має три компоненти:

1. Перша $\chi_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega t$ — має частоту падаючого випромінювання і спричиняє незсунуту **релеєвську лінію** в спектрі.
2. Друга з частотою $\omega + \omega_0$ **антистоксова лінія** і
3. третя з частотою $\omega - \omega_0$ **стоксова лінія**

Таким чином, коли молекула опромінюється монохроматичним світлом із частотою ω у результаті індукованої електронної поляризації вона розсіює випромінювання як із частотою $\omega + \omega_0$, так і з частотою $\omega - \omega_0$. При квантовому розгляді таких стає більше.

Теорія відгуку

Відгук — реакція на збурення

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS
# the bond threshold
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})

```
'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,
'Li': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
'F': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00)
```

а геометрією молекули,

чилив електричного

магнітного поля, тощо

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

Порядок похідної

n-та похідна енергії

Збурення (q — координати, E — зовнішнє електричне поле, B — зовнішнє магнітне поле, I — магнітне поле ядра)

<i>n</i>	n_R	n_E	n_B	n_I	Властивість
1	0	0	0	0	Сила
2	0	0	0	0	Частоти гармонічних коливань
3	0	0	0	0	Ангармонічні поправки
0	1	0	0	0	Електричний дипольний момент $\vec{\mu}_e$
0	2	0	0	0	Електрична поляризовність χ_e
0	3	'H': 0.7, 'D': 1.0, 'T': 1.03, 'He': 0.33, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Mg': 0.70, 'Al': 1.00, 'Ti': 0.80, 'V': 0.79, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Se': 1.10, 'Kr': 1.03,	0	0	Електрична надполяризовність: 0.75, 'F': 0.71, 'Cl': 0.73, 'Br': 0.77, 'I': 0.81, 'Li': 0.27, 'Be': 0.38, 'Na': 1.02, 'K': 1.11, 'Rb': 1.17, 'Cs': 1.21, 'Fr': 1.22, 'H': 0.60, 'D': 0.72, 'T': 0.77, 'He': 0.33, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Mg': 0.70, 'Al': 1.00, 'Ti': 0.80, 'V': 0.79, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Se': 1.10, 'Kr': 1.03,
0	1	0	0	0	Електричний дипольний момент $\vec{\mu}_m$
0	2	1	0	0	Магнітна сприйнятливість χ_m
0	0	2	1	0	Константа надтонкого зв'язку ЕСР
0	1	0	2	1	Стала спін-спінової взаємодії ядер
1	1	0	0	0	Інтенсивності ІЧ спектрів
2	1	0	0	0	Інтенсивності обертонів ІЧ спектрах
1	2	0	0	0	Інтенсивності Раманівських спектрів
2	2	0	0	0	Інтенсивності обертонів в Раманівських спектрах
0	1	1	0	0	Циркулярний дихроїзм
0	2	1	0	0	Магнітний циркулярний дихроїзм
0	0	1	1	0	Хімічний зсув