

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

# threshold beyond which bond is considered covalent
bond_thresh = 1.2

# 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}
```

Властивості молекул

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Розкладання за мультиполами

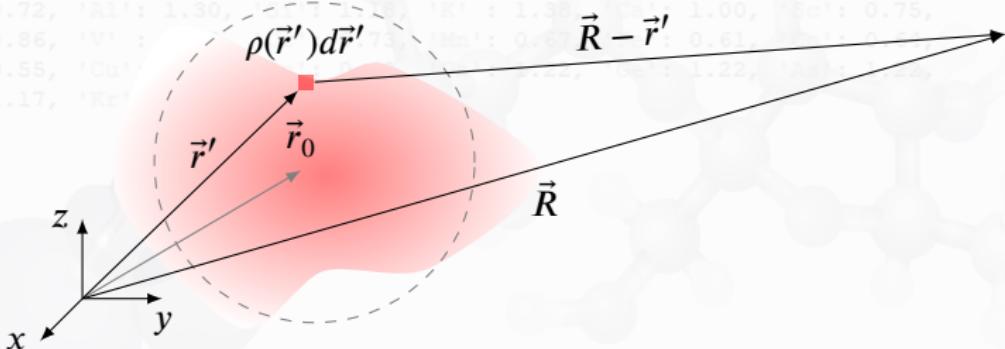
- Молекули породжують електричне поле.

```
import sys, math
## CONSTANTS
• Електричний потенціал  $\phi^\rho(\vec{R})$  створюється розподілом заряду  $\rho(\vec{r})$  молекули:
```

```
# threshold beyond average of covalent radii
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic elements (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' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Mg' : 1.02,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.38, 'P' : 1.38, 'S' : 1.00, 'Cl' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 1.22, 'Cr' : 1.22, 'Mn' : 1.22, 'Fe' : 1.22,
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 1.22, 'Zn' : 1.22, 'Ga' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.22 }
```



Розкладання за мультиполями

- Молекули породжують електричне поле.

```
import sys, math
## CONSTANTS
• Електричний потенціал  $\phi^\rho(\vec{R})$  створюється розподілом заряду  $\rho(\vec{r})$  молекули:
```

```
# threshold beyond average of covalent radii
bond_thresh = 1.2
# covalent (or ionic) radii by atomic elements (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,
    'Cl': 1.10, 'S': 1.03, 'Br': 1.09, 'I': 1.13, '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,
    'Se': 1.17, 'X': 0.00} # bond cutoff
```

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

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

$$\phi^\rho(\vec{R}) = \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_0|} \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') d\vec{r}' +$$

$$+ \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial r'_{\alpha}} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right)_{\vec{r}'=\vec{r}_0} \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) d\vec{r}' +$$

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

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 = ∫ ρ(⃗r')d⃗r'  
# threshold beyond average of covalent ⃗r' 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_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, 'Ar' : 1.18, 'Br' : 1.33, 'I' : 0.30,  
'Ne' : 0.84, 'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.15, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, '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}
```

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

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

- Знаючи мультипольні моменти функції $\rho(\vec{r}')$ можна розрахувати потенціал $\phi^\rho(\vec{R})$ 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:

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
```

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

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

$$\phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}') = \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}_0) + \sum_{\alpha} (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) \frac{\partial \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}')}{\partial r'_{\alpha}} \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}_0} + \dots$$

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

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

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

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

Потенціальна енергія в електричному полі

```

import E(⃗⃗) = ∫ ρ(⃗⃗') φ⃗⃗(⃗⃗') d⃗⃗' =
## CONSTANTS ##⃗⃗'
# threshold beyond which overlap density drops below zero
bond_thresh = 1.2
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., CRC Press, APPENDIX, pgs 101-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'He' : 0.30, 'Li' : 1.14, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.09, 'Si' : 1.10, 'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33,
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.09, 'Si' : 1.10, 'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33,
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.75, 'Cr' : 1.00, 'Mn' : 1.00, 'Fe' : 1.00, 'Co' : 1.00, 'Ni' : 0.64,
              'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}

```

Інтеграли — мультипольні моменти.

Інтеграли — мультипольні моменти.

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

$$= q\phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}_0) - \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{r}_0) \mu_{\alpha}(\vec{r}_0) -$$

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

Потенціальна енергія в електричному полі

Мультипольні 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 ϕ .

Інтеграли — мультипольні моменти.

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

$$= q\phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}_0) - \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{r}_0) \mu_{\alpha}(\vec{r}_0) -$$

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

Потенціальна енергія в електричному полі

Вираз для енергії взаємодії

Енергія взаємодії зарядів з полем

```
import sys, math
## CONSTANTS
E = q * phi(E, r0) - sum_alpha(E_alpha(r0) * mu_alpha(r0)) - 1/2 * sum_alpha_beta(E_alpha_beta(r0) * Q_alpha_beta(r0)) + ...
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

дає альтернативні означення для мультипольних моментів:

$$\mu_\alpha(\vec{r}_0) = -\frac{dE(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}_\alpha(\vec{r}_0)}$$

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) = -2 \frac{dE(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}_0)}$$

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 перерозподілятись 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:

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

covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed, H. R. Allard, 1999, p. 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,
 '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' : 0.66, 'Zn' : 0.62, 'Ga' : 0.61, 'Ge' : 0.62, 'As' : 1.22,
 'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.0 }

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

Розкладання дипольного моменту в ряд

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 $d\vec{\mathcal{E}}_\alpha$ (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' : 1.33, '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' : 0.66, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.32, 'Se' : 1.17 }
```

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

$$= - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^{\text{perm}} \mathcal{E}_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma} + \dots$$

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

$$\mu_{\alpha}^{\text{perm}} = - \left. \frac{dE}{d\mathcal{E}_{\alpha}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0} \quad \alpha_{\alpha\beta} = - \left. \frac{d^2E}{d\mathcal{E}_{\alpha} d\mathcal{E}_{\beta}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0} \quad \beta_{\alpha\beta\gamma} = - \left. \frac{d^3E}{d\mathcal{E}_{\alpha} d\mathcal{E}_{\beta} d\mathcal{E}_{\gamma}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0}$$

Теорія відгуку

Відгук — реакція на збурення

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS
# bond radii
# the bond threshold
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
'F': 0.77, 'Cl': 1.33, 'Br': 1.83, 'I': 2.18, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
```

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

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

Магнітні властивості

- Взаємодію з магнітним полем можна записати через магнітні дипольні, квадрупольні, ... моменти (магнітного монополя немає).

```
import sys, math
```

- Оскільки магнітна взаємодія є значно меншою за величиною, ніж електрична, зазвичай розглядається лише дипольний член:

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

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (in 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': 0.84, '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': 1.38, 'Cl': 0.73, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.73, 'Cr': 0.73, 'K': 1.22, 'Ge': 0.65, 'Ga': 0.75,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Pb': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

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

- Намагнічованість $\xi_{\alpha\beta}$ — характеристика молекули. (Відповідна макроскопічна величина називається магнітною сприйнятливістю.)
- m^K_β — магнітний момент K -го ядра молекули, $\sigma^K_{\alpha\beta}$ — 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):

```
## CONSTANTS ##
```

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

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

- Для молекул в орбітально невироджених 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.

Квантово-механічні вирази для властивостей

Перехід від класичних виразів до квантово-механічних можна здійснити трьома шляхами:

```
import sys, math
```

- Якщо електричні моменти виражаються через густину розподілу заряду $\rho(\vec{r}) \Rightarrow$ необхідно квантово-механічний вираз для $\rho(\vec{r})$.

```
# threshold beyond which covalent bond energy
```

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# 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': 1.13, 'S': 1.20, 'Cl': 1.18, 'Br': 1.25, 'I': 1.33, 'Na': 1.02,
```

```
'Ne': 0.55, 'Ar': 0.70, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 1.38, 'S': 1.00, 'Cl': 0.75,
```

```
'Ti': 0.75, 'V': 0.85, 'Cr': 0.85, 'Mn': 0.85, 'Fe': 0.85, 'Co': 0.85, 'Ni': 0.85,
```

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

```
'Sn': 0.55, 'Pb': 0.70, 'Bi': 0.70, 'Po': 0.70, 'At': 0.70, 'Rb': 0.85, 'Cs': 0.85, 'Fr': 0.85,
```

```
'He': 0.55, 'Ne': 0.70, 'Ar': 0.70, 'Kr': 0.70, 'Xe': 0.70, 'Rn': 0.70, 'Po': 0.70, 'At': 0.70, 'Rb': 0.85, 'Cs': 0.85, 'Fr': 0.85,
```

- 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.