

```
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' : 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.

Розподіл електронної густини

Розв'язок електронного рівняння Шредінгера Φ згідно інтерпретації Борна

$$dW = \Phi^*(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \dots, \vec{\xi}_{N_e}) \Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \dots, \vec{\xi}_{N_e}) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{N_e}.$$

є імовірністю одночасного знаходження першого електрона в елементі $d\xi_1$ координатно-спінного простору, другого — в елементі $d\xi_2$ і т. д. Для прикладних задач цікаво розподіл електронної густини в **тривимірному просторі**, що визначає різноманітні властивості системи і який можна **визначити експериментально** — наприклад методом електронографії.

$$\rho(\vec{r}) = N_e \int |\Phi|^2 d\sigma_1 d\xi_2 \dots d\xi_{N_e}, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N_e$$

Розподіл електронної густини

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS
```

$$\rho(\vec{r}) = N_e \int |\Phi|^2 d\sigma_1 d\xi_2 \dots d\xi_{N_e}, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N_e$$

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

```
bond_thresh = 1.2
```

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

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

```
cov_rads = { 'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 1.00, 'Br' : 1.13, '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' : 0.78, 'Cr': 0.67, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.64, 'Co': 0.64,
```

```
'Ni': 0.63, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

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

Для одностерміантного наближення

$$\Phi_0 = \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}$$

електронна густина для базису $\phi_i = \sum_{p=1}^M c_{ip} \chi_p$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m=1}^{N_e} n_i |\phi_i|^2 = \sum_{p,q=1}^M \chi_p^* \chi_q \sum_{i=1}^{N_e} n_i c_{pi}^* c_{qi} = \sum_{p,q=1}^M \chi_p^* \chi_q R_{pq},$$

R_{pq} — матриця густини.

Аналіз атомних заселеностей

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m=1}^{N_e} n_i |\phi_i|^2 = \sum_{p,q=1}^M \chi_p^* \chi_q \sum_{i=1}^{N_e} n_i c_{pi}^* c_{qi} = \sum_{p,q=1}^M \chi_p^* \chi_q R_{pq},$$

де n_i — число електронів на орбіталі ϕ_i :

- $n_i = 1$ для необмеженого методу Хартрі-Фока (UHF);
- $n_i = 2$ для системи із замкненими оболонками в обмеженому методі Хартрі-Фока (RHF);
- $n_i = 2$ для спарених електронів і $n_i = 1$ для неспарених в методі Хартрі-Фока з відкритими оболонками (ROHF).

Для визначення електричних властивостей молекули (дипольного, квадрупольного, і. т. д. моментів) необхідно знати, **як розподілена електронна густина між атомами молекули.**

Аналіз атомних заселеностей

Атомні заселеності

Вклади в АО для атомів A та B

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

$$\rho(\vec{r})_{A-B} = \sum_{p,q=1}^{M_A} \sum_{p,q=1}^{M_B} (\chi_p^{*A} \chi_q^A R_{pq}^A + \chi_p^{*A} \chi_q^B R_{pq}^{AB} + \chi_p^{*B} \chi_q^B R_{pq}^B)$$

```
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' : 1.00, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 1.07, 'Rn' : 1.02,
```

```
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.00, 'Si' : 1.11, 'Ga' : 1.26, 'Ge' : 0.75,
```

```
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.57, 'Fe' : 0.64,
```

```
'Ni' : 0.50, 'Cu' : 0.51, 'Zn' : 0.52, 'Se' : 1.22,
```

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

1. Чиста заселеність атома A : $N(A) = \int \rho^A(\vec{r}) dV$.

2. Чиста заселеність атома B : $N(B) = \int \rho^B(\vec{r}) dV$.

3. Заселеність **перекривання**: $N(AB) = \int \rho^{AB}(\vec{r}) dV$.

Заселеності між атомами $N(AB)$ характеризують те, що у класичній теорії хімічної будови називають **хімічними зв'язками між атомами**.

Аналіз атомних заселеностей

Заселеність по Малікену

Чисті заселеності і заселеність перекривання

```
import sys, math
```

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

$$N(A) = \int \rho^A(\vec{r}) dV, \quad N(B) = \int \rho^B(\vec{r}) dV, \quad N(AB) = \int \rho^{AB}(\vec{r}) dV.$$

Заселеність атомів по Малікену (заселеність перекривання ділять навпіл і розкидують між атомами)

```
# covalent radii from Pyykkö and Paetzold, J. Chem. Phys. 110, 1993, 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': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
               'Mg': 0.72, 'Al': 0.88, 'Si': 1.11, 'K': 1.38, 'Ca': 0.99, 'Sc': 1.04,
               '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, 'Rn': 1.00 }
```

$$\tilde{N}(A) = N(A) + \frac{1}{2} N(AB), \quad \tilde{N}(B) = N(B) + \frac{1}{2} N(AB).$$

Заряди на атомах (N^0 — заряд атома до утворення молекули):

$$q^A = N^0(A) - \tilde{N}(A), \quad q^B = N^0(B) - \tilde{N}(B).$$

Класифікація зарядів на атомах

The Atomic Partial Charges Arboretum: Trying to See the Forest for the Trees. / M. Cho [et al.] // ChemPhysChem. 2020. Mar. Vol. 21, no. 8. P. 688–696. DOI:

10.1002/cphc.202000040

Клас I визначаються на основі вимірюваних властивостей молекули.

- з величини дипольного моменту молекул (молекули розглядаються як набір точкових зарядів, відстані між якими відомі),
- моделі вирівнювання електронегативностей атомів у молекулі
- спектроскопічних та діелектричних даних.

Клас II обчислюються з методу МО ЛКАО.

- Заряди по Малікену, по Льовдіну.

Клас III виділяються з хвильової функції або електронної густини шляхом підгонки під певну фізичну величину (наприклад, електростатичним потенціалом), що отримується отриманий з них.

- Заряди по Бейдеру, обчислюються інтегруванням електронної густини молекули в межах атомного басейну, обмеженому поверхню нульового потоку вектора градієнта електронної густини.

Клас IV отримують на основі зарядів класу II або III і підганяють до кращої відповідності з якоюсь фізичною величиною (наприклад, дипольним моментом).

Величини, що залежать від електронної густини

Дипольний та квадрупольний моменти молекул

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# to find the bond radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by covalent element (from ref. 1013-1014)
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., H. H. Eyring, J. H. Eyring, J. H. Eyring,
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,
               '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' : 0.67, '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, 'K' : 1.38, 'Rb' : 1.40, 'Cs' : 1.40, 'Ba' : 1.40, 'La' : 1.40, 'Ce' : 1.40, 'Pr' : 1.40, 'Nd' : 1.40, 'Pm' : 1.40, 'Sm' : 1.40, 'Eu' : 1.40, 'Gd' : 1.40, 'Tb' : 1.40, 'Dy' : 1.40, 'Ho' : 1.40, 'Er' : 1.40, 'Tm' : 1.40, 'Yb' : 1.40, 'Lu' : 1.40, 'Hf' : 1.40, 'Ta' : 1.40, 'W' : 1.40, 'Re' : 1.40, 'Os' : 1.40, 'Ir' : 1.40, 'Pt' : 1.40, 'Au' : 1.40, 'Hg' : 1.40, 'Tl' : 1.40, 'Pb' : 1.40, 'Bi' : 1.40, 'Po' : 1.40, 'At' : 1.40, 'Rn' : 1.40, 'Fr' : 1.40, 'Ra' : 1.40, 'Ac' : 1.40, 'Th' : 1.40, 'Pa' : 1.40, 'U' : 1.40, 'Np' : 1.40, 'Pu' : 1.40, 'Am' : 1.40, 'Cm' : 1.40, 'Bk' : 1.40, 'Cf' : 1.40, 'Es' : 1.40, 'Fm' : 1.40, 'Md' : 1.40, 'No' : 1.40, 'Lr' : 1.40 }
```

Дипольний моменти молекул


$$\vec{\mu} = \sum_A Z_A \vec{R}_A - \int_V \rho(x, y, z) \vec{r} dx dy dz.$$

В наближенні МО ЛКАО (RHF)

$$\vec{\mu} = \sum_A Z_A \vec{R}_A - 2 \sum_p \sum_q P_{pq} \int_V \vec{r} \chi_p^* \chi_q dx dy dz.$$

Властивості молекул

👍 Дипольный момент.

 Поляризованість.

👍 Хімічний зсув ЯМР.

Частоти коливань.

👍 Інфра-червоні спектри.

👍 Раманівські спектри.

Фізичні властивості молекул — характеризуються певною фізичною величиною.

Спостережувана величина

Кожна спостережувана фізична величина p системи в стані Φ в квантовій механіці описується оператором \hat{p}

$$\hat{P} \Phi = p \Phi$$

Дипольний момент молекули

Оператор дипольного моменту:

$$\hat{\vec{\mu}}_e = \underbrace{\sum_a^{N_n} Z_a \vec{R}_a}_{\text{ядра}} + \underbrace{\sum_i^{N_e} -e \vec{r}_i}_{\text{електрони}}$$

Розрахунок **постійного дипольного моменту** в квантовій механіці:

$$\vec{\mu}_e = \langle \Phi_0 | \hat{\vec{\mu}}_e | \Phi_0 \rangle.$$

Обчислення будуть точними, якщо Φ_0 є точним розв'язком рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}_0 \Phi_0 = E \Phi_0.$$

Молекула під впливом зовнішнього поля

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

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

Якщо **нейтральна** молекула знаходиться в електричному полі, то гамільтоніан системи 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:

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

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 (індукований) момент:

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

Розкладання дипольного моменту в ряд

$$\mu_i(\vec{\mathcal{E}}) = \mu_i^{\text{perm}} + \sum_j \chi_{ij} \mathcal{E}_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k + \dots,$$

Дипольні поляризованість та гіперполяризованість

поляризованість

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

гіперполяризованість

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

Електричні властивості як похідні енергії

- Інфінітезимальна зміна енергії при інфінітезимальній зміні поля $d\mathcal{E}_\alpha$ (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_thresh = 0.1
```

Енергію можна отримати інтегруванням

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

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

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

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

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

Приклад теорії збурень

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

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

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

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

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Greenwood & Earnshaw 1913-1914
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'He' : 0.31, 'Li' : 0.68, 'Be' : 0.42, 'B' : 0.75, 'C' : 0.71,
              'N' : 0.71, 'O' : 0.66, 'F' : 0.64, 'Ne' : 0.38, 'Na' : 1.04, 'Mg' : 0.72, 'Al' : 0.53, 'Si' : 0.41,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Ar' : 0.71, 'K' : 2.03, 'Ca' : 1.33, 'Sc' : 0.30, 'Ti' : 0.36,
              'V' : 0.62, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.79, 'Fe' : 0.78, 'Co' : 0.75, 'Ni' : 0.63, 'Cu' : 0.71, 'Zn' : 0.74,
              'Ga' : 0.84, 'Ge' : 1.00, 'As' : 1.21, 'Se' : 1.17, 'Br' : 1.14, 'Kr' : 0.36, 'Rb' : 2.48, 'Sr' : 1.02, 'Y' : 0.88, 'Zr' : 1.02,
              'Nb' : 0.79, 'Mo' : 0.71, 'Tc' : 0.66, 'Ru' : 0.62, 'Rh' : 0.58, 'Pd' : 0.55, 'Ag' : 0.51, 'Cd' : 0.48, 'In' : 0.44,
              'Sn' : 0.41, 'Sb' : 0.38, 'Te' : 0.35, 'I' : 0.33, 'Xe' : 0.31, 'Ba' : 1.17, 'La' : 1.03, 'Ce' : 0.99, 'Pr' : 0.95, 'Nd' : 0.91,
              'Pm' : 0.87, 'Sm' : 0.84, 'Eu' : 0.81, 'Gd' : 0.78, 'Tb' : 0.75, 'Dy' : 0.72, 'Ho' : 0.69, 'Er' : 0.66, 'Tm' : 0.63, 'Yb' : 0.60, 'Lu' : 0.57,
              'Hf' : 0.54, 'Ta' : 0.51, 'W' : 0.48, 'Re' : 0.45, 'Os' : 0.42, 'Ir' : 0.39, 'Pt' : 0.36, 'Au' : 0.33, 'Hg' : 0.30, 'Tl' : 0.27, 'Pb' : 0.24, 'Bi' : 0.21, 'Po' : 0.18, 'At' : 0.15, 'Rn' : 0.12, 'Fr' : 0.10, 'Ra' : 0.08, 'Ac' : 0.06, 'Th' : 0.04, 'Pa' : 0.03, 'U' : 0.02, 'Np' : 0.01, 'Pu' : 0.01, 'Am' : 0.01, 'Cm' : 0.01, 'Bk' : 0.01, 'Cf' : 0.01, 'Es' : 0.01, 'Fm' : 0.01, 'Md' : 0.01, 'No' : 0.01, 'Lr' : 0.01 }
```

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

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

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

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

Інтенсивності коливальних переходів

Діатомні молекули

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

$$\langle i | \hat{\vec{\mu}} | 0 \rangle$$

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:

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

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

Інтенсивності коливальних переходів

Діатомні молекули

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# t
```

Інтенсивність коливальних дипольних переходів:

```
bond_thresh = 1.2
```

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

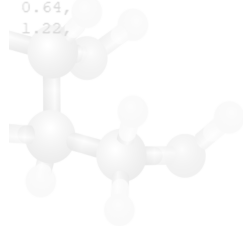
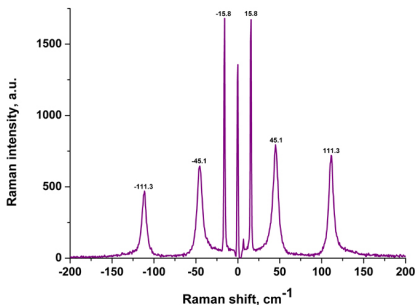
```
# covalent (or ionic) radii by
# "Inorganic Chemistry"
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'He' : 0.31, 'Li' : 0.67, 'Be' : 0.30, 'B' : 0.71,
              'C' : 0.77, 'N' : 0.71, 'O' : 0.66, 'F' : 0.71, 'Ne' : 0.38,
              'Na' : 1.02, 'Mg' : 0.72, 'Al' : 0.53, 'Si' : 0.86, 'P' : 1.10,
              'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Ar' : 0.71, 'K' : 1.38, 'Ca' : 0.99,
              'Sc' : 1.03, 'Ti' : 0.80, 'V' : 0.75, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.73,
              'Fe' : 0.73, 'Co' : 0.73, 'Ni' : 0.73, 'Cu' : 0.73, 'Zn' : 0.73,
              'Ga' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
```

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

Рахманівські спектри

Раманівський спектр

Спектр непружно розсіяного випромінювання 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 анти-стоксова, з вищою частотою.



Рахманівські 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 $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$:

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

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

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

$$\begin{aligned} \mu(t) &= (\chi_0 + \frac{1}{2}\Delta\chi \cos(\omega_0 t))\mathcal{E}_0 \cos \omega t = \\ &= \chi_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega t + \frac{1}{2}\Delta\chi \mathcal{E}_0 \cos \omega t \cos(\omega_0 t) = \\ &= \chi_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega t + \frac{1}{4}\Delta\chi \mathcal{E}_0 (\cos(\omega + \omega_0)t + \cos(\omega - \omega_0)t). \end{aligned}$$

Рахманівські спектри

Класична теорія

```
import sys, math
```

```
## CONST
```

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

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

```
bond_thresh = 1.2
```

Індукований дипольний момент має три компоненти:

```
# covalent radii (in Å) by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "In" : 1.14, "Al" : 1.19, "Si" : 1.11, "P" : 1.06, "S" : 1.05, "Cl" : 0.99, "Ar" : 0.98, "K" : 2.03, "Ca" : 1.97, "Sc" : 1.90, "Ti" : 1.75, "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" : 1.35, "As" : 1.33, "Se" : 1.28, "Br" : 1.25, "Kr" : 1.22, "Rb" : 2.26, "Sr" : 2.21, "Y" : 2.15, "Zr" : 2.08, "Nb" : 2.04, "Mo" : 2.00, "Tc" : 1.96, "Ru" : 1.92, "Rh" : 1.88, "Pd" : 1.85, "Ag" : 1.81, "Cd" : 1.78, "In" : 1.74, "Sn" : 1.71, "Sb" : 1.67, "Te" : 1.64, "I" : 1.60, "Xe" : 1.57, "Ba" : 2.22, "La" : 2.17, "Ce" : 2.13, "Pr" : 2.09, "Nd" : 2.05, "Pm" : 2.01, "Sm" : 1.97, "Eu" : 1.94, "Gd" : 1.90, "Tb" : 1.87, "Dy" : 1.84, "Ho" : 1.81, "Er" : 1.78, "Tm" : 1.75, "Yb" : 1.72, "Lu" : 1.69, "Hf" : 1.64, "Ta" : 1.61, "W" : 1.58, "Re" : 1.55, "Os" : 1.52, "Ir" : 1.49, "Pt" : 1.46, "Au" : 1.43, "Hg" : 1.40, "Tl" : 1.37, "Pb" : 1.34, "Bi" : 1.31, "Po" : 1.28, "At" : 1.25, "Rn" : 1.22, "Fr" : 2.20, "Ra" : 2.15, "Ac" : 2.10, "Th" : 2.05, "Pa" : 2.01, "U" : 1.96, "Np" : 1.91, "Pu" : 1.86, "Am" : 1.81, "Cm" : 1.76, "Bk" : 1.71, "Cf" : 1.66, "Es" : 1.61, "Fm" : 1.56, "Md" : 1.51, "No" : 1.46, "Lr" : 1.41
```

```
cov_rads = 1.0
```

1. Перша $\chi_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega t$ — має частоту падаючого випромінювання і спричиняє незсунуту **релеєвську лінію** в спектрі.

```
'P' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02, 'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.16, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75, 'Ti' : 0.90, 'V' : 0.85, 'Cr' : 0.80, 'Mn' : 0.75, 'Fe' : 0.70, 'Co' : 0.68, 'Ni' : 0.66, 'Cu' : 0.64, 'Zn' : 0.62, 'Ga' : 0.60, 'Ge' : 0.58, 'As' : 0.56, 'Se' : 0.54, 'Br' : 0.52, 'Kr' : 0.50, 'Rb' : 0.48, 'Sr' : 0.46, 'Y' : 0.44, 'Zr' : 0.42, 'Nb' : 0.40, 'Mo' : 0.38, 'Tc' : 0.36, 'Ru' : 0.34, 'Rh' : 0.32, 'Pd' : 0.30, 'Ag' : 0.28, 'Cd' : 0.26, 'In' : 0.24, 'Sn' : 0.22, 'Sb' : 0.20, 'Te' : 0.18, 'I' : 0.16, 'Xe' : 0.14, 'Ba' : 0.12, 'La' : 0.10, 'Ce' : 0.08, 'Pr' : 0.06, 'Nd' : 0.04, 'Pm' : 0.02, 'Sm' : 0.00, 'Eu' : -0.02, 'Gd' : -0.04, 'Tb' : -0.06, 'Dy' : -0.08, 'Ho' : -0.10, 'Er' : -0.12, 'Tm' : -0.14, 'Yb' : -0.16, 'Lu' : -0.18, 'Hf' : -0.20, 'Ta' : -0.22, 'W' : -0.24, 'Re' : -0.26, 'Os' : -0.28, 'Ir' : -0.30, 'Pt' : -0.32, 'Au' : -0.34, 'Hg' : -0.36, 'Tl' : -0.38, 'Pb' : -0.40, 'Bi' : -0.42, 'Po' : -0.44, 'At' : -0.46, 'Rn' : -0.48, 'Fr' : -0.50, 'Ra' : -0.52, 'Ac' : -0.54, 'Th' : -0.56, 'Pa' : -0.58, 'U' : -0.60, 'Np' : -0.62, 'Pu' : -0.64, 'Am' : -0.66, 'Cm' : -0.68, 'Bk' : -0.70, 'Cf' : -0.72, 'Es' : -0.74, 'Fm' : -0.76, 'Md' : -0.78, 'No' : -0.80, 'Lr' : -0.82
```

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.

моментів за збуренням|

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, **'зміна енергії Mn': 0.67,** **'Be': 0.64** **зміна геометрії молекули.**

'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22

вплив електричного

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

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

властивості

Порядок похідної

n -та похідна енергії

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

$n_{R_{\text{sys}}}$	$n_{E_{\text{ath}}}$	n_B	n_I	Властивість
1	0	0	0	Сила
2	0	0	0	Частоти гармонічних коливань
3	0	0	0	Ангармонічні поправки
0	1	0	0	Електричний дипольний момент $\vec{\mu}_e$
0	2	0	0	Електрична поляризованість χ_e
0	3	0	0	Електрична надполяризованість: 0.75, 'F' : 0.71,
0	0	0	0	Електричний дипольний момент $\vec{\mu}_m$
0	0	1	0	Магнітна сприйнятливість χ_m : 1.00, 'Sc': 0.75,
0	0	2	1	Константа надтонкого зв'язку ЕСР
0	0	0	2	Стала спин-спінової взаємодії ядер
1	1	0	0	Інтенсивності ІЧ спектрів
2	1	0	0	Інтенсивності обертонів ІЧ спектрів
1	2	0	0	Інтенсивності Раманівських спектрів
2	2	0	0	Інтенсивності обертонів в Раманівських спектрах
0	1	1	0	Циркулярний дихроїзм
0	2	1	0	Магнітний циркулярний дихроїзм
0	0	1	1	Хімічний зсув