

Взаємодія

електромагнітного поля з

молекулами

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold for bond length (in Å) from  
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii (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, '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 }
```

Рівняння Шредінгера для атомів та молекул показує, що атомно-молекулярна система має стаціонарні стани. Випроміювання та поглинання електромагнітної енергії відбувається в результаті переходу між цими станами, а величина кванта дорівнює різниці енергій цих рівнів:

$$\hbar\omega = E_m - E_n.$$

Остання формула носить назву *правила частот Бора*.

Правило частот Бора — умова, необхідна для переходу з одного стану в інший, проте вона не є достатньою: перехід може задовольняти цій вимозі, але бути малоймовірним. Відповідна лінія (або смуга) може мати дуже низьку інтенсивність або навіть не спостерігатися у спектрах. Такі переходи називаються *забороненими*.

Дипольний момент переходу

Поглинання випромінювання — це взаємодія **електричної хвилі з електричним диполем** молекули.

З квантової точки зору: перехід можливий лише тоді, коли **дипольний момент переходу** не дорівнює нулю:

$$p_{12} = \langle \psi_1 | q\hat{r} | \psi_2 \rangle = \int \psi_2^*(\mathbf{r}) q\hat{r} \psi_1(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

де ψ_1 , ψ_2 — хвильові функції початкового та кінцевого станів;
 $q\hat{r}$ — оператор електричного дипольного моменту.

Цей інтеграл відображає середньозважене значення дипольного моменту для стану, що є суперпозицією ψ_1 та ψ_2 .

туду ймовірності переходу.

Його квадрат $|p|^2$ є ймовірністю переходу.

Таким чином, можна сформулювати **правила відбору**:

- Перехід *заборонений*, якщо дипольний момент переходу $\mathbf{p} = 0$;
- Ймовірність *дозволеного* переходу пропорційна квадрату величини дипольного моменту: $P \propto |\mathbf{p}|^2$.