

# Метод обчислення властивостей молекул

## 1 Взаємодія молекули з електромагнітним полем

Усі молекулярні спектри є результатом взаємодії молекули з електромагнітним полем. Зовнішнє поле може не лише ініціювати переходи між електронно-коливально-обертальними станами молекул, але й змінювати саму структуру цих станів, зокрема розщеплювати вироджені рівні енергії.

Для опису таких процесів — тобто для опису стану молекули у присутності зовнішнього електромагнітного поля — необхідно доповнити рівняння Шредінгера для вільної молекули відповідними доданками, які враховують поле та його взаємодію з молекулою. Повний гамільтоніан системи має вигляд:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{мол}} + \hat{H}_{\text{поля}} + \hat{H}_{\text{взаємодії}},$$

де:

- $\hat{H}_{\text{мол}}$  — гамільтоніан молекули, для якого в булі розглянуті наближені методи визначення власних функцій та власних значень;
- $\hat{H}_{\text{поля}}$  — гамільтоніан самого електромагнітного поля;
- $\hat{H}_{\text{взаємодії}}$  — оператор, що описує взаємодію між молекулою та полем.

У квантовій електродинаміці існує кілька способів опису електромагнітного поля. Один з поширених підходів — представлення поля як сукупності фотонів із різними частотами. У цьому випадку поглинання або випромінювання кванта енергії молекулою відповідає зникненню або виникненню фотона з відповідною енергією:

$$E = h\nu,$$

де  $h$  — стала Планка,  $\nu$  — частота фотона.

Однак точне квантово-польове моделювання взаємодії молекули з випромінюванням є надзвичайно складною задачею. Тому на практиці часто застосовують *напівкласичний підхід*: стан молекули описується в рамках квантової механіки, тоді як електромагнітне поле моделюється класичними функціями напруженості  $\vec{E}(t)$  та магнітної індукції  $\vec{B}(t)$ .

## 2 Електричні та магнітні характеристики молекул у постійних полях

### Класична модель. Молекула в однорідному електричному полі

Якщо зовнішнє електричне поле є однорідним і досить слабким, класичну енергію молекули можна розкласти в ряд Тейлора за степенями напруженості прикладеного поля. У кожному порядку розкладу реакція молекули на поле визначається певною її власною характеристикою.

У випадку електричного поля цей розклад має вигляд:

$$\epsilon = \epsilon^{(0)} - \sum_{\rho} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial E_{\rho}} \bigg|_{\vec{E}=0} \right) E_{\rho} - \frac{1}{2} \sum_{\rho, \sigma} \left( \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial E_{\rho} \partial E_{\sigma}} \bigg|_{\vec{E}=0} \right) E_{\rho} E_{\sigma} + \dots \quad (\text{IV.19})$$

де:

- $\vec{E}$  — вектор напруженості електричного поля,
- $\epsilon^{(0)}$  — енергія молекули у відсутності поля,
- $\rho, \sigma = x, y, z$  — декартові компоненти.

За означенням, компонента вектора електричного дипольного моменту молекули дорівнює:

$$d_{\rho} = \frac{\partial e}{\partial E_{\rho}} \bigg|_{\vec{E}=0}, \quad (\text{IV.20})$$

а компонента тензора електричної поляризованості — це:

$$\alpha_{\rho\sigma} = \frac{\partial^2 e}{\partial E_{\rho} \partial E_{\sigma}} \bigg|_{\vec{E}=0}. \quad (\text{IV.21})$$

Таким чином, повна енергія молекули в електричному полі може бути записана у вигляді:

$$\epsilon = \epsilon^{(0)} - \vec{d} \cdot \vec{E} - \frac{1}{2} \vec{E}^T \cdot \alpha \cdot \vec{E} + \dots,$$

де:

- $\vec{d} = (d_x, d_y, d_z)$  — вектор електричного дипольного моменту,
- $\alpha$  — тензор поляризованості молекули.