

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which to consider two atoms bonded  
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' : 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}
```

Коливання молекул

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Ядра, атоми, молекули та спектри

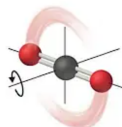
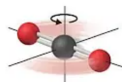
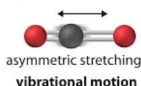
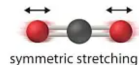
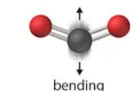
```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

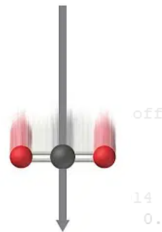
```
# threshold beyond which  
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii  
# "Inorganic Chemistry"
```

```
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'He' : 0.31, 'Li' : 0.35, 'Be' : 0.35, 'B' : 0.37, 'C' : 0.77,  
             'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.72, 'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, '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' : 0.58, 'Cu' : 0.57, 'Zn' : 0.56, 'Ga' : 0.54, 'Ge' : 0.53, 'As' : 0.52,  
             'Se' : 0.51, 'Br' : 0.50, 'Kr' : 0.49, 'Rb' : 0.48, 'Sr' : 0.47, 'Y' : 0.46,  
             'Zr' : 0.45, 'Nb' : 0.44, 'Mo' : 0.43, 'Tc' : 0.42, 'Ru' : 0.41, 'Rh' : 0.40,  
             'Pd' : 0.39, 'Ag' : 0.38, 'Cd' : 0.37, 'In' : 0.36, 'Sn' : 0.35, 'Sb' : 0.34,  
             'Te' : 0.33, 'I' : 0.32, 'Xe' : 0.31, 'Ba' : 0.30, 'La' : 0.29, 'Ce' : 0.28,  
             'Pr' : 0.27, 'Nd' : 0.26, 'Pm' : 0.25, 'Sm' : 0.24, 'Eu' : 0.23, 'Gd' : 0.22,  
             'Tb' : 0.21, 'Dy' : 0.20, 'Ho' : 0.19, 'Er' : 0.18, 'Tm' : 0.17, 'Yb' : 0.16,  
             'Lu' : 0.15, 'Hf' : 0.14, 'Ta' : 0.13, 'W' : 0.12, 'Re' : 0.11, 'Os' : 0.10,  
             'Ir' : 0.09, 'Pt' : 0.08, 'Au' : 0.07, 'Hg' : 0.06, 'Tl' : 0.05, 'Pb' : 0.04,  
             'Bi' : 0.03, 'Po' : 0.02, 'At' : 0.01, 'Rn' : 0.00 }
```



rotational motion



translational motion

off

14

0.71,

0.30,

1.02,

0.75,

0.64,

0.33,

0.13,

0.06,

0.03,

0.01,

0.00,

0.00,

0.00,

0.00,

0.00,

0.00,

0.00,

0.00,

В молекулах можливі **електронні збудження** та **коливальні, обер-тальні і поступальні** рухи. Кожен із цих рухів є квантовим.

Щоб ініціювати перехід, фотон має потрапити в резонанс із потрібним рухом молекули, тому частота/довжина хвилі фотона теж характеризує сам рух.

Ядра, атоми, молекули та спектри

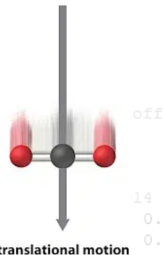
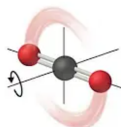
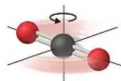
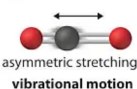
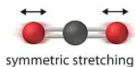
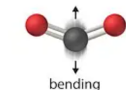
```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which  
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii  
# "Inorganic Chemistry"
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'He' : 0.31, 'Li' : 0.67, 'Be' : 0.36, 'B' : 0.42, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71,  
'P' : 1.10, 'S' : 1.04, 'Cl' : 0.99, 'Ar' : 0.98, 'K' : 2.27, 'Ca' : 1.97, 'Sc' : 1.86, 'Ti' : 1.76, 'V' : 1.71, 'Cr' : 1.66, 'Mn' : 1.61, 'Fe' : 1.56, 'Co' : 1.52,  
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.20, 'Si' : 1.11, 'K' : 2.27, 'Ca' : 1.97, 'Sc' : 1.86, 'Ti' : 1.76, 'V' : 1.71, 'Cr' : 1.66, 'Mn' : 1.61, 'Fe' : 1.56, 'Co' : 1.52,  
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
```



В молекулах можливі **електронні збудження** та **коливальні, обер-тальні** і **поступальні** рухи. Кожен із цих рухів є квантовим.

Однак, не тільки ЕМ хвилі можуть викликати зміну станів: якщо до молекули підходять інші молекули, то вони можуть механічно віддавати/приймати енергію відповідних рухів.

Ультрафіолетове та видиме випромінювання

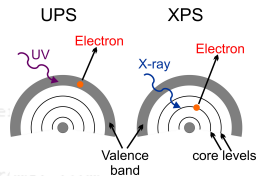


Ультрафіолетове випромінювання:

$$10^{16} \geq \nu \geq 0.77 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$$

Видиме випромінювання:

$$0.77 \cdot 10^{15} \geq \nu \geq 0.43 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$$



Електронні переходи валентних електронів атомів/молекул є джерелом видимого та ультрафіолетового випромінювання.

Температура фотонів цього діапазону має порядок 10^4 К, що можна порівняти з температурою на поверхні Сонця. За наших, земних, умов, з температурами порядку 10^2 К, складно збудити електронні стани термічно, тобто якщо молекулу спеціально не злити і не тикати височастотними фотонами або іншими високоенергетичними фотонами, або іншими високоенергетичними частинками, то вона перебуватиме в основному електронному стані.

Інфрачервоне випромінювання

$$0.43 \cdot 10^{15} \geq \nu \geq 0.3 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$$

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
bond_thresh = 1.2
```

Це випромінювання завдячує коливальним переходам у молекулах. У дальній ІЧ області (за низьких частот) уже можна спостерігати обертання малих і дуже легких молекул, типу H_2 .

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

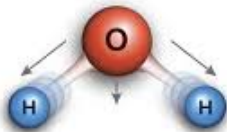
```
'Ne': 0.64, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Mg': 1.02,
```

```
'Al': 0.72, 'Zn': 1.30, 'S': 1.14, 'K': 1.38, 'Fe': 1.00, 'Co': 0.75,
```

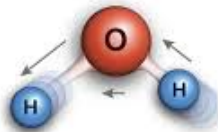
```
'J':
```

```
'I':
```

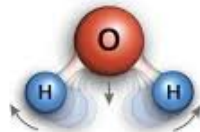
```
'E':
```



symmetric stretching



asymmetric stretching



bending

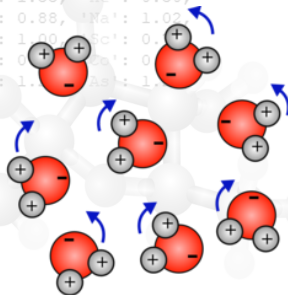
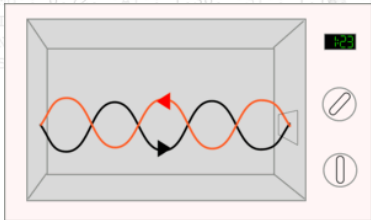
Мікрохвильовий діапазон

$$0.3 \cdot 10^{12} \geq \nu \geq 0.3 \cdot 10^9 \text{ Гц}$$

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

В цьому діапазоні відбуваються тільки обертальні переходи вільних молекул. Чим більша, розгалуженіша, важча молекула, тим нижча частота переходу. Часи обертальних рухів мають порядок від пікосекунд до долей мікросекунд.



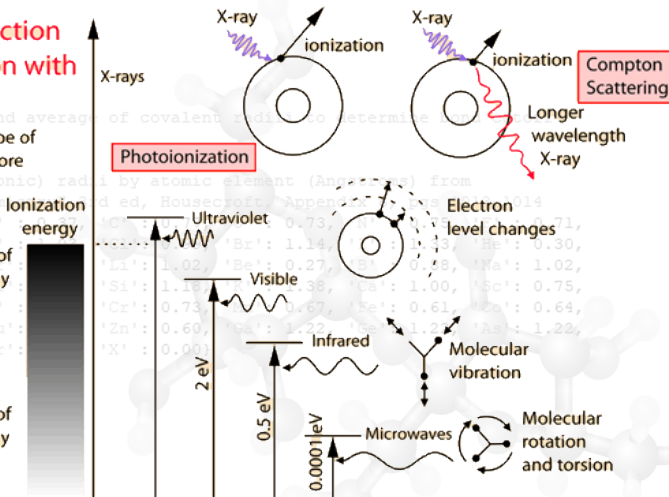
Шкала електромагнітних хвиль

The interaction of radiation with matter.

Click on any type of radiation for more information.

Large number of available energy states, strongly absorbed,

Small number of available energy states, almost transparent.



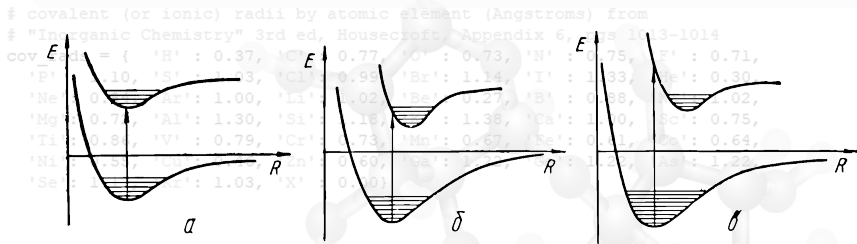
Спектроскопія

```
import sys, math
```

Тип спектроскопії	Переходи в молекулах.
Інфрачервона (ІЧ) та раманівська	Коливальні та обертальні переходи в молекулах
УФ/видима (UV/Vis)	Електронні переходи в атомах або молекулах.
Електронний парамагнітний резонанс (EPR)	Електронні переходи зі зміною спіну.
Ядерно-магнітний резонанс (ЯМР)	Переорієнтація ядерних магнітних моментів.

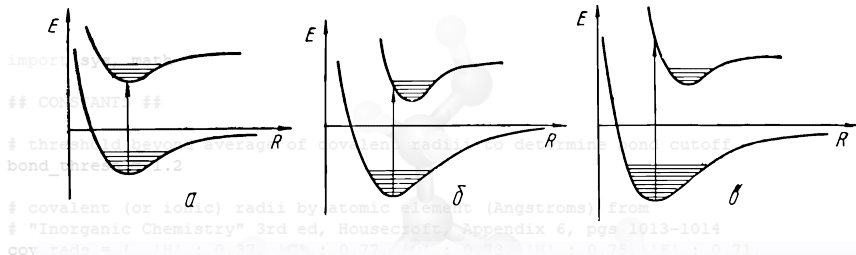
Ультрафіолетові та видимі спектри молекул

Для збудження електронних станів в молекулі необхідне випромінювання в ультрафіолетовій і видимій областях спектра. При падінні світла на молекулу відбуваються їх переходи в збуджений стан — так виникає молекулярний **електронний спектр поглинання**. Конфігурація молекули при цьому змінюється.



Електронні переходи в двоатомних молекулах: а) з основного коливального стану в основний коливальний стан, б) з основного коливального стану в коливально-збуджений стан, в) фотодисоціація.

Ультрафіолетові та видимі спектри молекул



Електронні переходи в двоатомних молекулах: а) з основного коливального стану в основний коливальний стан, б) з основного коливального стану в коливально-збуджений стан, в) фотодисоціація.

Найінтенсивніші електронні переходи відбуваються без зміни положення ядер (**принцип Франка-Кондона**).

Електронні переходи в молекулі можуть супроводжуватись змінами коливальних станів (випадок б).

Ультрафіолетові та видимі спектри молекул

Обчислення електронних спектрів в ORCA

```
import sys, math
! UHF SVP OPT
## CONSTANTS ##

%casscf
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thr Nel 2 1.2
Norb 2
# covalent (ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
Nroots 2
iroot 1
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,
'K' : 2.27, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
'%geom scan Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
'Ti' : 1.61, 'V' : 1.07, 'Cr' : 1.28, 'Mn' : 1.25, '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}

B 0 1 = 0.5,2,25,50
end
end

* int 0 1
H 0 0 0 0.00000 0.00000 0.00000
H 1 0 0 0.10000 0.00000 0.00000
*
```

Ультрафіолетові та видимі спектри молекул

Обчислення електронних спектрів в ORCA

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

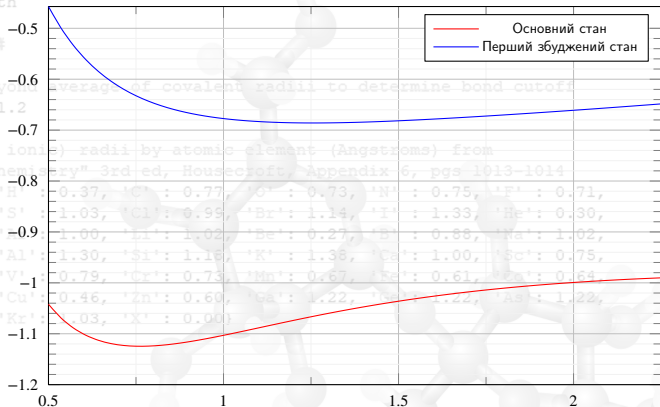
```
bond_thresh = 1.2
```

```
# 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': 0.44, 'Ar': 1.00, 'Kr': 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': 0.86, '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, 'Xe': 0.00}
```

Енергія, Eh



Довжина зв'язку, Å

Розрахунок інфрачервоних спектрів в ORCA



```
import sys, math
```

```
## Щоб знайти ІЧ-спектри молекули, треба додати наступні  
рядки:
```

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

```
! Opt  
# covalent radii by atomic element (Angstroms) from  
! AnFreq # or NumFreq  
# "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, "Ba": 0.30,  
"K": 0.38, "Ca": 0.39, "Sc": 0.41, "Ti": 0.42, "V": 0.43, "Cr": 0.44, "Mn": 0.45,  
"Fe": 0.61, "Co": 0.62, "Ni": 0.63, "Cu": 0.64, "Zn": 0.65, "Ga": 0.66, "Ge": 0.67,  
"As": 0.68, "Se": 0.69, "Br": 0.70, "Kr": 0.71, "Rb": 0.72, "Sr": 0.73, "Y": 0.74,  
"Zr": 0.75, "Nb": 0.76, "Mo": 0.77, "Tc": 0.78, "Ru": 0.79, "Rh": 0.80, "Pd": 0.81,  
"Ag": 0.82, "Cd": 0.83, "In": 0.84, "Sn": 0.85, "Sb": 0.86, "Te": 0.87, "I": 0.88,  
"Xe": 0.89, "La": 0.90, "Ce": 0.91, "Pr": 0.92, "Nd": 0.93, "Pm": 0.94, "Sm": 0.95,  
"Eu": 0.96, "Gd": 0.97, "Tb": 0.98, "Dy": 0.99, "Ho": 1.00, "Er": 1.01, "Tm": 1.02,  
"Yb": 1.03, "Lu": 1.04, "Hf": 1.05, "Ta": 1.06, "W": 1.07, "Re": 1.08, "Os": 1.09,  
"Ir": 1.10, "Pt": 1.11, "Au": 1.12, "Hg": 1.13, "Tl": 1.14, "Pb": 1.15, "Bi": 1.16,  
"Po": 1.17, "At": 1.18, "Rn": 1.19, "Fr": 1.20, "Ra": 1.21, "Ac": 1.22, "Th": 1.23,  
"Pa": 1.24, "U": 1.25, "Np": 1.26, "Pu": 1.27, "Am": 1.28, "Cm": 1.29, "Bk": 1.30,  
"Cf": 1.31, "Es": 1.32, "Fm": 1.33, "Md": 1.34, "No": 1.35, "Lr": 1.36, "La": 1.37,  
"Ce": 1.38, "Pr": 1.39, "Nd": 1.40, "Pm": 1.41, "Sm": 1.42, "Eu": 1.43, "Gd": 1.44,  
"Tb": 1.45, "Dy": 1.46, "Ho": 1.47, "Er": 1.48, "Tm": 1.49, "Yb": 1.50, "Lu": 1.51,  
"Hf": 1.52, "Ta": 1.53, "W": 1.54, "Re": 1.55, "Os": 1.56, "Ir": 1.57, "Pt": 1.58,  
"Au": 1.59, "Hg": 1.60, "Tl": 1.61, "Pb": 1.62, "Bi": 1.63, "Po": 1.64, "At": 1.65,  
"Rn": 1.66, "Fr": 1.67, "Ra": 1.68, "Ac": 1.69, "Th": 1.70, "Pa": 1.71, "U": 1.72,  
"Np": 1.73, "Pu": 1.74, "Am": 1.75, "Cm": 1.76, "Bk": 1.77, "Cf": 1.78, "Es": 1.79,  
"Fm": 1.80, "Md": 1.81, "No": 1.82, "Lr": 1.83, "La": 1.84, "Ce": 1.85, "Pr": 1.86,  
"Nd": 1.87, "Pm": 1.88, "Sm": 1.89, "Eu": 1.90, "Gd": 1.91, "Tb": 1.92, "Dy": 1.93,  
"Ho": 1.94, "Er": 1.95, "Tm": 1.96, "Yb": 1.97, "Lu": 1.98, "Hf": 1.99, "Ta": 2.00,  
"W": 2.01, "Re": 2.02, "Os": 2.03, "Ir": 2.04, "Pt": 2.05, "Au": 2.06, "Hg": 2.07,  
"Tl": 2.08, "Pb": 2.09, "Bi": 2.10, "Po": 2.11, "At": 2.12, "Rn": 2.13, "Fr": 2.14,  
"Ra": 2.15, "Ac": 2.16, "Th": 2.17, "Pa": 2.18, "U": 2.19, "Np": 2.20, "Pu": 2.21,  
"Am": 2.22, "Cm": 2.23, "Bk": 2.24, "Cf": 2.25, "Es": 2.26, "Fm": 2.27, "Md": 2.28,  
"No": 2.29, "Lr": 2.30, "La": 2.31, "Ce": 2.32, "Pr": 2.33, "Nd": 2.34, "Pm": 2.35,  
"Sm": 2.36, "Eu": 2.37, "Gd": 2.38, "Tb": 2.39, "Dy": 2.40, "Ho": 2.41, "Er": 2.42,  
"Tm": 2.43, "Yb": 2.44, "Lu": 2.45, "Hf": 2.46, "Ta": 2.47, "W": 2.48, "Re": 2.49,  
"Os": 2.50, "Ir": 2.51, "Pt": 2.52, "Au": 2.53, "Hg": 2.54, "Tl": 2.55, "Pb": 2.56,  
"Bi": 2.57, "Po": 2.58, "At": 2.59, "Rn": 2.60, "Fr": 2.61, "Ra": 2.62, "Ac": 2.63,  
"Th": 2.64, "Pa": 2.65, "U": 2.66, "Np": 2.67, "Pu": 2.68, "Am": 2.69, "Cm": 2.70,  
"Bk": 2.71, "Cf": 2.72, "Es": 2.73, "Fm": 2.74, "Md": 2.75, "No": 2.76, "Lr": 2.77,  
"La": 2.78, "Ce": 2.79, "Pr": 2.80, "Nd": 2.81, "Pm": 2.82, "Sm": 2.83, "Eu": 2.84,  
"Gd": 2.85, "Tb": 2.86, "Dy": 2.87, "Ho": 2.88, "Er": 2.89, "Tm": 2.90, "Yb": 2.91,  
"Lu": 2.92, "Hf": 2.93, "Ta": 2.94, "W": 2.95, "Re": 2.96, "Os": 2.97, "Ir": 2.98,  
"Pt": 2.99, "Au": 3.00, "Hg": 3.01, "Tl": 3.02, "Pb": 3.03, "Bi": 3.04, "Po": 3.05,  
"At": 3.06, "Rn": 3.07, "Fr": 3.08, "Ra": 3.09, "Ac": 3.10, "Th": 3.11, "Pa": 3.12,  
"U": 3.13, "Np": 3.14, "Pu": 3.15, "Am": 3.16, "Cm": 3.17, "Bk": 3.18, "Cf": 3.19,  
"Es": 3.20, "Fm": 3.21, "Md": 3.22, "No": 3.23, "Lr": 3.24, "La": 3.25, "Ce": 3.26,  
"Pr": 3.27, "Nd": 3.28, "Pm": 3.29, "Sm": 3.30, "Eu": 3.31, "Gd": 3.32, "Tb": 3.33,  
"Dy": 3.34, "Ho": 3.35, "Er": 3.36, "Tm": 3.37, "Yb": 3.38, "Lu": 3.39, "Hf": 3.40,  
"Ta": 3.41, "W": 3.42, "Re": 3.43, "Os": 3.44, "Ir": 3.45, "Pt": 3.46, "Au": 3.47,  
"Hg": 3.48, "Tl": 3.49, "Pb": 3.50, "Bi": 3.51, "Po": 3.52, "At": 3.53, "Rn": 3.54,  
"Fr": 3.55, "Ra": 3.56, "Ac": 3.57, "Th": 3.58, "Pa": 3.59, "U": 3.60, "Np": 3.61,  
"Pu": 3.62, "Am": 3.63, "Cm": 3.64, "Bk": 3.65, "Cf": 3.66, "Es": 3.67, "Fm": 3.68,  
"Md": 3.69, "No": 3.70, "Lr": 3.71, "La": 3.72, "Ce": 3.73, "Pr": 3.74, "Nd": 3.75,  
"Pm": 3.76, "Sm": 3.77, "Eu": 3.78, "Gd": 3.79, "Tb": 3.80, "Dy": 3.81, "Ho": 3.82,  
"Er": 3.83, "Tm": 3.84, "Yb": 3.85, "Lu": 3.86, "Hf": 3.87, "Ta": 3.88, "W": 3.89,  
"Re": 3.90, "Os": 3.91, "Ir": 3.92, "Pt": 3.93, "Au": 3.94, "Hg": 3.95, "Tl": 3.96,  
"Pb": 3.97, "Bi": 3.98, "Po": 3.99, "At": 4.00, "Rn": 4.01, "Fr": 4.02, "Ra": 4.03,  
"Ac": 4.04, "Th": 4.05, "Pa": 4.06, "U": 4.07, "Np": 4.08, "Pu": 4.09, "Am": 4.10,  
"Cm": 4.11, "Bk": 4.12, "Cf": 4.13, "Es": 4.14, "Fm": 4.15, "Md": 4.16, "No": 4.17,  
"Lr": 4.18, "La": 4.19, "Ce": 4.20, "Pr": 4.21, "Nd": 4.22, "Pm": 4.23, "Sm": 4.24,  
"Eu": 4.25, "Gd": 4.26, "Tb": 4.27, "Dy": 4.28, "Ho": 4.29, "Er": 4.30, "Tm": 4.31,  
"Yb": 4.32, "Lu": 4.33, "Hf": 4.34, "Ta": 4.35, "W": 4.36, "Re": 4.37, "Os": 4.38,  
"Ir": 4.39, "Pt": 4.40, "Au": 4.41, "Hg": 4.42, "Tl": 4.43, "Pb": 4.44, "Bi": 4.45,  
"Po": 4.46, "At": 4.47, "Rn": 4.48, "Fr": 4.49, "Ra": 4.50, "Ac": 4.51, "Th": 4.52,  
"Pa": 4.53, "U": 4.54, "Np": 4.55, "Pu": 4.56, "Am": 4.57, "Cm": 4.58, "Bk": 4.59,  
"Cf": 4.60, "Es": 4.61, "Fm": 4.62, "Md": 4.63, "No": 4.64, "Lr": 4.65, "La": 4.66,  
"Ce": 4.67, "Pr": 4.68, "Nd": 4.69, "Pm": 4.70, "Sm": 4.71, "Eu": 4.72, "Gd": 4.73,  
"Tb": 4.74, "Dy": 4.75, "Ho": 4.76, "Er": 4.77, "Tm": 4.78, "Yb": 4.79, "Lu": 4.80,  
"Hf": 4.81, "Ta": 4.82, "W": 4.83, "Re": 4.84, "Os": 4.85, "Ir": 4.86, "Pt": 4.87,  
"Au": 4.88, "Hg": 4.89, "Tl": 4.90, "Pb": 4.91, "Bi": 4.92, "Po": 4.93, "At": 4.94,  
"Rn": 4.95, "Fr": 4.96, "Ra": 4.97, "Ac": 4.98, "Th": 4.99, "Pa": 5.00, "U": 5.01,  
"Np": 5.02, "Pu": 5.03, "Am": 5.04, "Cm": 5.05, "Bk": 5.06, "Cf": 5.07, "Es": 5.08,  
"Fm": 5.09, "Md": 5.10, "No": 5.11, "Lr": 5.12, "La": 5.13, "Ce": 5.14, "Pr": 5.15,  
"Nd": 5.16, "Pm": 5.17, "Sm": 5.18, "Eu": 5.19, "Gd": 5.20, "Tb": 5.21, "Dy": 5.22,  
"Ho": 5.23, "Er": 5.24, "Tm": 5.25, "Yb": 5.26, "Lu": 5.27, "Hf": 5.28, "Ta": 5.29,  
"W": 5.30, "Re": 5.31, "Os": 5.32, "Ir": 5.33, "Pt": 5.34, "Au": 5.35, "Hg": 5.36,  
"Tl": 5.37, "Pb": 5.38, "Bi": 5.39, "Po": 5.40, "At": 5.41, "Rn": 5.42, "Fr": 5.43,  
"Ra": 5.44, "Ac": 5.45, "Th": 5.46, "Pa": 5.47, "U": 5.48, "Np": 5.49, "Pu": 5.50,  
"Am": 5.51, "Cm": 5.52, "Bk": 5.53, "Cf": 5.54, "Es": 5.55, "Fm": 5.56, "Md": 5.57,  
"No": 5.58, "Lr": 5.59, "La": 5.60, "Ce": 5.61, "Pr": 5.62, "Nd": 5.63, "Pm": 5.64,  
"Sm": 5.65, "Eu": 5.66, "Gd": 5.67, "Tb": 5.68, "Dy": 5.69, "Ho": 5.70, "Er": 5.71,  
"Tm": 5.72, "Yb": 5.73, "Lu": 5.74, "Hf": 5.75, "Ta": 5.76, "W": 5.77, "Re": 5.78,  
"Os": 5.79, "Ir": 5.80, "Pt": 5.81, "Au": 5.82, "Hg": 5.83, "Tl": 5.84, "Pb": 5.85,  
"Bi": 5.86, "Po": 5.87, "At": 5.88, "Rn": 5.89, "Fr": 5.90, "Ra": 5.91, "Ac": 5.92,  
"Th": 5.93, "Pa": 5.94, "U": 5.95, "Np": 5.96, "Pu": 5.97, "Am": 5.98, "Cm": 5.99,  
"Bk": 6.00, "Cf": 6.01, "Es": 6.02, "Fm": 6.03, "Md": 6.04, "No": 6.05, "Lr": 6.06,  
"La": 6.07, "Ce": 6.08, "Pr": 6.09, "Nd": 6.10, "Pm": 6.11, "Sm": 6.12, "Eu": 6.13,  
"Gd": 6.14, "Tb": 6.15, "Dy": 6.16, "Ho": 6.17, "Er": 6.18, "Tm": 6.19, "Yb": 6.20,  
"Lu": 6.21, "Hf": 6.22, "Ta": 6.23, "W": 6.24, "Re": 6.25, "Os": 6.26, "Ir": 6.27,  
"Pt": 6.28, "Au": 6.29, "Hg": 6.30, "Tl": 6.31, "Pb": 6.32, "Bi": 6.33, "Po": 6.34,  
"At": 6.35, "Rn": 6.36, "Fr": 6.37, "Ra": 6.38, "Ac": 6.39, "Th": 6.40, "Pa": 6.41,  
"U": 6.42, "Np": 6.43, "Pu": 6.44, "Am": 6.45, "Cm": 6.46, "Bk": 6.47, "Cf": 6.48,  
"Es": 6.49, "Fm": 6.50, "Md": 6.51, "No": 6.52, "Lr": 6.53, "La": 6.54, "Ce": 6.55,  
"Pr": 6.56, "Nd": 6.57, "Pm": 6.58, "Sm": 6.59, "Eu": 6.60, "Gd": 6.61, "Tb": 6.62,  
"Dy": 6.63, "Ho": 6.64, "Er": 6.65, "Tm": 6.66, "Yb": 6.67, "Lu": 6.68, "Hf": 6.69,  
"Ta": 6.70, "W": 6.71, "Re": 6.72, "Os": 6.73, "Ir": 6.74, "Pt": 6.75, "Au": 6.76,  
"Hg": 6.77, "Tl": 6.78, "Pb": 6.79, "Bi": 6.80, "Po": 6.81, "At": 6.82, "Rn": 6.83,  
"Fr": 6.84, "Ra": 6.85, "Ac": 6.86, "Th": 6.87, "Pa": 6.88, "U": 6.89, "Np": 6.90,  
"Pu": 6.91, "Am": 6.92, "Cm": 6.93, "Bk": 6.94, "Cf": 6.95, "Es": 6.96, "Fm": 6.97,  
"Md": 6.98, "No": 6.99, "Lr": 7.00, "La": 7.01, "Ce": 7.02, "Pr": 7.03, "Nd": 7.04,  
"Pm": 7.05, "Sm": 7.06, "Eu": 7.07, "Gd": 7.08, "Tb": 7.09, "Dy": 7.10, "Ho": 7.11,  
"Er": 7.12, "Tm": 7.13, "Yb": 7.14, "Lu": 7.15, "Hf": 7.16, "Ta": 7.17, "W": 7.18,  
"Re": 7.19, "Os": 7.20, "Ir": 7.21, "Pt": 7.22, "Au": 7.23, "Hg": 7.24, "Tl": 7.25,  
"Pb": 7.26, "Bi": 7.27, "Po": 7.28, "At": 7.29, "Rn": 7.30, "Fr": 7.31, "Ra": 7.32,  
"Ac": 7.33, "Th": 7.34, "Pa": 7.35, "U": 7.36, "Np": 7.37, "Pu": 7.38, "Am": 7.39,  
"Cm": 7.40, "Bk": 7.41, "Cf": 7.42, "Es": 7.43, "Fm": 7.44, "Md": 7.45, "No": 7.46,  
"Lr": 7.47, "La": 7.48, "Ce": 7.49, "Pr": 7.50, "Nd": 7.51, "Pm": 7.52, "Sm": 7.53,  
"Eu": 7.54, "Gd": 7.55, "Tb": 7.56, "Dy": 7.57, "Ho": 7.58, "Er": 7.59, "Tm": 7.60,  
"Yb": 7.61, "Lu": 7.62, "Hf": 7.63, "Ta": 7.64, "W": 7.65, "Re": 7.66, "Os": 7.67,  
"Ir": 7.68, "Pt": 7.69, "Au": 7.70, "Hg": 7.71, "Tl": 7.72, "Pb": 7.73, "Bi": 7.74,  
"Po": 7.75, "At": 7.76, "Rn": 7.77, "Fr": 7.78, "Ra": 7.79, "Ac": 7.80, "Th": 7.81,  
"Pa": 7.82, "U": 7.83, "Np": 7.84, "Pu": 7.85, "Am": 7.86, "Cm": 7.87, "Bk": 7.88,  
"Cf": 7.89, "Es": 7.90, "Fm": 7.91, "Md": 7.92, "No": 7.93, "Lr": 7.94, "La": 7.95,  
"Ce": 7.96, "Pr": 7.97, "Nd": 7.98, "Pm": 7.99, "Sm": 8.00, "Eu": 8.01, "Gd": 8.02,  
"Tb": 8.03, "Dy": 8.04, "Ho": 8.05, "Er": 8.06, "Tm": 8.07, "Yb": 8.08, "Lu": 8.09,  
"Hf": 8.10, "Ta": 8.11, "W": 8.12, "Re": 8.13, "Os": 8.14, "Ir": 8.15, "Pt": 8.16,  
"Au": 8.17, "Hg": 8.18, "Tl": 8.19, "Pb": 8.20, "Bi": 8.21, "Po": 8.22, "At": 8.23,  
"Rn": 8.24, "Fr": 8.25, "Ra": 8.26, "Ac": 8.27, "Th": 8.28, "Pa": 8.29, "U": 8.30,  
"Np": 8.31, "Pu": 8.32, "Am": 8.33, "Cm": 8.34, "Bk": 8.35, "Cf": 8.36, "Es": 8.37,  
"Fm": 8.38, "Md": 8.39, "No": 8.40, "Lr": 8.41, "La": 8.42, "Ce": 8.43, "Pr": 8.44,  
"Nd": 8.45, "Pm": 8.46, "Sm": 8.47, "Eu": 8.48, "Gd": 8.49, "Tb": 8.50, "Dy": 8.51,  
"Ho": 8.52, "Er": 8.53, "Tm": 8.54, "Yb": 8.55, "Lu": 8.56, "Hf": 8.57, "Ta": 8.58,  
"W": 8.59, "Re": 8.60, "Os": 8.61, "Ir": 8.62, "Pt": 8.63, "Au": 8.64, "Hg": 8.65,  
"Tl": 8.66, "Pb": 8.67, "Bi": 8.68, "Po": 8.69, "At": 8.70, "Rn": 8.71, "Fr": 8.72,  
"Ra": 8.73, "Ac": 8.74, "Th": 8.75, "Pa": 8.76, "U": 8.77, "Np": 8.78, "Pu": 8.79,  
"Am": 8.80, "Cm": 8.81, "Bk": 8.82, "Cf": 8.83, "Es": 8.84, "Fm": 8.85, "Md": 8.86,  
"No": 8.87, "Lr": 8.88, "La": 8.89, "Ce": 8.90, "Pr": 8.91, "Nd": 8.92, "Pm": 8.93,  
"Sm": 8.94, "Eu": 8.95, "Gd": 8.96, "Tb": 8.97, "Dy": 8.98, "Ho": 8.99, "Er": 9.00,  
"Tm": 9.01, "Yb": 9.02, "Lu": 9.03, "Hf": 9.04, "Ta": 9.05, "W": 9.06, "Re": 9.07,  
"Os": 9.08, "Ir": 9.09, "Pt": 9.10, "Au": 9.11, "Hg": 9.12, "Tl": 9.13, "Pb": 9.14,  
"Bi": 9.15, "Po": 9.16, "At": 9.17, "Rn": 9.18, "Fr": 9.19, "Ra": 9.20, "Ac": 9.21,  
"Th": 9.22, "Pa": 9.23, "U": 9.24, "Np": 9.25, "Pu": 9.26, "Am": 9.27, "Cm": 9.28,  
"Bk": 9.29, "Cf": 9.30, "Es": 9.31, "Fm": 9.32, "Md": 9.33, "No": 9.34, "Lr": 9.35,  
"La": 9.36, "Ce": 9.37, "Pr": 9.38, "Nd": 9.39, "Pm": 9.40, "Sm": 9.41, "Eu": 9.42,  
"Gd": 9.43, "Tb": 9.44, "Dy": 9.45, "Ho": 9.46, "Er": 9.47, "Tm": 9.48, "Yb": 9.49,  
"Lu": 9.50, "Hf": 9.51, "Ta": 9.52, "W": 9.53, "Re": 9.54, "Os": 9.55, "Ir": 9.56,  
"Pt": 9.57, "Au": 9.58, "Hg": 9.59, "Tl": 9.60, "Pb": 9.61, "Bi": 9.62, "Po": 9.63,  
"At": 9.64, "Rn": 9.65, "Fr": 9.66, "Ra": 9.67, "Ac": 9.68, "Th": 9.69, "Pa": 9.70,  
"U": 9.71, "Np": 9.72, "Pu": 9.73, "Am": 9.74, "Cm": 9.75, "Bk": 9.76, "Cf": 9.77,  
"Es": 9.78, "Fm": 9.79, "Md": 9.80, "No": 9.81, "Lr": 9.82, "La": 9.83, "Ce": 9.84,  
"Pr": 9.85, "Nd": 9.86, "Pm": 9.87, "Sm": 9.88, "Eu": 9.89, "Gd": 9.90, "Tb": 9.91,  
"Dy": 9.92, "Ho": 9.93, "Er": 9.94, "Tm": 9.95, "Yb": 9.96, "Lu": 9.97, "Hf": 9.98,  
"Ta": 9.99, "W": 10.00, "Re": 10.01, "Os": 10.02, "Ir": 10.03, "Pt": 10.04, "Au": 10.05,  
"Hg": 10.06, "Tl": 10.07, "Pb": 10.08, "Bi": 10.09, "Po": 10.10, "At": 10.11, "Rn": 10.12,  
"Fr": 10.13, "Ra": 10.14, "Ac": 10.15, "Th": 10.16, "Pa": 10.17, "U": 10.18, "Np": 10.19,  
"Pu": 10.20, "Am": 10.21, "Cm": 10.22, "Bk": 10.23, "Cf": 10.24, "Es": 10.25, "Fm": 10.26,  
"Md": 10.27, "No": 10.28, "Lr": 10.29, "La": 10.30, "Ce": 10.31, "Pr": 10.32, "Nd": 10.33,  
"Pm": 10.34, "Sm": 10.35, "Eu": 10.36, "Gd": 10.37, "Tb": 10.38, "Dy": 10.39, "Ho": 10.40,  
"Er": 10.41, "Tm": 10.42, "Yb": 10.43, "Lu": 10.44, "Hf": 10.45, "Ta": 10.46, "W": 10.47,  
"Re": 10.48, "Os": 10.49, "Ir": 10.50, "Pt": 10.51, "Au": 10.52, "Hg": 10.53, "Tl": 10.54,  
"Pb": 10.55, "Bi": 10.56, "Po": 10.57, "At": 10.58, "Rn": 10.59, "Fr": 10.60, "Ra": 10.61,  
"Ac": 10.62, "Th": 10.63, "Pa": 10.64, "U": 10.65, "Np": 10.66, "Pu": 10.67, "Am": 10.68,  
"Cm": 10.69, "Bk": 10.70, "Cf": 10.71, "Es": 10.72, "Fm": 10.73, "Md": 10.74, "No": 10.75,  
"Lr": 10.76, "La": 10.77, "Ce": 10.78, "Pr": 10.79, "Nd": 10.80, "Pm": 10.81, "Sm": 10.82,  
"Eu": 10.83, "Gd": 10.84, "Tb": 10.85, "Dy": 10.86, "Ho": 10.87, "Er": 10.88, "Tm": 10.89,  
"Yb": 10.90, "Lu": 10.91, "Hf": 10.92, "Ta": 10.93, "W": 10.94, "Re": 10.95, "Os": 10.96,  
"Ir": 10.97, "Pt": 10.98, "Au": 10.99, "Hg": 11.00, "Tl": 11.01, "Pb": 11.02, "Bi": 11.03,  
"Po": 11.04, "At": 11.05, "Rn": 11.06, "Fr": 11.07, "Ra": 11.08, "Ac": 11.09, "Th": 11.10,  
"Pa": 11.11, "U": 11.12, "Np": 11.13, "Pu": 11.14, "Am": 11.15, "Cm": 11.16, "Bk": 11.17,  
"Cf": 11.18, "Es": 11.19, "Fm": 11.20, "Md": 11.21, "No": 11.22, "Lr": 11.23, "La": 11.24,  
"Ce": 11.25, "Pr": 11.26, "Nd": 11.27, "Pm": 11.28, "Sm": 11.29, "Eu": 11.30, "Gd": 11.31,  
"Tb": 11.32, "Dy": 11.33, "Ho": 11.34, "Er": 11.35, "Tm": 11.36, "Yb": 11.37, "Lu": 11.38,  
"Hf": 11.39, "Ta": 11.40, "W": 11.41, "Re": 11.42, "Os": 11.43, "Ir": 11.44, "Pt": 11.45,  
"Au": 11.46, "Hg": 11.47, "Tl": 11.48, "Pb": 11.49, "Bi": 11.50, "Po": 11.51, "At": 11.52,  
"Rn": 11.53, "Fr": 11.54, "Ra": 11.55, "Ac": 11.56, "Th": 11.57, "Pa": 11.58, "U": 11.59,  
"Np": 11.60, "Pu": 11.61, "Am": 11.62, "Cm": 11.63, "Bk": 11.64, "Cf": 11.65, "Es": 11.66,  
"Fm": 11.67, "Md": 11.68, "No": 11.69, "Lr": 11.70, "La": 11.71, "Ce": 11.72, "Pr": 11.73,  
"Nd": 11.74, "Pm": 11.75, "Sm": 11.76, "Eu": 11.77, "Gd": 11.78, "Tb": 11.79, "Dy": 11.80,  
"Ho": 11.81, "Er": 11.82, "Tm": 11.83, "Yb": 11.84, "Lu": 11.85, "Hf": 11.86, "Ta": 11.87,  
"W": 11.88, "Re": 11.89, "Os": 11.90, "Ir": 11.91, "Pt": 11.92, "Au": 11.93, "Hg": 11.94,  
"Tl": 11.95, "Pb": 11.96, "Bi": 11.97, "Po": 11.98, "At": 11.99, "Rn": 12.00, "Fr": 12.01,  
"Ra": 12.02, "Ac": 12.03, "Th": 12.04, "Pa": 12.05, "U": 12.06, "Np": 12.07, "Pu": 12.08,  
"Am": 12.09, "Cm": 12.10, "Bk": 12.11, "Cf": 12.12, "Es": 12.13, "Fm": 12.14, "Md": 12.15,  
"No": 12.16, "Lr": 12.17, "La": 12.18, "Ce": 12.19, "Pr": 12.20, "Nd": 12.21, "Pm": 12.22,  
"Sm": 12.23, "Eu": 12.24, "Gd": 12.25, "Tb": 12.26, "Dy": 12.27, "Ho": 12.28, "Er": 12.29,  
"Tm": 12.30, "Yb": 12.31, "Lu": 12.32, "Hf": 12.33, "Ta": 12.34, "W": 12.35, "Re": 12.36,  
"Os": 12.37, "Ir": 12.38, "Pt": 12.39, "Au": 12.40, "Hg": 12.41, "Tl": 12.42, "Pb": 12.43,  
"Bi": 12.44, "Po": 12.45, "At": 12.46, "Rn": 12.47, "Fr": 12.48, "Ra": 12.49, "Ac": 12.50,  
"Th": 12.51, "Pa": 12.52, "U": 12.53, "Np": 12.54, "Pu": 12.55, "Am": 12.56, "Cm": 12.57,  
"Bk": 12.58, "Cf": 12.59, "Es": 12.60, "Fm": 12.61, "Md": 12.62, "No": 12.63, "Lr": 12.64,  
"La": 
```

Розрахунок інфрачервоних спектрів в ORCA



Перші кілька частот завжди дорівнюють нулю, оскільки вони відповідають обертовим і поступальним модам. Їх має бути п'ять для лінійних молекул і шість для нелінійних, решта відповідають власне коливальним модам.

VIBRATIONAL FREQUENCIES

Scaling factor for frequencies = 1.000000000 (already applied!)

0:	0.00	cm**1
1:	0.00	cm**1
2:	0.00	cm**1
3:	0.00	cm**1
4:	0.00	cm**1
5:	0.00	cm**1
6:	1750.33	cm**1
7:	4148.51	cm**1
8:	4244.72	cm**1

Розрахунок інфрачервоних спектрів в ORCA



Потім програма виводить нормальні моди коливань:

IR SPECTRUM

Mode	freq	eps	Int	T**2	TX	TY	TZ
	cm**-1	L/(mol*cm)	km/mol	a.u.			
6:	1750.33	0.016362	82.68	0.002917	(-0.033072	-0.042700	-0.000000)
7:	4148.51	0.005311	26.84	0.000400	(0.012232	0.015807	-0.000000)
8:	4244.72	0.014716	74.37	0.001082	(0.026011	-0.020132	-0.000000)

ІЧ-спектр можна побудувати за допомогою утиліти `orca_mapspc`:

```
> orca_mapspc H2O.out IR
```

Розрахунок інфрачервоних спектрів в ORCA



```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Одиницею енергії переходу для ІЧ є см^{-1} :

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

```
bond_thresh = 1.2
```

$$1 \text{ eV} = 8.0655 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$$

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

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

Програма розраховує коефіцієнт молярної екстинкції ϵ в

$\frac{\text{літр}}{\text{моль} \cdot \text{см}} = \frac{1000 \text{ см}^2}{\text{моль}}$ та інтенсивність за формулою:

$$I = \int \epsilon(\nu) d\nu,$$

в одиницях $\frac{1000 \text{ см}^2}{\text{моль}} \cdot \text{см}^{-1} = \frac{0.01 \text{ км}}{\text{моль}}.$

Термохімічні функції

```
import sys, math
```

```
##
```

```
# threshold
```

```
bond
```

```
# c
```

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

```
cov_
```

```
'P': 1.00, 'S': 1.03, 'Cl': 0.77, 'Br': 0.73, 'I': 0.75, 'F': 0.71,
```

```
'Ne': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 1.38, 'S': 1.00, 'Cl': 0.77,
```

```
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 1.38, 'S': 1.00, 'Cl': 0.77,
```

```
'N': 0.55, 'O': 0.46, 'F': 0.69, 'Ne': 0.61, 'Ar': 0.64,
```

```
'Mg': 0.55, 'Al': 0.46, 'Si': 0.69, 'P': 0.61, 'S': 0.64,
```

```
'Se': 0.03, 'X': 0.00)
```

Якщо успішно виконано розрахунок коливальних частот, то ORCA автоматично дає результати розрахунків термодинамічних функцій, таких як внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S та вільна енергія Гіббса G на основі формул статистичної фізики:

1. Внутрішня енергія: $U(T) = E_0 + \sum_i \left(\frac{h\nu_i}{2} + \frac{h\nu_i}{\exp(h\nu_i/kT)-1} \right).$

2. Ентальпія: $H = U + kT.$

3. Ентропія:

$$S(T) = S_0 - R \ln \left(\frac{V}{N} \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}} \right) + R \sum_i \left(\frac{\nu_i}{T} \frac{\exp(-h\nu_i/kT)}{1-\exp(-h\nu_i/kT)} \right).$$

4. Енергія Гіббса: $G(T) = H(T) - TS(T).$

Аналітичні розрахунки градієнтів та Гесіана

```
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
```

```
# "Table of Chemical Bond Energies, Bond Lengths, and Bond Angles" by G. L.
cov_radii = {'H': 0.37, 'He': 0.0, 'Li': 1.28, 'Be': 0.96, 'B': 0.85, 'C': 0.75, 'N': 0.71,
'E': 1.10, 'O': 1.03, 'F': 0.99, 'Ne': 0.0, 'Na': 1.16, 'Mg': 1.03, 'Al': 0.93, 'Si': 1.11, 'P': 1.06, 'S': 1.05,
'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': 0.73, '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}
```

Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. 3rd ed. Wiley, 2017. 661 p. ISBN 1118825993, p. 103, §11.9, p. 370

