

Метод обчислення властивостей молекул

1 Метод віртуальних переміщень

Одним з варіаційних принципів класичної механіки, що встановлює умову рівноваги механічної системи є принцип віртуальних переміщень. Для його застосування ми повинні представити собі, що наша система трохи зрушила, навіть якщо вона насправді не рухалася чи зовсім нездатна рухатися. Ми використовуємо невеликі уявні рухи, щоб порахувати сили, диференціюючи потенціальну енергію:

$$F_i = -\frac{dU}{dx_i} \quad (1)$$

2 Теорія лінійного відгуку

Властивості молекул можуть бути отримані з використанням похідних енергії електронів або молекулярних моментів по відношенню до віртуального збурення за аналогією з принципом віртуальних переміщень в класичній механіці.

В якості збурення можуть бути зсув ядер або зміна зовнішнього електричного поля, зовнішнього магнітного поля або ядерних магнітних моментів.

Для прикладу, розглянемо розкладання енергії в рід Тейлора навколо нульового поля ($\vec{\mathcal{E}} = 0$):

$$E = E_0 + \sum_i^3 \left. \frac{dE}{d\mathcal{E}_i} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0} \mathcal{E}_i + \frac{1}{2} \sum_i^3 \sum_j^3 \left. \frac{d^2 E}{d\mathcal{E}_i d\mathcal{E}_j} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j + \dots$$