

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which we consider two atoms bonded  
bond_thresh = 1.2
```

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

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

```
cov_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' : 1.18, '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

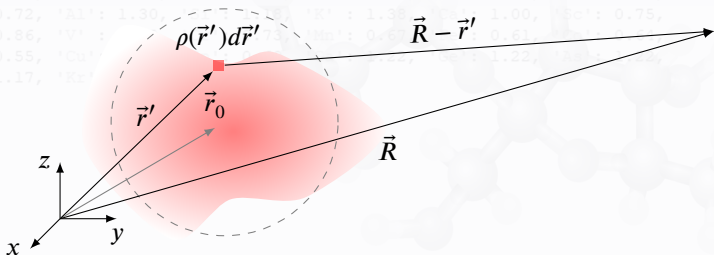
Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Розкладання за мультиполями

- Молекули породжують електричне поле.
- Електричний потенціал $\phi^{\rho}(\vec{R})$ створюється розподілом заряду $\rho(\vec{r})$ молекули:

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



Розкладання за мультиполями

- Молекули породжують електричне поле.

- Електричний потенціал $\phi^p(\vec{R})$ створюється розподілом заряду $\rho(\vec{r})$ молекули:

```
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, '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' : 0.38, 'Ar' : 1.02, 'Kr' : 0.92, 'Xe' : 0.92, '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' : 0.46, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.46, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
              'Se' : 1.17, 'Br' : 1.17, 'X' : 0.00 }
```

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

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

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

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
```

$$q = \int \rho(\vec{r}') d\vec{r}'$$

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

```
Дипольний момент
```

$$\mu_\alpha(\vec{r}_0) = \int \rho(\vec{r}') (r'_\alpha - r_{0,\alpha}) d\vec{r}'$$

```
# covalent (cr) 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,
```

```
Момент 2-го порядку
```

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) = \int \rho(\vec{r}') (r'_\alpha - r_{0,\alpha})(r'_\beta - r_{0,\beta}) d\vec{r}'$$

```
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'B' : 0.30,
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.05, 'Xe' : 1.10, 'Rn' : 1.15,
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.33, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
```

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

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

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

Розкладання за мультиполями

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

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

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

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

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

$$\mathcal{E}_{\alpha}(\vec{r}_0) = - \left. \frac{\partial \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}')}{\partial r'_{\alpha}} \right|_{\vec{r}'=\vec{r}_0}$$

Поле

$$(\vec{\nabla} \mathcal{E}_{\alpha})_{\beta}(\vec{r}_0) = \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) = - \left. \frac{\partial^2 \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}')}{\partial r'_{\alpha} \partial r'_{\beta}} \right|_{\vec{r}'=\vec{r}_0}$$

Гradient поля

Потенціальна енергія в електричному полі

$$\begin{aligned}
 E(\vec{\mathcal{E}}) &= \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}') d\vec{r}' = \\
 &= \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}_0) \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') d\vec{r}' - \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{r}_0) \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) d\vec{r}' - \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha})(r'_{\beta} - r_{0,\beta}) d\vec{r}' + \dots
 \end{aligned}$$

Інтеграли — мультипольні моменти.

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

Потенціальна енергія в електричному полі

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

- знаходження потенціалу ϕ^{ρ} , що створюється цим розподілом $\rho(\vec{r}')$;
- для розрахунку енергії взаємодії зарядів $\rho(\vec{r}')$ із зовнішнім полем $\phi^{\mathcal{E}}$.

Інтеграли — мультипольні моменти.

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

Потенціальна енергія в електричному полі

Вираз для енергії взаємодії

Енергія взаємодії зарядів з полем

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

дає альтернативні означення для мультипольних моментів:

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 перерозподілятися 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:

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

Розкладання дипольного моменту в ряд

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

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 $d\mathcal{E}_\alpha$ (дипольна складова)

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
bond_cut = 0.5
```

```
# 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' : 1.05, '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' : 0.53, 'Zn' : 0.51, 'Ga' : 0.47, 'Ge' : 0.42, 'As' : 0.38,
```

```
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 1.08, 'Rn' : 1.12, 'Ac' : 1.20,
```

```
'La' : 1.07, 'Ce' : 1.03, 'Pr' : 1.02, 'Nd' : 1.01, 'Pm' : 1.00, 'Sm' : 0.99,
```

```
'Eu' : 0.98, 'Gd' : 0.97, 'Tb' : 0.96, 'Dy' : 0.95, 'Ho' : 0.94, 'Er' : 0.93,
```

```
'Y' : 0.92, 'Zr' : 0.91, 'Nb' : 0.90, 'Mo' : 0.89, 'Tc' : 0.88, 'Ru' : 0.87,
```

```
'Rh' : 0.86, 'Pd' : 0.85, 'Ag' : 0.84, 'Cd' : 0.83, 'In' : 0.82, 'Sn' : 0.81,
```

```
'Sb' : 0.80, 'Te' : 0.79, 'I' : 0.78, 'Xe' : 0.77, 'Ba' : 0.76, 'La' : 0.75,
```

```
'Ce' : 0.74, 'Pr' : 0.73, 'Nd' : 0.72, 'Pm' : 0.71, 'Sm' : 0.70, 'Eu' : 0.69,
```

```
'Gd' : 0.68, 'Tb' : 0.67, 'Dy' : 0.66, 'Ho' : 0.65, 'Er' : 0.64, 'Y' : 0.63,
```

```
'Zr' : 0.62, 'Nb' : 0.61, 'Mo' : 0.60, 'Tc' : 0.59, 'Ru' : 0.58, 'Rh' : 0.57,
```

```
'Pd' : 0.56, 'Ag' : 0.55, 'Cd' : 0.54, 'In' : 0.53, 'Sn' : 0.52, 'Sb' : 0.51,
```

```
'Te' : 0.50, 'I' : 0.49, 'Xe' : 0.48, 'Ba' : 0.47, 'La' : 0.46, 'Ce' : 0.45,
```

```
'Pr' : 0.44, 'Nd' : 0.43, 'Pm' : 0.42, 'Sm' : 0.41, 'Eu' : 0.40, 'Gd' : 0.39,
```

```
'Tb' : 0.38, 'Dy' : 0.37, 'Ho' : 0.36, 'Er' : 0.35, 'Y' : 0.34, 'Zr' : 0.33,
```

```
'Nb' : 0.32, 'Mo' : 0.31, 'Tc' : 0.30, 'Ru' : 0.29, 'Rh' : 0.28, 'Pd' : 0.27,
```

```
'Ag' : 0.26, 'Cd' : 0.25, 'In' : 0.24, 'Sn' : 0.23, 'Sb' : 0.22, 'Te' : 0.21,
```

```
'I' : 0.20, 'Xe' : 0.19, 'Ba' : 0.18, 'La' : 0.17, 'Ce' : 0.16, 'Pr' : 0.15,
```

```
'Nd' : 0.14, 'Pm' : 0.13, 'Sm' : 0.12, 'Eu' : 0.11, 'Gd' : 0.10, 'Tb' : 0.09,
```

```
'Dy' : 0.08, 'Ho' : 0.07, 'Er' : 0.06, 'Y' : 0.05, 'Zr' : 0.04, 'Nb' : 0.03,
```

```
'Mo' : 0.02, 'Tc' : 0.01, 'Ru' : 0.00, 'Rh' : -0.01, 'Pd' : -0.02, 'Ag' : -0.03,
```

```
'Cd' : -0.04, 'In' : -0.05, 'Sn' : -0.06, 'Sb' : -0.07, 'Te' : -0.08, 'I' : -0.09,
```

```
'Xe' : -0.10, 'Ba' : -0.11, 'La' : -0.12, 'Ce' : -0.13, 'Pr' : -0.14, 'Nd' : -0.15,
```

```
'Pm' : -0.16, 'Sm' : -0.17, 'Eu' : -0.18, 'Gd' : -0.19, 'Tb' : -0.20, 'Dy' : -0.21,
```

```
'Ho' : -0.22, 'Er' : -0.23, 'Y' : -0.24, 'Zr' : -0.25, 'Nb' : -0.26, 'Mo' : -0.27,
```

```
'Tc' : -0.28, 'Ru' : -0.29, 'Rh' : -0.30, 'Pd' : -0.31, 'Ag' : -0.32, 'Cd' : -0.33,
```

```
'In' : -0.34, 'Sn' : -0.35, 'Sb' : -0.36, 'Te' : -0.37, 'I' : -0.38, 'Xe' : -0.39,
```

```
'Ba' : -0.40, 'La' : -0.41, 'Ce' : -0.42, 'Pr' : -0.43, 'Nd' : -0.44, 'Pm' : -0.45,
```

```
'Sm' : -0.46, 'Eu' : -0.47, 'Gd' : -0.48, 'Tb' : -0.49, 'Dy' : -0.50, 'Ho' : -0.51,
```

```
'Er' : -0.52, 'Y' : -0.53, 'Zr' : -0.54, 'Nb' : -0.55, 'Mo' : -0.56, 'Tc' : -0.57,
```

```
'Ru' : -0.58, 'Rh' : -0.59, 'Pd' : -0.60, 'Ag' : -0.61, 'Cd' : -0.62, 'In' : -0.63,
```

```
'Sn' : -0.64, 'Sb' : -0.65, 'Te' : -0.66, 'I' : -0.67, 'Xe' : -0.68, 'Ba' : -0.69,
```

```
'La' : -0.70, 'Ce' : -0.71, 'Pr' : -0.72, 'Nd' : -0.73, 'Pm' : -0.74, 'Sm' : -0.75,
```

```
'Eu' : -0.76, 'Gd' : -0.77, 'Tb' : -0.78, 'Dy' : -0.79, 'Ho' : -0.80, 'Er' : -0.81,
```

```
'Y' : -0.82, 'Zr' : -0.83, 'Nb' : -0.84, 'Mo' : -0.85, 'Tc' : -0.86, 'Ru' : -0.87,
```

```
'Rh' : -0.88, 'Pd' : -0.89, 'Ag' : -0.90, 'Cd' : -0.91, 'In' : -0.92, 'Sn' : -0.93,
```

```
'Sb' : -0.94, 'Te' : -0.95, 'I' : -0.96, 'Xe' : -0.97, 'Ba' : -0.98, 'La' : -0.99,
```

```
'Ce' : -1.00, 'Pr' : -1.01, 'Nd' : -1.02, 'Pm' : -1.03, 'Sm' : -1.04, 'Eu' : -1.05,
```

```
'Gd' : -1.06, 'Tb' : -1.07, 'Dy' : -1.08, 'Ho' : -1.09, 'Er' : -1.10, 'Y' : -1.11,
```

```
'Zr' : -1.12, 'Nb' : -1.13, 'Mo' : -1.14, 'Tc' : -1.15, 'Ru' : -1.16, 'Rh' : -1.17,
```

```
'Pd' : -1.18, 'Ag' : -1.19, 'Cd' : -1.20, 'In' : -1.21, 'Sn' : -1.22, 'Sb' : -1.23,
```

```
'Te' : -1.24, 'I' : -1.25, 'Xe' : -1.26, 'Ba' : -1.27, 'La' : -1.28, 'Ce' : -1.29,
```

```
'Pr' : -1.30, 'Nd' : -1.31, 'Pm' : -1.32, 'Sm' : -1.33, 'Eu' : -1.34, 'Gd' : -1.35,
```

```
'Tb' : -1.36, 'Dy' : -1.37, 'Ho' : -1.38, 'Er' : -1.39, 'Y' : -1.40, 'Zr' : -1.41,
```

```
'Nb' : -1.42, 'Mo' : -1.43, 'Tc' : -1.44, 'Ru' : -1.45, 'Rh' : -1.46, 'Pd' : -1.47,
```

```
'Ag' : -1.48, 'Cd' : -1.49, 'In' : -1.50, 'Sn' : -1.51, 'Sb' : -1.52, 'Te' : -1.53,
```

```
'I' : -1.54, 'Xe' : -1.55, 'Ba' : -1.56, 'La' : -1.57, 'Ce' : -1.58, 'Pr' : -1.59,
```

```
'Nd' : -1.60, 'Pm' : -1.61, 'Sm' : -1.62, 'Eu' : -1.63, 'Gd' : -1.64, 'Tb' : -1.65,
```

```
'Dy' : -1.66, 'Ho' : -1.67, 'Er' : -1.68, 'Y' : -1.69, 'Zr' : -1.70, 'Nb' : -1.71,
```

```
'Mo' : -1.72, 'Tc' : -1.73, 'Ru' : -1.74, 'Rh' : -1.75, 'Pd' : -1.76, 'Ag' : -1.77,
```

```
'Cd' : -1.78, 'In' : -1.79, 'Sn' : -1.80, 'Sb' : -1.81, 'Te' : -1.82, 'I' : -1.83,
```

```
'Xe' : -1.84, 'Ba' : -1.85, 'La' : -1.86, 'Ce' : -1.87, 'Pr' : -1.88, 'Nd' : -1.89,
```

```
'Pm' : -1.90, 'Sm' : -1.91, 'Eu' : -1.92, 'Gd' : -1.93, 'Tb' : -1.94, 'Dy' : -1.95,
```

```
'Ho' : -1.96, 'Er' : -1.97, 'Y' : -1.98, 'Zr' : -1.99, 'Nb' : -2.00, 'Mo' : -2.01,
```

```
'Tc' : -2.02, 'Ru' : -2.03, 'Rh' : -2.04, 'Pd' : -2.05, 'Ag' : -2.06, 'Cd' : -2.07,
```

```
'In' : -2.08, 'Sn' : -2.09, 'Sb' : -2.10, 'Te' : -2.11, 'I' : -2.12, 'Xe' : -2.13,
```

```
'Ba' : -2.14, 'La' : -2.15, 'Ce' : -2.16, 'Pr' : -2.17, 'Nd' : -2.18, 'Pm' : -2.19,
```

```
'Sm' : -2.20, 'Eu' : -2.21, 'Gd' : -2.22, 'Tb' : -2.23, 'Dy' : -2.24, 'Ho' : -2.25,
```

```
'Er' : -2.26, 'Y' : -2.27, 'Zr' : -2.28, 'Nb' : -2.29, 'Mo' : -2.30, 'Tc' : -2.31,
```

```
'Ru' : -2.32, 'Rh' : -2.33, 'Pd' : -2.34, 'Ag' : -2.35, 'Cd' : -2.36, 'In' : -2.37,
```

```
'Sn' : -2.38, 'Sb' : -2.39, 'Te' : -2.40, 'I' : -2.41, 'Xe' : -2.42, 'Ba' : -2.43,
```

```
'La' : -2.44, 'Ce' : -2.45, 'Pr' : -2.46, 'Nd' : -2.47, 'Pm' : -2.48, 'Sm' : -2.49,
```

```
'Eu' : -2.50, 'Gd' : -2.51, 'Tb' : -2.52, 'Dy' : -2.53, 'Ho' : -2.54, 'Er' : -2.55,
```

```
'Y' : -2.56, 'Zr' : -2.57, 'Nb' : -2.58, 'Mo' : -2.59, 'Tc' : -2.60, 'Ru' : -2.61,
```

```
'Rh' : -2.62, 'Pd' : -2.63, 'Ag' : -2.64, 'Cd' : -2.65, 'In' : -2.66, 'Sn' : -2.67,
```

```
'Sb' : -2.68, 'Te' : -2.69, 'I' : -2.70, 'Xe' : -2.71, 'Ba' : -2.72, 'La' : -2.73,
```

```
'Ce' : -2.74, 'Pr' : -2.75, 'Nd' : -2.76, 'Pm' : -2.77, 'Sm' : -2.78, 'Eu' : -2.79,
```

```
'Gd' : -2.80, 'Tb' : -2.81, 'Dy' : -2.82, 'Ho' : -2.83, 'Er' : -2.84, 'Y' : -2.85,
```

```
'Zr' : -2.86, 'Nb' : -2.87, 'Mo' : -2.88, 'Tc' : -2.89, 'Ru' : -2.90, 'Rh' : -2.91,
```

```
'Pd' : -2.92, 'Ag' : -2.93, 'Cd' : -2.94, 'In' : -2.95, 'Sn' : -2.96, 'Sb' : -2.97,
```

```
'Te' : -2.98, 'I' : -2.99, 'Xe' : -3.00, 'Ba' : -3.01, 'La' : -3.02, 'Ce' : -3.03,
```

```
'Pr' : -3.04, 'Nd' : -3.05, 'Pm' : -3.06, 'Sm' : -3.07, 'Eu' : -3.08, 'Gd' : -3.09,
```

```
'Tb' : -3.10, 'Dy' : -3.11, 'Ho' : -3.12, 'Er' : -3.13, 'Y' : -3.14, 'Zr' : -3.15,
```

```
'Nb' : -3.16, 'Mo' : -3.17, 'Tc' : -3.18, 'Ru' : -3.19, 'Rh' : -3.20, 'Pd' : -3.21,
```

```
'Ag' : -3.22, 'Cd' : -3.23, 'In' : -3.24, 'Sn' : -3.25, 'Sb' : -3.26, 'Te' : -3.27,
```

```
'I' : -3.28, 'Xe' : -3.29, 'Ba' : -3.30, 'La' : -3.31, 'Ce' : -3.32, 'Pr' : -3.33,
```

```
'Nd' : -3.34, 'Pm' : -3.35, 'Sm' : -3.36, 'Eu' : -3.37, 'Gd' : -3.38, 'Tb' : -3.39,
```

```
'Dy' : -3.40, 'Ho' : -3.41, 'Er' : -3.42, 'Y' : -3.43, 'Zr' : -3.44, 'Nb' : -3.45,
```

```
'Mo' : -3.46, 'Tc' : -3.47, 'Ru' : -3.48, 'Rh' : -3.49, 'Pd' : -3.50, 'Ag' : -3.51,
```

```
'Cd' : -3.52, 'In' : -3.53, 'Sn' : -3.54, 'Sb' : -3.55, 'Te' : -3.56, 'I' : -3.57,
```

```
'Xe' : -3.58, 'Ba' : -3.59, 'La' : -3.60, 'Ce' : -3.61, 'Pr' : -3.62, 'Nd' : -3.63,
```

```
'Pm' : -3.64, 'Sm' : -3.65, 'Eu' : -3.66, 'Gd' : -3.67, 'Tb' : -3.68, 'Dy' : -3.69,
```

```
'Ho' : -3.70, 'Er' : -3.71, 'Y' : -3.72, 'Zr' : -3.73, 'Nb' : -3.74, 'Mo' : -3.75,
```

```
'Tc' : -3.76, 'Ru' : -3.77, 'Rh' : -3.78, 'Pd' : -3.79, 'Ag' : -3.80, 'Cd' : -3.81,
```

```
'In' : -3.82, 'Sn' : -3.83, 'Sb' : -3.84, 'Te' : -3.85, 'I' : -3.86, 'Xe' : -3.87,
```

```
'Ba' : -3.88, 'La' : -3.89, 'Ce' : -3.90, 'Pr' : -3.91, 'Nd' : -3.92, 'Pm' : -3.93,
```

```
'Sm' : -3.94, 'Eu' : -3.95, 'Gd' : -3.96, 'Tb' : -3.97, 'Dy' : -3.98, 'Ho' : -3.99,
```

```
'Er' : -4.00, 'Y' : -4.01, 'Zr' : -4.02, 'Nb' : -4.03, 'Mo' : -4.04, 'Tc' : -4.05,
```

```
'Ru' : -4.06, 'Rh' : -4.07, 'Pd' : -4.08, 'Ag' : -4.09, 'Cd' : -4.10, 'In' : -4.11,
```

```
'Sn' : -4.12, 'Sb' : -4.13, 'Te' : -4.14, 'I' : -4.15, 'Xe' : -4.16, 'Ba' : -4.17,
```

```
'La' : -4.18, 'Ce' : -4.19, 'Pr' : -4.20, 'Nd' : -4.21, 'Pm' : -4.22, 'Sm' : -4.23,
```

```
'Eu' : -4.24, 'Gd' : -4.25, 'Tb' : -4.26, 'Dy' : -4.27, 'Ho' : -4.28, 'Er' : -4.29,
```

```
'Y' : -4.30, 'Zr' : -4.31, 'Nb' : -4.32, 'Mo' : -4.33, 'Tc' : -4.34, 'Ru' : -4.35,
```

```
'Rh' : -4.36, 'Pd' : -4.37, 'Ag' : -4.38, 'Cd' : -4.39, 'In' : -4.40, 'Sn' : -4.41,
```

```
'Sb' : -4.42, 'Te' : -4.43, 'I' : -4.44, 'Xe' : -4.45, 'Ba' : -4.46, 'La' : -4.47,
```

```
'Ce' : -4.48, 'Pr' : -4.49, 'Nd' : -4.50, 'Pm' : -4.51, 'Sm' : -4.52, 'Eu' : -4.53,
```

```
'Gd' : -4.54, 'Tb' : -4.55, 'Dy' : -4.56, 'Ho' : -4.57, 'Er' : -4.58, 'Y' : -4.59,
```

```
'Zr' : -4.60, 'Nb' : -4.61, 'Mo' : -4.62, 'Tc' : -4.63, 'Ru' : -4.64, 'Rh' : -4.65,
```

```
'Pd' : -4.66, 'Ag' : -4.67, 'Cd' : -4.68, 'In' : -4.69, 'Sn' : -4.70, 'Sb' : -4.71,
```

```
'Te' : -4.72, 'I' : -4.73, 'Xe' : -4.74, 'Ba' : -4.75, 'La' : -4.76, 'Ce' : -4.77,
```

```
'Pr' : -4.78, 'Nd' : -4.79, 'Pm' : -4.80, 'Sm' : -4.81, 'Eu' : -4.82, 'Gd' : -4.83,
```

```
'Tb' : -4.84, 'Dy' : -4.85, 'Ho' : -4.86, 'Er' : -4.87, 'Y' : -4.88, 'Zr' : -4.89,
```

```
'Nb' : -4.90, 'Mo' : -4.91, 'Tc' : -4.92, 'Ru' : -4.93, 'Rh' : -4.94, 'Pd' : -4.95,
```

```
'Ag' : -4.96, 'Cd' : -4.97, 'In' : -4.98, 'Sn' : -4.99, 'Sb' : -5.00, 'Te' : -5.01,
```

```
'I' : -5.02, 'Xe' : -5.03, 'Ba' : -5.04, 'La' : -5.05, 'Ce' : -5.06, 'Pr' : -5.07,
```

```
'Nd' : -5.08, 'Pm' : -5.09, 'Sm' : -5.10, 'Eu' : -5.11, 'Gd' : -5.12, 'Tb' : -5.13,
```

```
'Dy' : -5.14, 'Ho' : -5.15, 'Er' : -5.16, 'Y' : -5.17, 'Zr' : -5.18, 'Nb' : -5.19,
```

```
'Mo' : -5.20, 'Tc' : -5.21, 'Ru' : -5.22, 'Rh' : -5.23, 'Pd' : -5.24, 'Ag' : -5.25,
```

```
'Cd' : -5.26, 'In' : -5.27, 'Sn' : -5.28, 'Sb' : -5.29, 'Te' : -5.30, 'I' : -5.31,
```

```
'Xe' : -5.32, 'Ba' : -5.33, 'La' : -5.34, 'Ce' : -5.35, 'Pr' : -5.36, 'Nd' : -5.37,
```

```
'Pm' : -5.38, 'Sm' : -5.39, 'Eu' : -5.40, 'Gd' : -5.41, 'Tb' : -5.42, 'Dy' : -5.43,
```

```
'Ho' : -5.44, 'Er' : -5.45, 'Y' : -5.46, 'Zr' : -5.47, 'Nb' : -5.48, 'Mo' : -5.49,
```

```
'Tc' : -5.50, 'Ru' : -5.51, 'Rh' : -5.52, 'Pd' : -5.53, 'Ag' : -5.54, 'Cd' : -5.55,
```

```
'In' : -5.56, 'Sn' : -5.57, 'Sb' : -5.58, 'Te' : -5.59, 'I' : -5.60, 'Xe' : -5.61,
```

```
'Ba' : -5.62, 'La' : -5.63, 'Ce' : -5.64, 'Pr' : -5.65, 'Nd' : -5.66, 'Pm' : -5.67,
```

```
'Sm' : -5.68, 'Eu' : -5.69, 'Gd' : -5.70, 'Tb' : -5.71, 'Dy' : -5.72, 'Ho' : -5.73,
```

```
'Er' : -5.74, 'Y' : -5.75, 'Zr' : -5.76, 'Nb' : -5.77, 'Mo' : -5.78, 'Tc' : -5.79,
```

```
'Ru' : -5.80, 'Rh' : -5.81, 'Pd' : -5.82, 'Ag' : -5.83, 'Cd' : -5.84, 'In' : -5.85,
```

```
'Sn' : -5.86, 'Sb' : -5.87, 'Te' : -5.88, 'I' : -5.89, 'Xe' : -5.90, 'Ba' : -5.91,</
```

Теорія відгуку

Відгук — реакція на збурення

```
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 & Sharpe, Appendix 6, pp. 1013-1014
```

```
cov_radii = {'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 1.47, 'Be': 0.96, 'B': 0.85, 'C': 0.76, 'N': 0.71, 'O': 0.66, 'F': 0.61, 'Ne': 0.58,
```

```
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Ar': 0.94, 'K': 2.27, 'Ca': 1.97, 'Sc': 1.86, 'Ti': 1.78, 'V': 1.71, 'Cr': 1.66, 'Mn': 1.61, 'Fe': 1.56, 'Co': 1.52, 'Ni': 1.48,
```

```
'Cu': 1.45, 'Zn': 1.42, 'Ga': 1.36, 'Ge': 1.31, 'As': 1.26, 'Se': 1.21, 'Br': 1.16, 'Kr': 1.11, 'Xe': 1.06, 'Rn': 1.01, 'Cs': 2.62, 'Ba': 2.22, 'La': 2.19, 'Ce': 2.17, 'Pr': 2.15, 'Nd': 2.13,
```

```
'Pm': 2.11, 'Sm': 2.08, 'Eu': 2.06, 'Gd': 2.04, 'Tb': 2.02, 'Dy': 2.00, 'Ho': 1.98, 'Er': 1.96, 'Tm': 1.94, 'Yb': 1.92, 'Lu': 1.90, 'Hf': 1.58, 'Ta': 1.56, 'W': 1.54, 'Re': 1.52, 'Os': 1.50, 'Ir': 1.48, 'Pt': 1.46, 'Au': 1.44, 'Hg': 1.42,
```

```
'Tl': 1.88, 'Pb': 1.86, 'Bi': 1.84, 'Po': 1.82, 'At': 1.80, 'Rn': 1.78, 'Fr': 2.48, 'Ra': 2.28, 'Ac': 2.26, 'Th': 2.24, 'Pa': 2.22, 'U': 2.20, 'Np': 2.18, 'Pu': 2.16, 'Am': 2.14, 'Cm': 2.12, 'Bk': 2.10, 'Cf': 2.08, 'Es': 2.06, 'Fm': 2.04, 'Md': 2.02, 'No': 2.00, 'Lr': 1.98,
```

```
'X': 0.00}
```

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

властивість = відгук молекули на збурення ($\vec{\mathcal{F}}$)

зміна енергії

зміна геометрії молекули,
вплив електричного
або магнітного поля, тощо

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

властивості

Магнітні властивості

- Взаємодію з магнітним полем можна записати через магнітні дипольні, квадрупольні, ... моменти (магнітного монополя немає).
- Оскільки магнітна взаємодія є значно меншою за величиною, ніж електрична, зазвичай розглядається лише дипольний член:

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

- Індукований магнітний момент $m_{\alpha}(\vec{\mathcal{B}}) = m_{\alpha}^{\text{perm}} + m_{\alpha}^{\text{ind}}$

$$m_{\alpha}(\vec{\mathcal{B}}) = m_{\alpha}^{\text{perm}} + \sum_{\beta} \xi_{\alpha\beta} \mathcal{B}_{\beta} + \sum_K \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}^K m_{\beta}^K + \dots$$

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

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

Магнітні властивості

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

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

- Для молекул в орбітально невідроджених 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 ##
```

$$E(\mathcal{J}) = E_0 - \frac{1}{2} \sum_{\beta} \alpha_{\alpha\beta} \mathcal{J}_{\alpha} \mathcal{J}_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{J}_{\alpha} \mathcal{J}_{\beta} \mathcal{J}_{\gamma} + \dots$$

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

```
bond_thresh = 1.2
```

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

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

```
# "Inorganic Chemistry", 4th ed., Greenwood & Earnshaw, 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' : 1.02, 'Be' : 0.42, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.11, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.65, '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' : 1.16, 'Br' : 1.14, 'Kr' : 0.88, 'Rb' : 1.47, 'Sr' : 1.19, 'Y' : 1.02,
              'Zr' : 0.86, 'Nb' : 0.72, 'Mo' : 0.71, 'Tc' : 0.69, 'Ru' : 0.68, 'Rh' : 0.67,
              'Pd' : 0.66, 'Ag' : 0.65, 'Cd' : 0.64, 'In' : 0.63, 'Sn' : 0.62, 'Sb' : 0.61,
              'Te' : 0.60, 'I' : 0.59, 'Xe' : 0.58, 'Ba' : 1.35, 'La' : 1.07, 'Ce' : 1.05,
              'Pr' : 1.04, 'Nd' : 1.03, 'Pm' : 1.02, 'Sm' : 1.01, 'Eu' : 1.00, 'Gd' : 0.99,
              'Tb' : 0.98, 'Dy' : 0.97, 'Ho' : 0.96, 'Er' : 0.95, 'Tm' : 0.94, 'Yb' : 0.93,
              'Lu' : 0.92, 'Hf' : 0.78, 'Ta' : 0.76, 'W' : 0.75, 'Re' : 0.74, 'Os' : 0.73,
              'Ir' : 0.72, 'Pt' : 0.71, 'Au' : 0.70, 'Hg' : 0.69, 'Tl' : 0.68, 'Pb' : 0.67,
              'Bi' : 0.66, 'Po' : 0.65, 'At' : 0.64, 'Rn' : 0.63, 'Fr' : 0.62, 'Ra' : 0.61,
              'Ac' : 0.60, 'Th' : 0.59, 'Pa' : 0.58, 'U' : 0.57, 'Np' : 0.56, 'Pu' : 0.55,
              'Am' : 0.54, 'Cm' : 0.53, 'Bk' : 0.52, 'Cf' : 0.51, 'Es' : 0.50, 'Fm' : 0.49,
              'Md' : 0.48, 'No' : 0.47, 'Lr' : 0.46 }
```

- 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 $1/\hbar^2$ 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:

- Якщо електричні моменти виражаються через густину розподілу заряду $\rho(\vec{r}) \Rightarrow$ необхідно квантово-механічний вираз для $\rho(\vec{r})$.
- Якщо електричні моменти виражені як похідні енергії взаємодії із зовнішнім полем \Rightarrow необхідно квантово-механічний вираз для енергії.
- 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.