

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

# threshold beyond which atoms are considered 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_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, 'Be' : 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}
```

Спектри молекул

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Молекулярні спектри

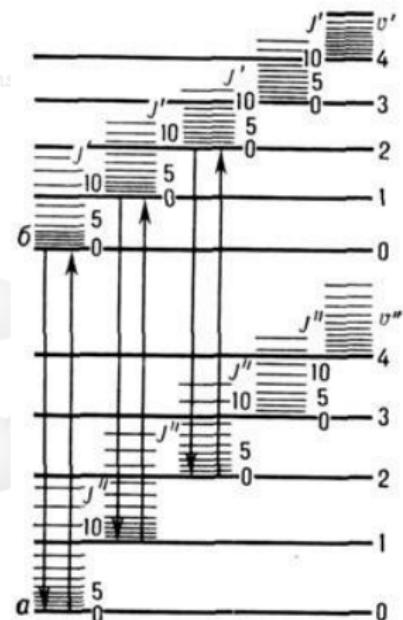
Молекулярні спектри — спектри поглинання, випромінювання або розсіювання, що виникають при квантових переходах молекул з одного енергетичного стану в інший.

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

Спектри визначаються **складом молекули, її структурою, характером хімічного зв'язку і взаємодією із зовнішніми полями** (тобто, з навколошніми її атомами і молекулами).

Найбільш характерними виходять спектри розріджених молекулярних газів, коли відсутнє розширення спектральних ліній тиском: такий спектр складається з вузьких ліній з доплерівською шириною.

На рисунку показана схема рівнів енергії двоатомної молекули: a і b — електронні рівні; v' і v'' — коливальні квантові числа; J' і J'' — обертальні квантові числа.

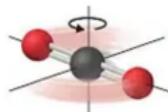
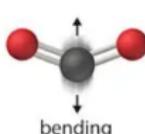


Ядра, атоми, молекули та спектри

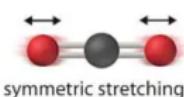
```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which
```



```
bond_thresh = 1.2
```

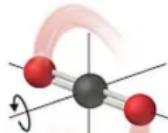


```
# covalent (or ionic)
```

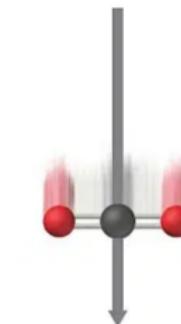
```
# "Inorganic Chemistry"
```

```
cov_rads = { 'H' : 1.0, 'F' : 1.1, 'Cl' : 1.3, 'Br' : 1.5, 'I' : 1.7 }
```

vibrational motion



rotational motion



off

14	0.71,
	0.30,
	1.02,

В молекулах можливі електронні збудження та коливальні, обертовальні і поступальні рухи. Кожен із цих рухів є квантовим.

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

Ядра, атоми, молекули та спектри

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which a
```

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic)
```

```
# "Inorganic Chemist"
```

```
cov_rads = { 'H' : 1.0,
```

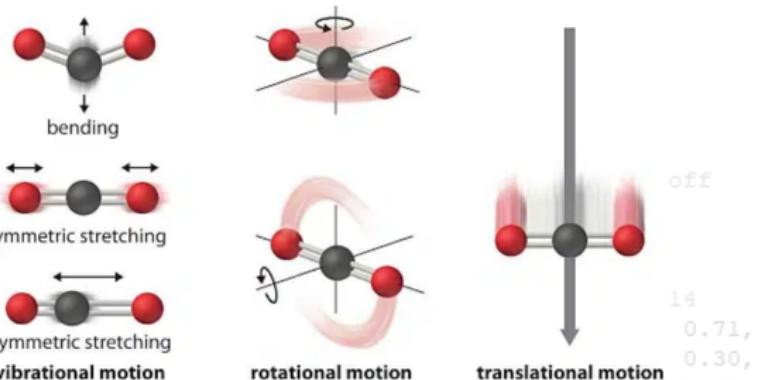
```
'P' : 1.10, 'S' : 0.84,
```

```
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.10,
```

```
'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,
```



```
14  
0.71,  
0.30,  
1.02,  
14  
14  
0.71,  
0.30,  
1.02,
```

В молекулах можливі електронні збудження та коливальні, обертовальні 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:

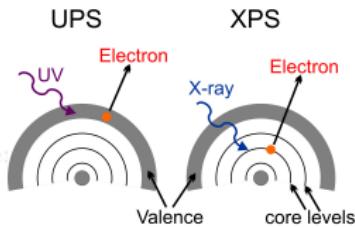
```
import sys, math
```

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

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

Видиме випромінювання:

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms), from Appendix 6, pgs 1013-1014
# "Inorganic Chemistry", N.W. Alcock, 1966, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
```



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

```
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
'Si': 1.17, 'K': 1.03, 'Mg': 0.91}
```

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 високочастотними фотонами або іншими високоенергетичними фотонами, або іншими високоенергетичними частинками, то вона перебуватиме в основному електронному стані.

Інфрачервоне випромінювання

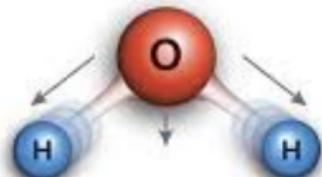
```
import sys, math
## CONSTANTS ##
```

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

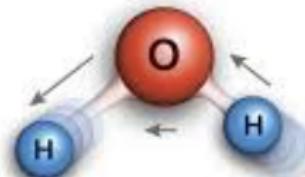
```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

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 .

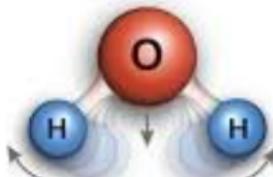
```
"Ne": 0.89, "Ar": 1.00, "Li": 1.02, "Be": 0.27, "B": 0.88, "Na": 1.02,
"Mr": 0.72, "Cl": 1.30, "S": 1.78, "K": 1.38, "Ca": 1.00, "Mg": 0.75,
```

"
"
"


symmetric stretching



asymmetric stretching



bending

Мікрохвильовий діапазон

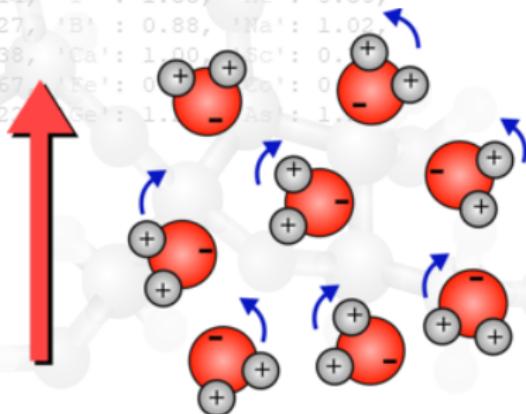
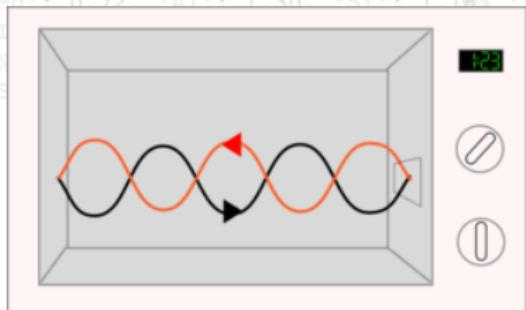
```
import sys, math
```

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

```
## 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.

```
'F': 1.10, 'B': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Ne': 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': 0.67,  
'In': 0.67, 'Fe': 1.22, 'As': 1.00, 'Ga': 1.23, 'Ge': 1.10, 'P': 0.75,
```



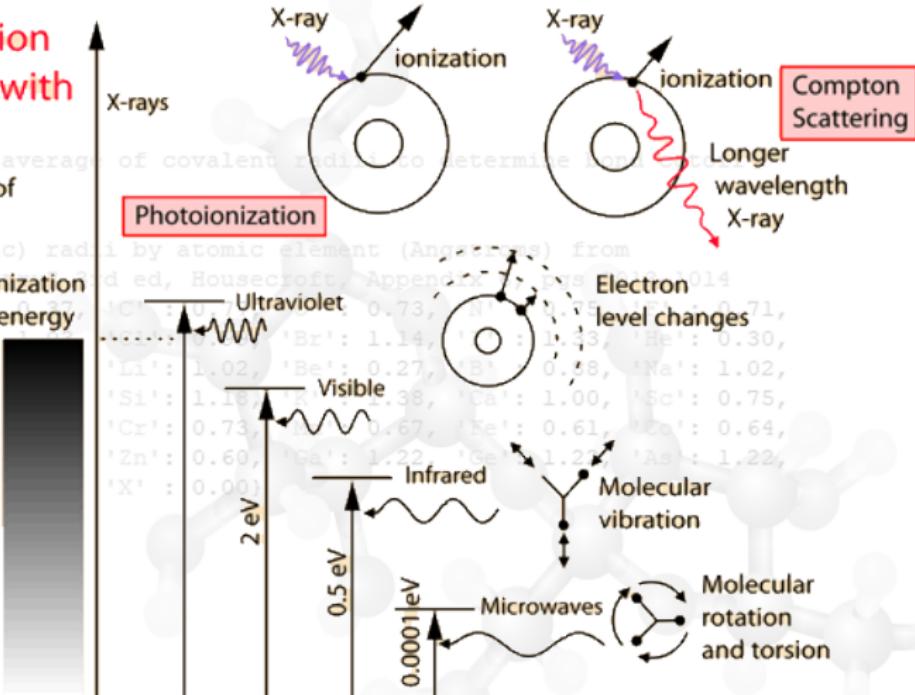
Шкала електромагнітних хвиль

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.



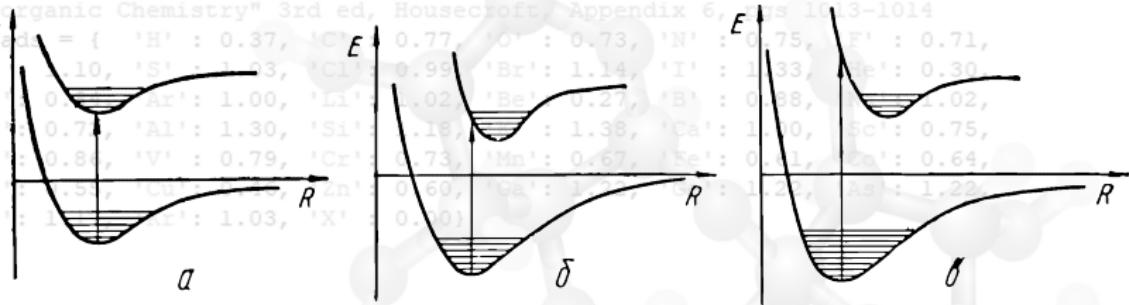
Спектроскопія

```
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.

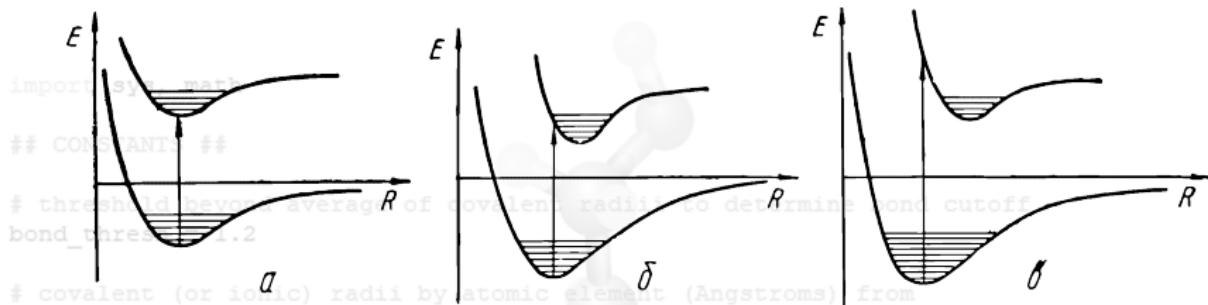
Ультрафіолетові та видимі спектри молекул

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.

'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)

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 ##

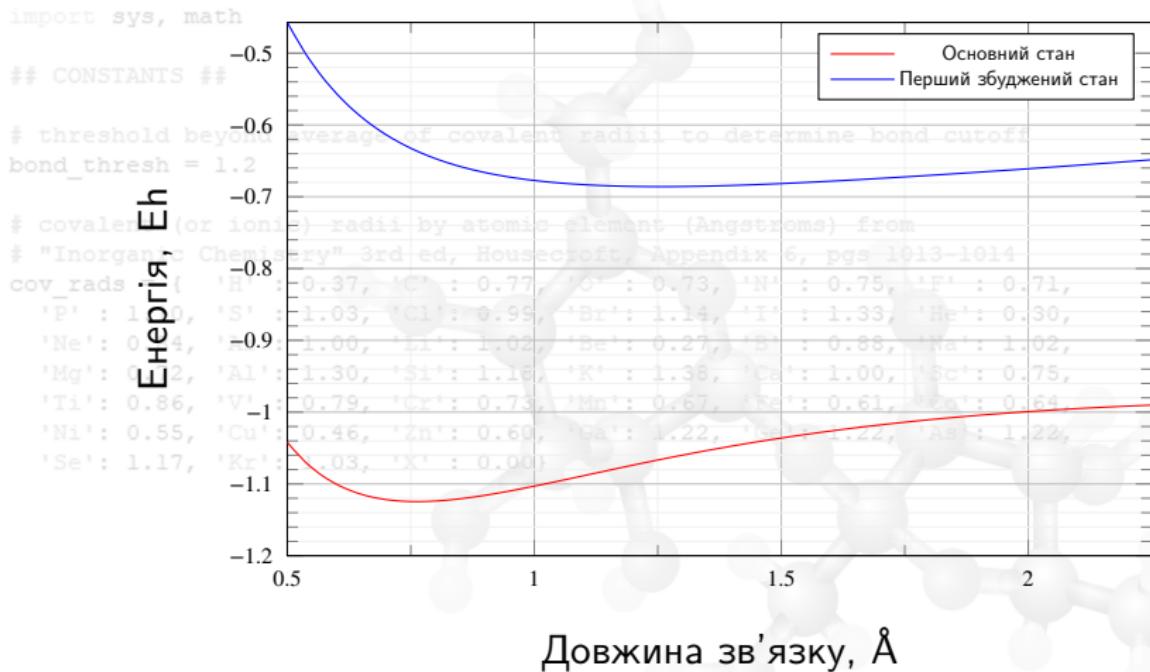
# %casscf beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thr Nel 2 1.2
      Norb 2
# covalent (ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
# iroot 1
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, '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,
             '%geom scan' 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
             'Ti' : B 0.61 = 0.5, 2725, 50' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
             'Ni' : end, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
             'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}

* 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



Розрахунок інфрачервоних спектрів в ORCA



```
import sys, math
```

Щоб знайти 1Ч-спектри молекули, треба додати наступні рядки:

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

```
! Opt
# cov: ionization radii by atomic element (Angstroms) from
# "Handbook of Chemistry", 8th ed., Houkens, pgs 1013-1014
# ! AnFreq # or NumFreq
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' : 1.11, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.72, 'Ar' : 1.30, 'Kr' : 1.33, 'Xe' : 1.00, 'Rb' : 0.75,
    'Sr' : 0.72, 'Ba' : 0.69, 'Ca' : 1.22, 'Mg' : 1.22, 'Be' : 1.22,
    'Li' : 0.55, 'Cs' : 0.46, 'Rn' : 0.69, 'Fr' : 1.22, 'Ra' : 1.22,
    'Hg' : 0.61, 'Tl' : 0.61, 'Cs' : 0.64, 'Fr' : 0.64}
! RHF Opt AnFreq def2-SVP 0.00
```

* int 0 1							
0	0	0	0	0.00000	0.00000	0.00000	
H	1	0	0	0.99025	0.00000	0.00000	
H	1	2	0	0.99025	104.51004	0.00000	
*							

Розрахунок інфрачервоних спектрів в ORCA



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

```

# compute vibrational frequencies by atomic masses (Angstroms) from
# Rouse, J. Chem. Educ., 1964, 41, 1013-1014
cov
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:

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

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

Розрахунок інфрачервоних спектрів в ORCA



```
import sys, math
```

Одницею 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 екстинції ϵ в

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

$$\epsilon = \frac{I}{\int \epsilon(v) dv},$$

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

Парниковий ефект

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Атмосфера, що складається переважно з гомоядерних двоатомних молекул, як-от N_2 і O_2 , майже не поглинає інфрачервоне випромінювання, оскільки їхні коливальні переходи $\text{IЧ-неактивні}.$ ²

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

Сонячне світло у видимому та близькому ІЧ-діапазоні нагріває поверхню Землі, яка, своєю чергою, випромінює тепло у вигляді інфрачервоного випромінювання. Деякі атмосферні гази (наприклад, CO_2 , CH_4 , H_2O) поглинають цю енергію і повертають частину тепла назад до Землі, подібно до того, як скло в парнику утримує тепло

```
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.19, 'K': 1.35, 'Ca': 1.60, 'Fe': 0.75,
```

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

Середня температура на поверхні Землі визначається балансом між вхідним високочастотним (УФ і видимим) та вихідним низькочастотним (ІЧ) випромінюванням. Збільшення концентрацій парникових газів — призводить до зменшення тепловтрат.

Чому вода блакитна?

Коливальні переходи у молекулах води (H_2O) частково відповідають за синій колір води. Моря, річки та озера часто здаються блакитними не лише через те, що синє світло неба відбивається від поверхні, — біле світло, проходячи крізь товщу чистої води, також набуває блакитного відтінку.

`bond_thresh = 1.2`

Це зумовлено сильним поглинанням водою інфрачервоного випромінювання, де розташовані фундаментальні коливальні переходи $n = 0 \rightarrow 1$ з частотою близько 3700 см^{-1} . Висока густина води й довжина пробігу світла в ній посилюють цей ефект.

`beta : 1.10, alpha : 1.03, epsilon : 1.00, r0 : 1.13, sigma : 0.30,`

Цікаво, що завдяки великій дипольній похідній та значній ангармонічності потенціалу молекули води навіть вищі обертонові переходи, зокрема $n = 0 \rightarrow 4$, можуть помітно поглинати світло в діапазоні 600–800 нм. Це область червоного кінця видимого спектра, тому такі переходи частково відснюють червоне світло. У результаті синє світло з коротшою довжиною хвилі проходить крізь воду майже без втрат.

Цей ефект, хоч і слабкий через низьку інтенсивність обертонових переходів, є унікальним прикладом того, як саме коливальні (а не електронні) переходи можуть визначати сприйманий колір речовини.

Термохімічні функції

```
import sys, math
```

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:

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

$$2. \text{ Ентальпія: } H = U + kT.$$

$$3. \text{ Ентропія:}$$

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

$$4. \text{ Енергія Гіббса: } G(T) = H(T) - TS(T).$$

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
# Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. 3rd ed. Wiley,
# 2017. 661 p. ISBN 1118825993, p. 103, §11.9, p. 370
cov_radii = {'H': 0.07, 'He': 0.07, 'Li': 0.07, 'Be': 0.07, 'B': 0.07, 'N': 0.075, 'O': 0.075, 'F': 0.075, 'Ne': 0.08, 'Ar': 0.1, 'Mg': 0.1, 'Al': 0.13, 'Si': 0.13, 'K': 0.138, 'Ca': 0.14, 'Sc': 0.14, 'Ti': 0.146, 'V': 0.15, 'Cr': 0.15, 'Mn': 0.155, 'Fe': 0.16, 'Co': 0.16, 'Ni': 0.165, 'Cu': 0.17, 'Zn': 0.17, 'Ga': 0.175, 'Ge': 0.175, 'As': 0.175, 'Se': 0.175, 'Kr': 0.18, 'X': 0.18}
```

