

```
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, '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' : 0.46, '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 Φ 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 wavefunction is zero

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: covalent radius (Å) 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),
# 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., pgs 1013-1014

cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
 'P': 1.1, '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, 'Ti': 0.66, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Ca': 0.64,
 'Ni': 0.72, 'Cu': 0.72, 'Zn': 0.72, 'As': 1.22,
 'Se': 1.17, 'Cl': 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' : 0.85, 'Co' : 0.75, 'Ni' : 0.73,
    'Cu' : 0.72, 'Zn' : 0.77, 'Ga' : 0.77, 'Ge' : 0.85, 'As' : 0.85, 'Se' : 0.97, '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' : 1.10, 'Si' : 1.17, 'P' : 1.17, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99 }
```

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

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:

<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 поверхнню 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 ##
# taken from J. P. Lowe's "Molecular Orbital Theory" pgs 101-102
# to determine bond cutoff radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

# covalent (or ionic) radius by atom element. Taken from
# "Inorganic Chemistry" 3rd Ed., Ausloos & Croft Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, '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,
    'Li' : 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,
    'Se' : 1.17, 'Te' : 1.33 }

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


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


```

Властивості молекул

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 Φ в квантовій механіці описується оператором \hat{P}

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

Дипольний момент молекули

Оператор дипольного моменту:

impostor, masch

CONSTANTS

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

threshold beyond average covalent radii to start bond cutoff
bond_thresh = 1.2

covalent (or ionic) radii by atom type from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed., Kouvelis et al., Cambridge University Press, 2014
cov_rads = {

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:

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# threshold beyond average of cov_rads to define bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

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:

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

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:

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

covalent (or ionic) radii by atomic weight (Andersen), from

"Inorganic Chemistry", 3rd ed., Wiley, 1990, pgs 1013-1014

cov 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 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, Eusecrotby, 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:

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

$$\text{# three bond thresholds}$$

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

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

$$\text{# Inorganic Chemistry}$$

$$\text{cov radii} = \text{{"H": 0.71, "He": 0.71, "Li": 0.71, "Be": 0.71, "B": 0.71, "C": 0.71, "N": 0.71, "O": 0.71, "F": 0.71, "Ne": 0.71, "Na": 1.02, "Mg": 1.02, "Al": 1.02, "Si": 1.02, "P": 1.02, "S": 1.02, "Cl": 1.02, "Ar": 1.02, "K": 1.02, "Ca": 1.02, "Mg+": 0.75, "Al+": 0.75, "Si+": 0.75, "P+": 0.75, "S+": 0.75, "Cl+": 0.75, "Ar+": 0.75, "K+": 0.75, "Ca+": 0.75, "Mg++": 0.64, "Al++": 0.64, "Si++": 0.64, "P++": 0.64, "S++": 0.64, "Cl++": 0.64, "Ar++": 0.64, "K++": 0.64, "Ca++": 0.64, "Mg+++": 0.61, "Al+++": 0.61, "Si+++": 0.61, "P+++": 0.61, "S+++": 0.61, "Cl+++": 0.61, "Ar+++": 0.61, "K+++": 0.61, "Ca+++": 0.61, "Mg++++": 0.57, "Al++++": 0.57, "Si++++": 0.57, "P++++": 0.57, "S++++": 0.57, "Cl++++": 0.57, "Ar++++": 0.57, "K++++": 0.57, "Ca++++": 0.57, "Mg+++++": 0.53, "Al+++++": 0.53, "Si+++++": 0.53, "P+++++": 0.53, "S+++++": 0.53, "Cl+++++": 0.53, "Ar+++++": 0.53, "K+++++": 0.53, "Ca+++++": 0.53, "Mg++++++": 0.49, "Al++++++": 0.49, "Si++++++": 0.49, "P++++++": 0.49, "S++++++": 0.49, "Cl++++++": 0.49, "Ar++++++": 0.49, "K++++++": 0.49, "Ca++++++": 0.49, "Mg+++++++": 0.45, "Al+++++++": 0.45, "Si+++++++": 0.45, "P+++++++": 0.45, "S+++++++": 0.45, "Cl+++++++": 0.45, "Ar+++++++": 0.45, "K+++++++": 0.45, "Ca+++++++": 0.45, "Mg++++++++": 0.41, "Al++++++++": 0.41, "Si++++++++": 0.41, "P++++++++": 0.41, "S++++++++": 0.41, "Cl++++++++": 0.41, "Ar++++++++": 0.41, "K++++++++": 0.41, "Ca++++++++": 0.41, "Mg+++++++++": 0.37, "Al+++++++++": 0.37, "Si+++++++++": 0.37, "P+++++++++": 0.37, "S+++++++++": 0.37, "Cl+++++++++": 0.37, "Ar+++++++++": 0.37, "K+++++++++": 0.37, "Ca+++++++++": 0.37, "Mg++++++++++": 0.33, "Al++++++++++": 0.33, "Si++++++++++": 0.33, "P++++++++++": 0.33, "S++++++++++": 0.33, "Cl++++++++++": 0.33, "Ar++++++++++": 0.33, "K++++++++++": 0.33, "Ca++++++++++": 0.33, "Mg+++++++++++": 0.29, "Al+++++++++++": 0.29, "Si+++++++++++": 0.29, "P+++++++++++": 0.29, "S+++++++++++": 0.29, "Cl+++++++++++": 0.29, "Ar+++++++++++": 0.29, "K+++++++++++": 0.29, "Ca+++++++++++": 0.29, "Mg++++++++++++": 0.25, "Al++++++++++++": 0.25, "Si++++++++++++": 0.25, "P++++++++++++": 0.25, "S++++++++++++": 0.25, "Cl++++++++++++": 0.25, "Ar++++++++++++": 0.25, "K++++++++++++": 0.25, "Ca++++++++++++": 0.25, "Mg+++++++++++++": 0.21, "Al+++++++++++++": 0.21, "Si+++++++++++++": 0.21, "P+++++++++++++": 0.21, "S+++++++++++++": 0.21, "Cl+++++++++++++": 0.21, "Ar+++++++++++++": 0.21, "K+++++++++++++": 0.21, "Ca+++++++++++++": 0.21, "Mg++++++++++++++": 0.17, "Al++++++++++++++": 0.17, "Si++++++++++++++": 0.17, "P++++++++++++++": 0.17, "S++++++++++++++": 0.17, "Cl++++++++++++++": 0.17, "Ar++++++++++++++": 0.17, "K++++++++++++++": 0.17, "Ca++++++++++++++": 0.17, "Mg+++++++++++++++": 0.13, "Al+++++++++++++++": 0.13, "Si+++++++++++++++": 0.13, "P+++++++++++++++": 0.13, "S+++++++++++++++": 0.13, "Cl+++++++++++++++": 0.13, "Ar+++++++++++++++": 0.13, "K+++++++++++++++": 0.13, "Ca+++++++++++++++": 0.13, "Mg++++++++++++++++": 0.09, "Al++++++++++++++++": 0.09, "Si++++++++++++++++": 0.09, "P++++++++++++++++": 0.09, "S++++++++++++++++": 0.09, "Cl++++++++++++++++": 0.09, "Ar++++++++++++++++": 0.09, "K++++++++++++++++": 0.09, "Ca++++++++++++++++": 0.09, "Mg+++++++++++++++++": 0.05, "Al+++++++++++++++++": 0.05, "Si+++++++++++++++++": 0.05, "P+++++++++++++++++": 0.05, "S+++++++++++++++++": 0.05, "Cl+++++++++++++++++": 0.05, "Ar+++++++++++++++++": 0.05, "K+++++++++++++++++": 0.05, "Ca+++++++++++++++++": 0.05, "Mg++++++++++++++++++": 0.01, "Al++++++++++++++++++": 0.01, "Si++++++++++++++++++": 0.01, "P++++++++++++++++++": 0.01, "S++++++++++++++++++": 0.01, "Cl++++++++++++++++++": 0.01, "Ar++++++++++++++++++": 0.01, "K++++++++++++++++++": 0.01, "Ca++++++++++++++++++": 0.01, "Mg+++++++++++++++++++": 0.0, "Al+++++++++++++++++++": 0.0, "Si+++++++++++++++++++": 0.0, "P+++++++++++++++++++": 0.0, "S+++++++++++++++++++": 0.0, "Cl+++++++++++++++++++": 0.0, "Ar+++++++++++++++++++": 0.0, "K+++++++++++++++++++": 0.0, "Ca+++++++++++++++++++": 0.0},$$

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

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 calculated by atomic radius (Moseley's law)~~
~~# "Inorganic Chemistry" 3rd edition, 1990, 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,~~
 ~~'Rb': 1.11, 'K': 1.03, 'Na': 0.90}~~~~

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 = 1.0
```

$$\text{# covalent (or ionic) radii by "Inorganic Chemistry"} \\ \text{# cov_rads} = \left(\begin{array}{l} \text{'H'} : 0.37, \text{'Li'} : 0.71, \\ \text{'P'} : 1.10, \text{'S'} : 1.03, \text{'Cl'} : 0.71, \\ \text{'Ne'} : 0.84, \text{'Ar'} : 1.00, \text{'F'} : 0.77, \text{'O'} : 0.88, \text{'N'} : 1.02, \end{array} \right)$$

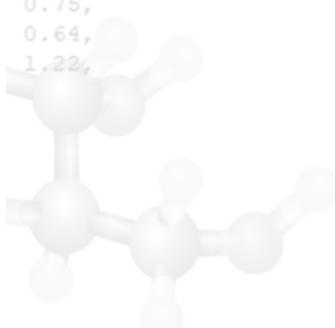
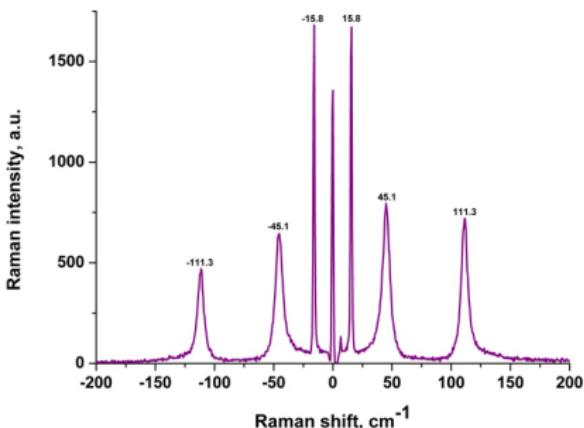
$$I \sim \left(\frac{d\vec{\mu}}{dR} \right)^2 = \sum_i \left(\frac{d^2 E}{dR d\mathcal{E}_i} \right)^2$$

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.

Рахманівські 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.



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

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

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 : 0.75, I : 0.77, S : 0.61, P : 0.64, As : 0.61, Se : 0.61, Te : 0.61, K : 1.22, Ca : 1.22, Na : 1.22, Mg : 1.17, Rb : 1.03, Cs : 0.99 }

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

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

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

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

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

Рахманівські 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 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
# 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)

<code>import</code>	n_R	n_E	n_B	n_I	Властивість
<code># ## CONSTANT</code>	<code>1</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	Сила
<code># threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff</code>	<code>2</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	Частоти гармонічних коливань
<code>bond_thresh = 1.2</code>	<code>3</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	Ангармонічні поправки
<code># cov_rads = 3</code>	<code>0</code>	<code>1</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	Електричний дипольний момент $\vec{\mu}_e$
<code># "Inorganic Chemistry" 3rd edition, Housecroft, 2009, pgs 1013-1014</code>	<code>0</code>	<code>2</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	Електрична поляризовність χ_e
<code>cov_rads = 3</code>	<code>'H': 0.07,</code>	<code>'He': 0.37,</code>	<code>'Li': 0.27,</code>	<code>'Be': 0.27,</code>	Електрична надполяризовність: 0.75, 'F': 0.71,
<code>'B': 0.11, 'C': 0.03, 'N': 0.84, 'O': 1.00, 'F': 0.55, 'Ne': 0.46, 'S': 1.03, 'Cl': 0.73, 'Ar': 1.03, 'P': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.61, 'Co': 0.64, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	<code>'Al': 1.00, 'Mg': 0.70, 'Mn': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Se': 1.10, 'K': 1.03,</code>	Електричний дипольний момент $\vec{\mu}_m$
<code>'Mg': 0.70, 'Al': 1.00, 'Mn': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Se': 1.10, 'K': 1.03,</code>	<code>0</code>	<code>1</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	Магнітна сприйнятливість χ_m
<code>'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.61, 'Co': 0.64, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,</code>	<code>0</code>	<code>2</code>	<code>1</code>	<code>0</code>	Константа надтонкого зв'язку ЕСР
<code>'Se': 1.10, 'K': 1.03,</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	<code>2</code>	<code>1</code>	Стала спін-спінової взаємодії ядер
<code>1</code>	<code>1</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	Інтенсивності ІЧ спектрів
<code>2</code>	<code>1</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	Інтенсивності обертонів ІЧ спектрах
<code>1</code>	<code>2</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	Інтенсивності Раманівських спектрів
<code>2</code>	<code>2</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	Інтенсивності обертонів в Раманівських спектрах
<code>0</code>	<code>1</code>	<code>1</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	Циркулярний дихроїзм
<code>0</code>	<code>2</code>	<code>1</code>	<code>0</code>	<code>0</code>	Магнітний циркулярний дихроїзм
<code>0</code>	<code>0</code>	<code>1</code>	<code>1</code>	<code>0</code>	Хімічний зсув