

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. 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, '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' : 0.61, 'Mn' : 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}
```

# Взаємодія молекул з електромагнітним полем

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

# Гамільтоніан системи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

$\hat{H}_0$  — гамільтоніан вільної молекули. Якщо молекула знаходиться в зовнішньому електромагнітному полі:

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

```
# "Inorganic Chemistry", 4th ed., Housecroft, Appendix 2, pp3 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'He' : 0.31, 'Li' : 0.68, 'Be' : 0.36, 'B' : 0.42, 'C' : 0.71,
              'N' : 0.71, 'O' : 0.66, 'F' : 0.41, 'Ne' : 0.38, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 0.53, 'Si' : 0.61, 'P' : 0.86, 'S' : 1.03,
              'Cl' : 0.99, 'Ar' : 0.71, 'K' : 1.33, 'Ca' : 0.99, 'Sc' : 0.75,
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
              'Ni' : 0.63, 'Cu' : 0.61, 'Zn' : 0.61, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22,
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_f + \hat{H}_{mf} = \hat{H}_{(0)} + \hat{H}'$$

- $\hat{H}_0$  — гамільтоніан вільної частинки
- $\hat{H}_f$  — гамільтоніан зовнішнього поля
- $\hat{H}_{mf}$  — гамільтоніан взаємодії поля з молекулами

# Нестационарне рівняння Шредінгера

```
import sys, math
```

```
## constants ##
```

```
# the value of the reduced Planck constant (in atomic units) is 0.5
bond_thresh = 1.2
```

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft & Keay, Ch 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
              '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' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

Для вільної частинки:

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial t} = \hat{H} \tilde{\Psi}$$

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \tilde{\Psi}_k^{(0)}$$

# Метод розділення змінних

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Розв'язок шукаємо у вигляді:

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

$$\tilde{\Psi}_k^{(0)} = \Psi_k^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) f_k(t)$$

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

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

```
cov_r = {'H': 0.37, 'B': 0.86, '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': 1.30, 'Si': 1.18, 'V': 1.23, 'Cr': 1.28, 'Mn': 1.23, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.55, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.0}
```

Отримуємо систему:

$$\begin{cases} \hat{H}_{(0)} \Psi_k^{(0)} = E_k \Psi_k^{(0)} \\ i\hbar \frac{\partial f_k}{\partial t} = E_k f_k \end{cases}$$

# Розв'язок рівняння

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.1
```

Розв'язок для часової частини:

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (in Å) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft & Sharpe, 1992, 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,
              'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.15, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.75, 'Mn' : 0.75, '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 }
```

Повний розв'язок:

$$f_k(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}$$

$$\tilde{\Psi}_k^{(0)} = \Psi_k^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}$$

# Початкові припущення

```
import sys, math
```

Припустимо, що в початковий момент часу система знаходиться в стані  $\tilde{\Psi}_n^{(0)}$ . Після вимкнення зовнішнього впливу (рис. 9) молекула може перейти в стан:

```
# 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, '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': 1.30, 'Si': 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
               '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}
```

$$\sum_k c_{nk} \tilde{\Psi}_k^{(0)}$$

Ймовірність переходу між станами:

$$W_{nk} = |c_{nk}|^2 \quad (1)$$

# Основне рівняння

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Підставляємо лінійну комбінацію в рівняння Шредінгера:

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

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii from Pauling, J. Am. Chem. Soc. 69, 1701 (1947)
```

```
# "Inorganic Chemistry" by Greenwood & Earnshaw, Appendix 2, pgs 1213-1214
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'He' : 0.31, 'Li' : 0.77, 'Be' : 0.73, 'B' : 0.75, 'C' : 0.71,
```

```
'N' : 1.10, 'O' : 1.03, 'F' : 0.99, 'Ne' : 0.99, 'Na' : 1.14, 'Mg' : 1.33, 'Al' : 1.33,
```

```
'Si' : 1.11, 'P' : 1.02, 'S' : 1.02, 'Cl' : 0.99, 'Ar' : 0.99, 'K' : 1.33, 'Ca' : 1.33,
```

```
'Sc' : 1.33, 'Ti' : 1.33, 'V' : 1.33, 'Cr' : 1.33, 'Mn' : 1.33, 'Fe' : 1.33, 'Co' : 1.33,
```

```
'Ni' : 1.33, 'Cu' : 1.33, 'Zn' : 1.33, 'Ga' : 1.33, 'Ge' : 1.33, 'As' : 1.33,
```

```
'Se' : 1.33, 'Br' : 1.33, 'Kr' : 1.33, 'Rb' : 1.33, 'Sr' : 1.33, 'Y' : 1.33,
```

```
'Zr' : 1.33, 'Nb' : 1.33, 'Mo' : 1.33, 'Tc' : 1.33, 'Ru' : 1.33, 'Rh' : 1.33,
```

```
'Pd' : 1.33, 'Ag' : 1.33, 'Cd' : 1.33, 'In' : 1.33, 'Sn' : 1.33, 'Sb' : 1.33,
```

```
'Te' : 1.33, 'I' : 1.33, 'Xe' : 1.33, 'Ba' : 1.33, 'La' : 1.33, 'Ce' : 1.33,
```

```
'Pr' : 1.33, 'Nd' : 1.33, 'Pm' : 1.33, 'Sm' : 1.33, 'Eu' : 1.33, 'Gd' : 1.33,
```

```
'Tb' : 1.33, 'Dy' : 1.33, 'Ho' : 1.33, 'Er' : 1.33, 'Tm' : 1.33, 'Yb' : 1.33,
```

```
'Lu' : 1.33, 'Hf' : 1.33, 'Ta' : 1.33, 'W' : 1.33, 'Re' : 1.33, 'Os' : 1.33,
```

```
'Ir' : 1.33, 'Pt' : 1.33, 'Au' : 1.33, 'Hg' : 1.33, 'Tl' : 1.33, 'Pb' : 1.33,
```

```
'Bi' : 1.33, 'Po' : 1.33, 'At' : 1.33, 'Rn' : 1.33, 'Fr' : 1.33, 'Ra' : 1.33,
```

```
'Ac' : 1.33, 'Th' : 1.33, 'Pa' : 1.33, 'U' : 1.33, 'Np' : 1.33, 'Pu' : 1.33,
```

```
'Am' : 1.33, 'Cm' : 1.33, 'Bk' : 1.33, 'Cf' : 1.33, 'Es' : 1.33, 'Fm' : 1.33,
```

```
'Md' : 1.33, 'No' : 1.33, 'Lr' : 1.33, 'La' : 1.33, 'Ce' : 1.33, 'Pr' : 1.33,
```

```
'Nd' : 1.33, 'Pm' : 1.33, 'Sm' : 1.33, 'Eu' : 1.33, 'Gd' : 1.33, 'Tb' : 1.33,
```

```
'Dy' : 1.33, 'Ho' : 1.33, 'Er' : 1.33, 'Tm' : 1.33, 'Yb' : 1.33, 'Lu' : 1.33,
```

Після диференціювання:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_k c_{nk} \tilde{\Psi}_k^{(0)} \right) = \hat{H} \left( \sum_k c_{nk} \tilde{\Psi}_k^{(0)} \right) \quad (2)$$

$$\sum_k i\hbar \frac{\partial c_{nk}}{\partial t} \tilde{\Psi}_k^{(0)} = \sum_k c_{nk} \hat{H}' \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (3)$$

# Розвиток теорії збурень

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Інтегруємо з урахуванням ортогональності базису:

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

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii from Pyykkö, Haaland, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
# "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,
```

```
'S': 0.88, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
```

```
'Ne': 0.34, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
```

```
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
```

```
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
```

```
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.44, 'Zn': 0.40, 'Ga': 1.22,
```

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

$$i\hbar \frac{\partial c_{nm}}{\partial t} = \sum_k c_{nk} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (4)$$

Інтегральна форма:

$$c_{nm}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \sum_k c_{nk} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle dt \quad (5)$$



# Наближений розв'язок

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Шукаємо розв'язок у вигляді:

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

```
bond_thresh = 1.2
```

$$\tilde{\Psi}_n = \tilde{\Psi}_n^{(0)} + \Delta; \quad \Delta = \sum_{k \neq n} c_{nk}(t) \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (6)$$

```
# 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,
```

```
'Si' : 1.11, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
```

```
'Ne' : 0.38, 'Ar' : 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' : 0.89, 'V' : 0.73, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.56,
```

```
'Ni' : 0.89, 'Cu' : 0.73, 'Zn' : 0.73, 'Ga' : 1.26, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.20,
```

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

Отримуємо:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (c_{nm}^{(1)} + c_{nm}^{(2)} + \dots) = \sum_k (\delta_{nk} + c_{nk}^{(1)} + \dots) \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (7)$$

# Теорія збурень першого порядку

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent (or ionic) radii 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,
              'Li' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.02, 'Xe' : 1.08, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'K' : 1.09, 'Ca' : 0.99, '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 }
```

Розв'язок:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{nm}^{(1)} = \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_n^{(0)} \rangle \quad (8)$$

$$c_{nm}^{(1)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_n^{(0)} \rangle dt \quad (9)$$

# Теорія збурень другого порядку

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = {'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
             'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
             'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
             'Mg': 0.72, 'Al': 0.53, 'Si': 1.18, 'Ga': 1.26, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
             'Ti': 0.86, 'V': 0.73, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.83, 'Fe': 0.83, 'Co': 0.64,
             'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.73, 'Ag': 1.22, 'Cd': 1.22, 'In': 1.22,
             'Sn': 1.22, 'Pb': 1.22, 'Bi': 1.22, 'Po': 1.22, 'At': 1.22, 'Rn': 1.22,
             'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

Розв'язок:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{nm}^{(2)} = \sum_k c_{nk}^{(1)} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (10)$$

$$c_{nm}^{(2)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \sum_k c_{nk}^{(1)} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle dt \quad (11)$$

# Фізична інтерпретація

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

- Перший порядок: однофотонні процеси (поглинання та випромінювання)

```
# threshold for covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

- Другий порядок: двофотонні процеси:

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

```
# "Inorganic Chemistry" by Greenwood & Earnshaw, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.73, 'O': 0.73, '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': 0.97, 'Kr': 1.10, 'Xe': 1.22, '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': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.21, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
  'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Rb': 1.40, 'Cs': 1.47, 'Ba': 1.26, 'La': 1.26,
  'Ce': 1.26, 'Pr': 1.26, 'Nd': 1.26, 'Pm': 1.26, 'Sm': 1.26, 'Eu': 1.26,
  'Gd': 1.26, 'Tb': 1.26, 'Dy': 1.26, 'Ho': 1.26, 'Er': 1.26, 'Tm': 1.26,
  'Yb': 1.26, 'Lu': 1.26, 'Hf': 0.86, 'Ta': 0.86, 'W': 0.86, 'Re': 0.86, 'Os': 0.86,
  'Ir': 0.86, 'Pt': 0.86, 'Au': 0.86, 'Hg': 0.86, 'Tl': 0.86, 'Pb': 0.86, 'Bi': 0.86,
  'Po': 0.86, 'At': 0.86, 'Rn': 0.86, 'Fr': 0.86, 'Ra': 0.86, 'Ac': 0.86, 'Th': 0.86,
  'Pa': 0.86, 'U': 0.86, 'Np': 0.86, 'Pu': 0.86, 'Am': 0.86, 'Cm': 0.86, 'Bk': 0.86,
  'Cf': 0.86, 'Es': 0.86, 'Fm': 0.86, 'Md': 0.86, 'No': 0.86, 'Lr': 0.86 }
```

Рис.: Схема одно- та двофотонних процесів

# 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 в дипольному наближенні буде мати вигляд:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - (\hat{\vec{\mu}}_e \cdot \vec{\mathcal{E}}),$$

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:

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

# 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_cut = 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  $f$ :

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

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:

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

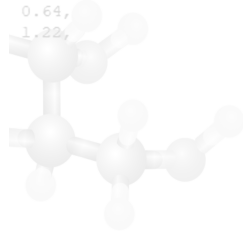
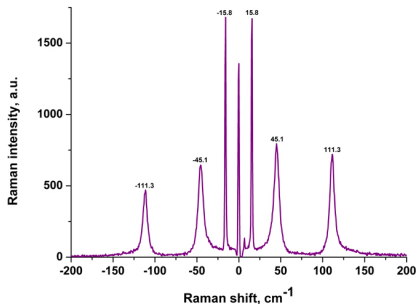
Оскільки  $\langle i | 0 \rangle = 0$  — стани ортогональні, перший доданок дорівнює нулю.



# Раманівські 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.



# Раманівські спектри

## Класична теорія

Раманівські спектри виникають завдяки наявності в молекули поляризовності — 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  $\chi_{\max}$  і  $\chi_{\min}$  з частотою  $\omega_0$  при обертанні або коливання за законом

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

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

# Раманівські 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" is the only element with a non-zero value for the
```

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

```
'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33,
```

```
'Ne': 0.38, 'Li': 1.00, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Mg': 1.02,
```

```
'Al': 0.38, 'Si': 1.30, 'P': 1.10, 'S': 1.38, 'Fe': 1.00, 'Co': 0.75,
```

```
'Ti': 0.38, 'Zn': 1.30, 'Ga': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
```

```
'Mn': 0.38, 'Cu': 1.30, 'Ni': 1.18, 'V': 1.38, 'Cr': 1.22,
```

```
'Se': 0.38, 'Mo': 1.30, 'Nb': 1.18, 'Zr': 1.38, 'Y': 1.22,
```

```
'Sr': 0.38, 'Ba': 1.30, 'La': 1.18, 'Ce': 1.38, 'Pr': 1.22,
```

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
```

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

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft & Sharpe, Appendix 6, pp. 1013-1014
```

```
cov_radii = {
```

```
'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 1.47, 'Be': 0.98, 'B': 0.86, 'C': 0.76, 'N': 0.71, 'O': 0.66, 'F': 0.61, 'Ne': 0.58,
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Ar': 0.94, 'K': 2.27, 'Ca': 1.97, 'Sc': 1.86, 'Ti': 1.78,
'V': 1.71, 'Cr': 1.66, 'Mn': 1.61, 'Fe': 1.56, 'Co': 1.52, 'Ni': 1.49, 'Cu': 1.45, 'Zn': 1.41, 'Ga': 1.36, 'Ge': 1.32, 'As': 1.28,
'Se': 1.24, 'Br': 1.20, 'Kr': 1.16, 'Xe': 1.12, 'Rn': 1.08, 'Cs': 2.62, 'Ba': 2.22, 'La': 2.19, 'Ce': 2.17, 'Pr': 2.15, 'Nd': 2.13,
'Pm': 2.11, 'Sm': 2.09, 'Eu': 2.07, 'Gd': 2.05, 'Tb': 2.03, 'Dy': 2.01, 'Ho': 1.99, 'Er': 1.97, 'Tm': 1.95, 'Yb': 1.93, 'Lu': 1.91,
'Hf': 1.58, 'Ta': 1.56, 'W': 1.54, 'Re': 1.52, 'Os': 1.50, 'Ir': 1.48, 'Pt': 1.46, 'Au': 1.44, 'Hg': 1.42, 'Tl': 1.40, 'Pb': 1.38, 'Bi': 1.36, 'Po': 1.34, 'At': 1.32, 'Rn': 1.30,
'Ac': 2.28, 'Th': 2.26, 'Pa': 2.24, 'U': 2.22, 'Np': 2.20, 'Pu': 2.18, 'Am': 2.16, 'Cm': 2.14, 'Bk': 2.12, 'Cf': 2.10, 'Es': 2.08, 'Fm': 2.06, 'Md': 2.04, 'No': 2.02, 'Lr': 2.00,
'X': 0.00}
```

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

геометрії молекули,  
вплив електричного  
магнітного поля, тощо

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

властивості

# 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 $\chi_e$
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 $\chi_m$
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 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