

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average bond length is considered 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' : 1.28, '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

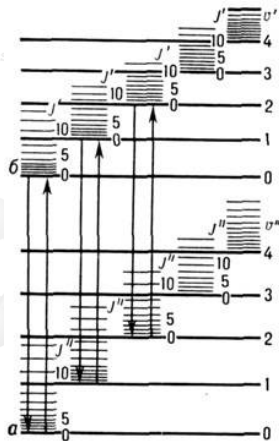
Молекулярні спектри — спектри поглинання, випромінювання або розсіювання, що виникають при квантових переходах молекул з одного енергетичного стану в інший.

```
# 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 навколишніми 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: а і б — електронні рівні; v' і v'' — коливальні квантові числа; J' і J'' — обертальні квантові числа.



Ядра, атоми, молекули та спектри

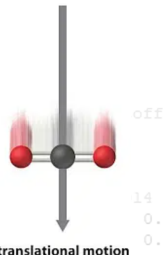
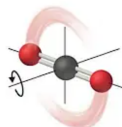
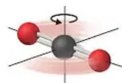
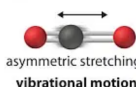
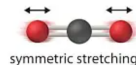
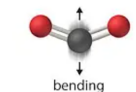
```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

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

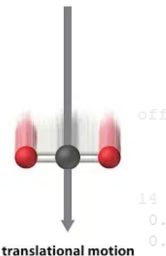
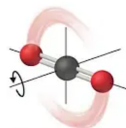
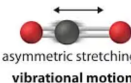
```
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'He' : 0.31, 'Li' : 0.35, 'Be' : 0.35, 'B' : 0.37, 'C' : 0.77,  
'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.72, 'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,  
'Ni' : 0.58, 'Cu' : 0.57, '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, 'Xe' : 0.41, 'Ba' : 0.40,  
'La' : 0.39, 'Ce' : 0.38, 'Pr' : 0.37, 'Nd' : 0.36, 'Pm' : 0.35, 'Sm' : 0.34,  
'Eu' : 0.33, 'Gd' : 0.32, 'Tb' : 0.31, 'Dy' : 0.30, 'Ho' : 0.29, 'Er' : 0.28,  
'Tm' : 0.27, 'Yb' : 0.26, 'Lu' : 0.25, 'Hf' : 0.24, 'Ta' : 0.23, 'W' : 0.22,  
'Re' : 0.21, 'Os' : 0.20, 'Ir' : 0.19, 'Pt' : 0.18, 'Au' : 0.17, 'Hg' : 0.16,  
'Tl' : 0.15, 'Pb' : 0.14, 'Bi' : 0.13, 'Po' : 0.12, 'At' : 0.11, 'Rn' : 0.10,  
'Fr' : 0.09, 'Ra' : 0.08, 'Ac' : 0.07, 'Th' : 0.06, 'Pa' : 0.05, 'U' : 0.04,  
'Np' : 0.03, 'Pu' : 0.02, 'Am' : 0.01, 'Cm' : 0.00, 'Bk' : 0.00, 'Cf' : 0.00,  
'Es' : 0.00, 'Fm' : 0.00, 'Md' : 0.00, 'No' : 0.00, 'Lr' : 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.

`cov_rads = { 'H' : 0.71, 'F' : 1.10, 'S' : 0.30, 'Ne' : 0.84, 'Ar' : 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 }`



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

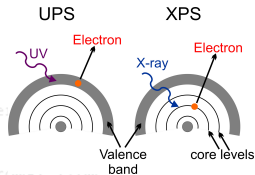
Ультрафіолетове та видиме випромінювання

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

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

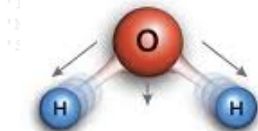
```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

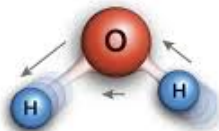
```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

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 .

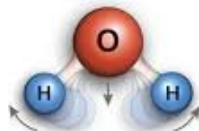
```
# cov radii = (H: 0.37, C: 0.77, N: 0.75, O: 0.73, F: 0.71, Ne: 0.84, Ar: 1.00, Li: 1.02, Be: 0.27, B: 0.88, Na: 1.02, Mg: 0.72, Al: 1.30, Si: 1.11, K: 1.38, Ca: 1.00, Sc: 0.75)
```



symmetric stretching



asymmetric stretching



bending

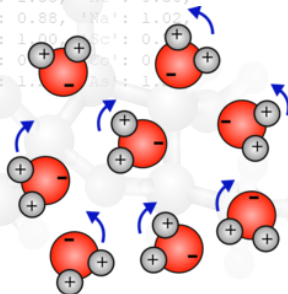
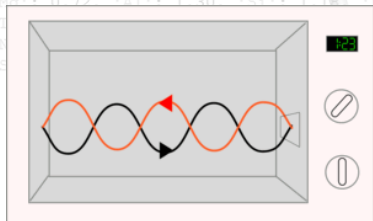
Мікрохвильовий діапазон

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

```
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.



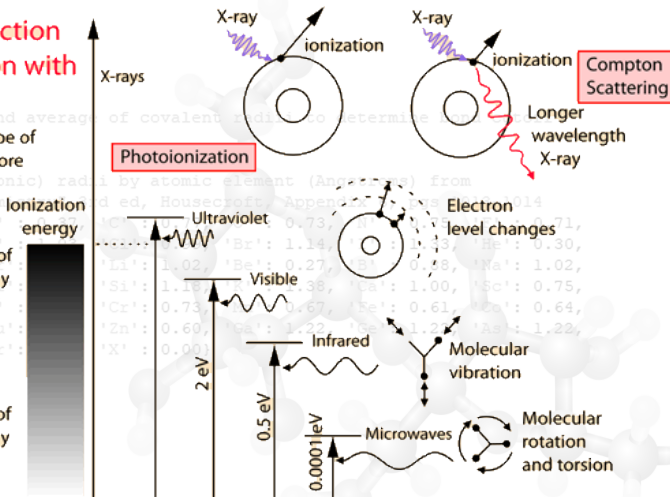
Шкала електромагнітних хвиль

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.



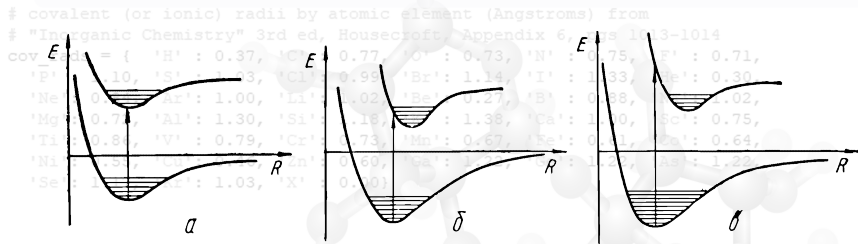
Спектроскопія

```
import sys, math
```

Тип спектроскопії	Переходи в молекулах.
Інфрачервона (ІЧ) та раманівська	Коливальні та оберतालні 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.

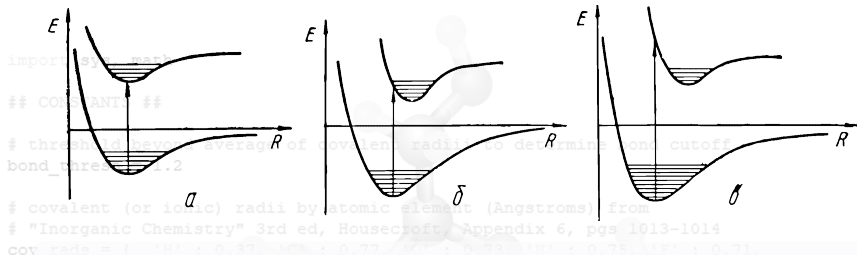
Ультрафіолетові та видимі спектри молекул

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
# the 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' : 0.61, 'V' : 0.5, '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}

* 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
```

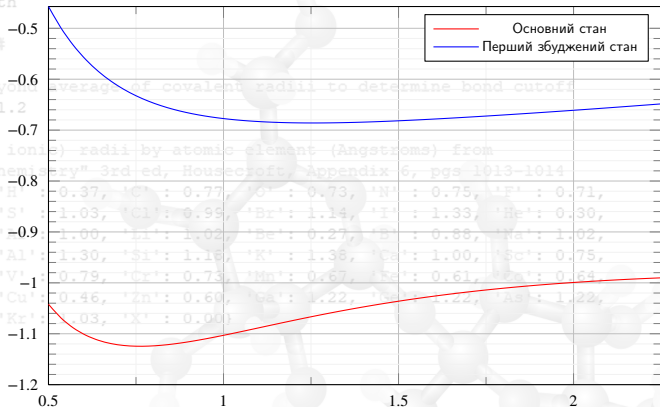
```
bond_thresh = 1.2
```

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

```
! Opt
# cov_rads (for ionic radii by atomic element (Angstroms) from
# "CRC Handbook of Chemistry and Physics", ed. Houschaff, 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, 'Ba' : 0.30,
             'Ca' : 0.72, 'Fe' : 1.30, 'K' : 1.38, 'Li' : 1.00, 'Na' : 0.75,
             'Ni' : 0.62, 'Se' : 0.61, 'Zn' : 0.64,
             'Al' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ag' : 1.22, 'Ga' : 1.22, 'As' : 1.22,
```

```
'S' ! RHF Opt AnFreq def2-SVP 0.00)
```

```
* int 0 1
```

O	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 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

```
import sys, math
```

Потім програма виводить нормальні моди коливань:

```
# -----
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond IR SPECTRUM
# -----
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Table of Atomic Weights and Oxidation States" (CRC Press, 1993)
cov_radii = {'H': 0.37, 'C': 0.76, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'Si': 1.11, 'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Ba': 1.35, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Xe': 1.40}
```

Mode	freq cm** ⁻¹	eps L/(mol*cm)	Int km/mol	T**2 a.u.	TX	TY	TZ
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:

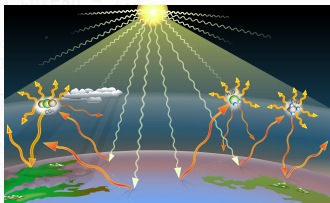
$$I = \int \epsilon(\nu) d\nu,$$

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

Парниковий ефект

```
import sys, math
```

```
## Атмосфера, що складається переважно з гомоядерних двоатомних молекул, як-от N2 і O2, майже не поглинає інфрачервоне випромінювання, оскільки їхні коливальні переходи ІЧ-неактивні.
```



Сонячне світло у видимому та ближньому 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

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 блакитний колір води. Моря, річки та озера часто здаються блакитними не лише через те, що блакитне



світло неба відбивається від поверхні, — біле світло, проходячи крізь товщу чистої води, також набуває блакитного відтінку.

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.

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 $600\text{--}800 \text{ нм}$. Це область червоного кінця видимого спектра, тому такі переходи частково відсіюють 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
```

```
##
```

```
# 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,
```

```
'Ti': 0.55, 'Ca': 0.46, 'Zn': 0.69, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

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

Jensen

```
'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' : 0.73, '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}
```