

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which bond is considered covalent  
bond_thresh = 1.2
```

# Властивості молекул

## Лекції з квантової хімії

```
# 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, '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}
```

Пономаренко С. М.

# Розподіл електронної густини

Розв'язок електронного рівняння Шредінгера  $\Phi$  згідно інтерпретації Борна

```
## CONSTANTS ##
```

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

# threshold beyond which we ignore atoms  
bond\_thresh = 1.2

є імовірністю одночасного знаходження першого електрона в елементі  $d\xi_1$  координатно-спінового 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(r) = N_e ∫ |Φ|^2 dσ_1 dξ_2 ... dξ_{N_e}, ∫ ρ(r) d̄r_1 = N_e
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

```

# cov\_rads = { atoms: float from "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,  
 'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 1.14, 'Ar' : 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' : 0.77, '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, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
 $\Phi_0 = \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}$

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

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

$R_{pq}$  — матриця густини.

# Аналіз атомних заселеностей

```

import sys, math
## CONSTANTS
rho(r) = sum(n_i |phi_i|^2) = sum(chi_p^* chi_q * sum(n_i c_p^* c_q) for i=1 to N_e) = sum(chi_p^* chi_q R_pq) for p,q=1 to M
# threshold beyond which average of cov radii determine bond off
bond_thresh = 1.2

```

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
 # "The CRC Handbook of Chemistry and Physics", 84th ed., pg. 1013-1014

- cov\_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,  
 'P': 1, 'n\_i' = 1 для необмеженого методу Хартрі-Фока (UHF);  
 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,  
 'Mg': 0.95, 'Al': 1.10, 'Si': 1.17, 'Mg': 0.67, 'Ca': 0.61, 'Sc': 0.64,  
 'Ti': 0.65, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,  
 'Ni': 0.72, 'Cu': 0.72, 'Zn': 0.72, 'As': 1.22,  
 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
- $n_i = 1$  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  $n_1 = 1$  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_AB = sum(M_A, M_B)
# threshold to determine bond
bond_thresh = 1.2
for p,q in product(range(1, 10), repeat=2):
    if abs(rho_AB - rho_AB(p,q)) < bond_thresh:
        rho_AB(p,q) = 1.0
    else:
        rho_AB(p,q) = 0.0
```

```
# 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' : 0.91, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.77, 'B' : 0.85, 'Al' : 1.02,
             'Mg' : 0.73, 'Si' : 1.00, 'P' : 1.14, 'S' : 1.00, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33,
             'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.77, 'Fe' : 0.75, 'Co' : 0.75, 'Ni' : 0.75,
             'Cu' : 0.75, 'Zn' : 0.75, 'Ga' : 0.75, 'Ge' : 0.75, 'As' : 0.75, 'Se' : 0.75, 'Te' : 0.75,
             'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 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 класичної теорії хімічної будови називають **хімічними зв'язками** між атомами.

# Аналіз атомних заселеностей

## Заселеність по Малікену

### Чисті заселеності і заселеність перекривання

```
import sys, math
```

$$\begin{aligned} \text{## CONSTANTS ##} \\ N(A) &= \int \rho^A(\vec{r}) dV, \quad N(B) = \int \rho^B(\vec{r}) dV, \quad N(AB) = \int \rho^{AB}(\vec{r}) dV. \\ \# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff \\ bond\_thresh &= 1.2 \end{aligned}$$

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (angstroms) from
# "International tables of crystallography" pg. 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'D': 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': 0.80, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.77, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.70, 'Al': 1.13, 'Si': 1.17, 'Pb': 1.03, 'K': 1.11, 'Ca': 0.64,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'C': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'S': 1.17, 'Xe': 1.03, 'Kr': 0.99 }
```

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:

<https://doi.org/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.

# threshold beyond which atoms are considered bonded  
bond\_thresh = 1.8

# covalent (or partial) bond length is the average distance between atoms from

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

**Клас II** обчислюються з методу МО ЛКАО.

- Заряди по Малікену, по Льовдіну.

**Клас III** віділяються 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 determine bond cutoff radius by atom radius to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

# covalent (or ionic) radii by atom element. Annotate from
# "Inorganic Chemistry" 3rd Ed., Ausloos & Croft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'A' : 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' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Cd' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
```

В наближенні МО ЛКАО (RHF)

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

# Властивості молекул

## Властивості молекул

 Дипольний момент.

 Поляризовність.

 Хімічний зсув ЯМР.

# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff  
bond\_thresh = 1.2

 Інфра-червоні спектри.

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry", 5th ed., Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014

covalent\_radii = {  
 'H': 0.37, 'Li': 0.37, 'Be': 0.37, 'B': 0.72, 'C': 0.75, 'N': 0.71,  
 'O': 1.0, 'F': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,  
 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.02, 'Xe': 0.27, 'Rb': 0.88, 'Cs': 1.02,  
 'Fr': 0.86, 'Li+': 0.79, 'Na+': 0.85, 'K+': 0.91, 'Rb+': 0.93,  
 'Cs+': 0.95, 'F-': 0.46, 'Cl-': 0.44, 'Br-': 0.22, 'I-': 1.22,  
 'Se2-': 1.17, 'Kr-': 1.03, 'Xe-': 0.99}

**Фізичні властивості молекул — характеризуються певною фізичною величиною.**

## Спостережувана величина

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

# Дипольний момент молекули

Оператор дипольного моменту:

impostor, masch

## CONSTANTS ##

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

# covalent (or ionic) radii by atom type from

# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Kouvelis et al., Wiley, 2014

covalent\_rads = { 'H': 0.37, 'He': 0.77, 'Li': 0.73, 'Be': 0.75, 'B': 0.71, 'C': 0.77, 'N': 0.71, 'O': 0.73, 'F': 0.77, 'Ne': 0.77, 'Al': 1.00, 'Si': 1.00, 'P': 0.88, 'S': 1.02, 'Cl': 1.30, 'SiI': 1.17, 'PCl': 1.38, 'SCl': 1.00, 'SCs': 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, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Xe': 1.03 }

Розрахунок постійного дипольного моменту в квантовій механіці:

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

Обчислення будуть точними, якщо  $\Phi_0$  є точним розв'язком рівняння Шредінгера:

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

## Молекула під впливом зовнішнього поля

В квантовій механіці, система, яка 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 (Andersen), from
# "Ionic Radii: A Survey of Trends and Relationships", pgs 1013-1014
cov
Розкладання дипольного моменту в ряд
'F': 1.10, 'Cl': 1.03, 'Br': 1.09, 'I': 1.18, 'N': 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': 0.92, 'Cr': 0.92, 'Mn': 0.92, 'Fe': 0.92, 'Co': 0.92, 'Ni': 0.92, 'Cu': 0.92, 'Zn': 0.92, 'Ga': 0.92, 'Ge': 0.92, 'As': 0.92, 'Se': 0.92, 'Te': 0.92, 'Pb': 1.17, 'K': 1.03, 'Rb': 0.92, 'Cs': 0.80
```

## 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': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Te': 1.22, 'Po': 1.22, 'At': 1.22}
```

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

$$= - \sum_i \mu_i^{\text{perm}} \mathcal{E}_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \chi_{ij} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j - \frac{1}{6} \sum_{ijk} \beta_{ijk} = \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k + \dots$$

- 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

```
# та Інтенсивності спектральних ліній пропорційні імовірність
bond thresh = 1.2
```

переходу в одиницю часу з вихідного стану  $i$  в кінцевий стан  $f$ :

```
# covariance matrix used by atomic codes (Molecular Gaas)
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., 1999, p. 1013-1014
cov_rads = { ('H' : 0.37, 'He' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.55, 'Ar' : 0.33, 'Ne' : 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 0.27, 'Xe': 0.88, 'Rn': 1.02,
```

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:

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

# 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  $E_e$ .

```
# cov
# cov
# cov
# cov
```

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 dipole transitions: cutoff
```

$$\text{bond\_length} = \text{bond\_length} \times \left( \frac{d\vec{\mu}}{dR} \right)^2 = \sum_i \left( \frac{d^2 E}{dR d\mathcal{E}_i} \right)^2$$

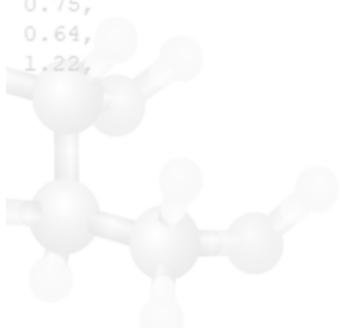
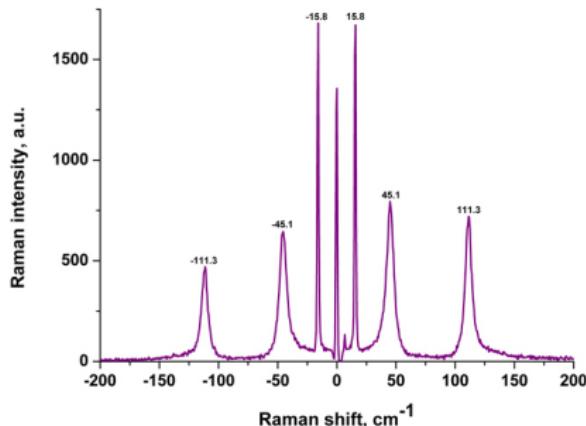
# covalent (or ionic) radii by "Inorganic Chemistry"  
# "Inorganic Chemistry" cov\_rads = { 'H': 0.37, 'He': 0.71, 'Li': 0.71, 'Be': 0.30,  
cov\_rads = { 'H': 0.37, 'He': 0.71, 'Li': 0.71, 'Be': 0.30,  
'F': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 1.03, 'Ar': 1.02, 'Ne': 0.84, 'Kr': 1.02,

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

# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014, 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  $\chi_{\max}$  і  $\chi_{\min}$  з частотою  $\omega_0$  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 thresh = 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  $\omega$  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
# 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

## Порядок похідної

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 поляризовність $\chi_e$
0	3	'H': 0, 0	0	Електрична надполяризовність: 0.75, 'F': 0.71, 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Mg': 0.70, 'Ti': 0.86, 'Ni': 0.55, 'Se': 1.10,
0	0	0	0	Електричний дипольний момент $\vec{\mu}_m$
0	1	0	0	Магнітна сприйнятливість $\chi_m$
0	2	1	0	Константа надтонкого зв'язку ЕСР
0	0	2	0	Стала спін-спінової взаємодії ядер
1	1	0	0	Інтенсивності ІЧ спектрів
2	1	0	0	Інтенсивності обертонів ІЧ спектрах
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