

# Cálculo de frecuencias y orbitales de energía en ORCA para $C_6H_6$

Raul Eduardo Santoy Flores

**Universidad Autónoma de Nuevo León**  
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

20 de mayo de 2022

# Contenido

## ① Introducción a ORCA

- Instalando ORCA en Linux
- Instalando Gabedit en Linux
- Cálculos sobre moléculas

## ② Benceno $C_6H_6$

- Optimización geométrica
- Cálculos de frecuencias del espectro IR

## ③ Orbitales electrónicos

- Post-procesing
- Benceno  $C_6H_6$
- Fullereno  $C_{60}$

## ④ Resultados

## ⑤ Referencias

# Contenido

## ① Introducción a ORCA

- Instalando ORCA en Linux
- Instalando Gabedit en Linux
- Cálculos sobre moléculas

## ② Benceno $C_6H_6$

- Optimización geométrica
- Cálculos de frecuencias del espectro IR

## ③ Orbitales electrónicos

- Post-procesing
- Benceno  $C_6H_6$
- Fullereno  $C_{60}$

## ④ Resultados

## ⑤ Referencias

# Introducción a ORCA

ORCA es un paquete de software multi-propósito de química cuántica. Está compuesto por una extensa variedad de métodos, que van desde los métodos semi-empíricos hasta los métodos de teoría del funcional de la densidad (DFT) a los métodos basados en la función de onda co-relacionada de una y varias referencias

ORCA ha evolucionado dentro de un eficiente y versátil propósito general de paquetes de química cuántica con énfasis en técnicas de funciones de onda, métodos de multi-referencia, espectroscopia y transiciones de metales de open-shell

# Instalando ORCA en LINUX

Para instalar ORCA en una distribución linux, tenemos que acceder primero a ORCA Forum, seguir los pasos para registrarse y poder acceder a la sección de [Downloads](#) y en la carpeta llamada ORCA 5.0.1 descargamos todo el conjunto de programas divididos en 4 partes llamados

```
ORCA 5.0.1, Linux, x86-64 .tar.xz
```

Los guardamos en una carpeta que nombraremos orca en el directorio \home En este directorio donde estan estos archivos, abrimos una terminal y los extraemos (.tar.xz)

```
tar -xvf orca_5_0_1_linux_x86-64_openmpi411_part1.tar.xz
```

Despues, los archivos (tar.xz) los quietamos de esa carpeta. En la terminal y aun en el mismo directorio \home\orca escribimos las siguientes tres lineas de comando

```
1 $ echo 'export PATH="$HOME/orca:$PATH"'>> ~/.profile
2 $ echo 'export LD_LIBRARY_PATH="$HOME/orca:$LD_LIBRARY_PATH"'>> ~/.profile
3 $ source ~/.profile
4 $ export PATH=$HOME/orca:$PATH
5 $ source ~/.bashrc
```

Declaramos un alias para ejecutar rápido orca desde la terminal, para esto ejecutemos el siguiente comando para editar el archivo `.bashrc`

```
$ nano ~/.bashrc
```

Añade al final de este archivo, la siguiente línea

```
alias orca="/home/raul/orca/orca"
```

Ahora, guarda el archivo con CTRL+S, y presiona CTRL+X para regresar a la terminal. inserta por ultimo este comando en la terminal.

```
$ source ~/.bashrc
```

Ahora ya puedes ejecutar las paqueterías de ORCA, esto amerita un ejemplo ilustrativo.

## Instalando Gabedit

Gabedit es una interfaz grafica de paqueterías de química computacional como deMon2k, Gamess-US, Gaussian, Molcas, Molpro, MPQC, MOPAC, ORCA, PCGamess y Q-Chem

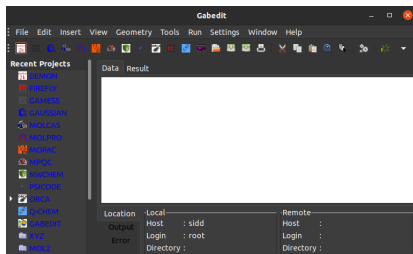
Para instalar, abrimos una nueva terminal y ejecutamos las siguientes líneas de comandos

```
$ sudo apt-get update -y  
$ sudo apt-get install -y gabedit
```

Para abrir Gabedit desde la terminal, escribimos

```
$ sudo gabedit
```

Obteniendo una interfaz así



## Primer input a ORCA

ORCA declara sus banderas que modulan los métodos ó parámetros internos, orca identifica eso renglones con el signo ! al principio de este. Veamos un input preliminar para explicar cada uno de los comandos

```
! B3LYP def2-SVP Opt
# My first ORCA calculation
* xyz 0 1
O          0.000000      0.000000      0.000000
H          0.000000      0.759337      0.596043
H          0.000000     -0.759337      0.596043
*
```

Listing 1: Input preliminar optimización geométrica H<sub>2</sub>O

El parámetro **B3LYP** es un tipo de funcional híbrido, aplicando resultados de métodos basados en DFT y Hartree-Fock, intentando recuperar la correlación de electrones.

El parámetro **DEF2-SVP** son los conjuntos bases de los funcionales de la densidad electrónica, los cuáles se encargan también del error del conjunto base.

El parámetro **Opt** indica que queremos utilizar los métodos de optimización geométrica. Donde los parámetros 0 y 1, en la tercera línea, son **xyz** que determina el formato de posiciones, el segundo es la carga eléctrica del sistema y el ultimo parámetro es la multiplicidad del espín ( $2S + 1$ ), que en este caso es **carga**= 0 y **multiplicidad**= 1



**Justificación.** La configuración de electrones de valencia del oxígeno  $1s^2 2s^2 2p^4$  tiene dos vacancias en su ultimo orbital y el hidrógeno  $1s^1$  tiene uno por cada átomo, entonces como cada nivel de energía se puede ocupar solo por dos electrones de spin contrario ( $1/2, -1/2$ ), así la suma de cargas es nula y entonces, la multiplicidad es 1 puesto que el spin total es  $S = 0$ . Este análisis, solo se pretenden como un configuración inicial, en general los valores de la carga es un numero entero y puede ser negativo o positivo.

**Nota.** En el apartado de posiciones declarado con la apertura \*, se pueden cargar mediante un archivo .xyz y ahora empleamos este comando xyzfile

```
! B3LYP def2-SVP Opt
* xyzfile 0 1 H20.xyz
```

Guardamos este archivo con un nombre y extensión .inp (por ej. H20.inp). Para ver los resultados, asignamos todo la salida en un archivo .out

```
$ orca H20.inp > H20.out
```

Se puede asignar como un proceso en segundo plano con un par de &

```
$ orca H2O.inp >& H2O.out &
```

Para visualizar como se esta generando el input, escribimos

```
$ tail -f H2O.out
```

Al final del archivo debe de leerse la siguiente linea, para asegurarse de que no aparezca un error.

```
TOTAL RUN TIME: 0 days 0 hours 0 minutes 12 seconds 123 msec
```

A lo largo de todo el archivo, se pueden inspeccionar mucha información resultante de todos los métodos y cálculos que se hicieron. En la siguiente sección lo estudiaremos con más a detalle.

# Contenido

## ① Introducción a ORCA

- Instalando ORCA en Linux
- Instalando Gabedit en Linux
- Cálculos sobre moléculas

## ② Benceno $C_6H_6$

- Optimización geométrica
- Cálculos de frecuencias del espectro IR

## ③ Orbitales electrónicos

- Post-procesing
- Benceno  $C_6H_6$
- Fullereno  $C_{60}$

## ④ Resultados

## ⑤ Referencias

## Benceno $C_6H_6$

El benceno  $C_6H_6$  es una molécula formada por seis átomos de C y 6 de H, los hidrógenos tienen un enlace simple con los carbonos, y los carbonos tienen un enlace simple entre sí.

Se utilizo orca para hacer la simulación estructural y para aprender a hacer cálculos de espectroscopia infrarroja (Ir) y espectroscopia Ramman. Se obtuvo un archivo .xyz con las posiciones de los átomos del benceno a partir de un código en POV-Ray.

```
#declare a = 1.42;
#declare n = 6;

#declare r = a*sin((90*n-180)/n)/sin(360/n);

//#declare r = 2.2976;
#declare i = 1;
#declare P1=<r,0,0>;

//***** SE GENERA EL POLIGONO *****
#while ( i < n+1)
  #declare angulo=i*360/n;
  #declare Pr=vaxis.rotate(<r,0,0>,<0,0,1>, angulo );
  sphere{Pr, 0.5 texture{pigment{color Red}}}
  #declare i = i + 1;
#end

//***** SE GENERA EL POLIGONO *****
#declare i=1;
#declare r2 = r+1.08;
#declare P2 = <r2,0,0>;
#while ( i < n+1)
  #declare angulo=i*360/n;
  #declare Pr=vaxis.rotate(<r2,0,0>,<0,0,1>, angulo );
  sphere{Pr, 0.2 texture{pigment{color Cyan}}}
  #declare i = i + 1;
#end
```

## Calculo de optimización geométrica

Haremos una optimización para el benceno  $C_6H_6$ , el archivo de posiciones se lee en formato .xyz.

```
1 12
2 #
3 C 0.71000 1.22976 0.00000
4 C -0.71000 1.22976 0.00000
5 C -1.42000 0.00000 0.00000
6 C -0.71000 -1.22976 0.00000
7 C 0.71000 -1.22976 0.00000
8 C 1.42000 -0.00000 0.00000
9 H 1.25000 2.16506 0.00000
10 H -1.25000 2.16506 0.00000
11 H -2.50000 0.00000 0.00000
12 H -1.25000 -2.16506 0.00000
13 H 1.25000 -2.16506 0.00000
14 H 2.50000 -0.00000 0.00000
```

El input a orca es el siguiente

```
! RKS PBE def2-SVP OPT
* xyzfile 0 1 benceno.xyz
```

Donde **RKS** es una función de onda tipo Kohn-Sham

```
$$ orca benceno.inp >& benceno.out &
$ tail -f benceno.out
```

Observemos la molécula en Avogadro y midamos las distancias

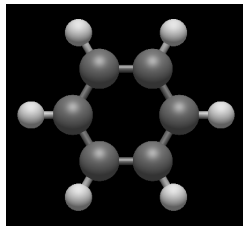


Figura:  $C_6H_6$

Con distancias entre todos los carbonos de  $1,42 \text{ \AA}$  y entre los hidrógenos de  $1,080 \text{ \AA}$

Observamos el archivo de salida xyz con avogadro, este contiene las posiciones optimizadas

```

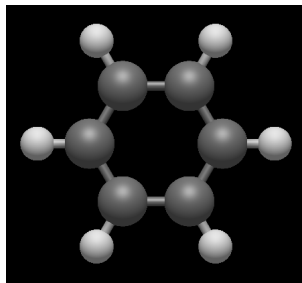
1 12
2 Coordinates from ORCA-job benzeno
3  C    0.70237650893848      1.21650953494390      -0.00000000289941
4  C   -0.70237650925512      1.21650953717475      -0.00000000312382
5  C   -1.40479921115419     -0.00000000186978      -0.00000000008385
6  C   -0.70237651150121     -1.21650954265283      -0.00000000355331
7  C    0.70237650906533     -1.21650953770367      -0.00000000393155
8  C    1.40479921091534      0.00000000116239      -0.00000000123369
9  H    1.25292074409200      2.17013616751264       0.00000000044134
10 H   -1.25292073674051      2.17013618023623       0.00000000154103
11 H   -2.50592594134138       0.0000000073766        0.00000000368369
12 H   -1.25292074207621     -2.17013617824704       0.00000000283094
13 H    1.25292073819850     -2.17013617512127      -0.00000000002967
14 H    2.50592594085899       0.00000001382703       0.00000000635830

```

Listing 2: benzeno.xyzb

Obtenemos un

	entrada (Å)	optimizada (Å)	$\Delta d$ Å
C-C	1,420	1,405	-0,015
C-H	1,080	1,101	0,021



## Espectro IR

Los cálculos de frecuencias se hacen con una molécula ya optimizada, y se implementa **NumFreq** que calcula los frecuencias en los eigen-estados de las funciones de onda y **TightSCF** modula el error admisible, lo cuál lo define en  $1 \times 10^{-8}$  []

```
1 ! PBE def2-SVP
2 ! TightSCF
3 ! NumFreq
4 * xyzfile 0 1 benceno.xyz
```

Listing 3: bencenoNumFreq.inp

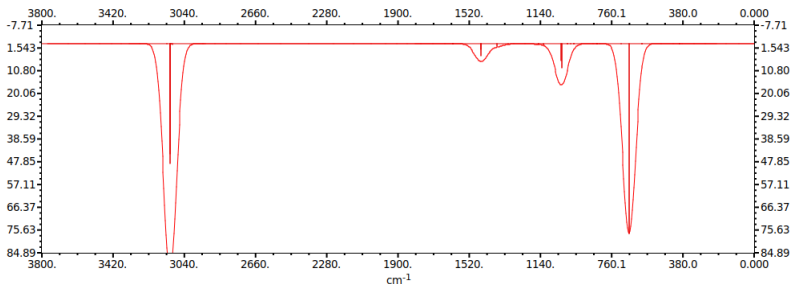


Figura: Espectro infrarrojo de 3800 cm<sup>-1</sup> a 0 cm<sup>-1</sup> de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

# Espectro IR ORCA comparado con datos del NIST

NIST (National Institute of Standards and Technology) es un laboratorio de ciencias físicas y no está regulada por el departamento de comercio del gobierno de U.S. Se dedican a las ciencias y tecnologías a la nano escala, investigación de neutrones, medidas de materiales, y medidas físicas.

La imagen del espectro IR la encontré aquí

<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71432&Mask=80#IR-Spec>

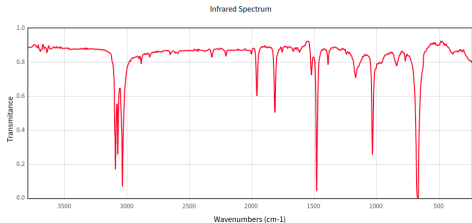


Figura: Benzene, NIST

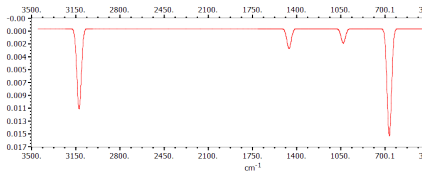


Figura: Espectro infrarrojo de  $3800\text{ cm}^{-1}$  a  $0\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{C}_6\text{H}_6$



## Calculo Raman

Como le calculo anterior, ahora introducimos un nuevo bloque de propiedades del campo eléctrico de la molécula.

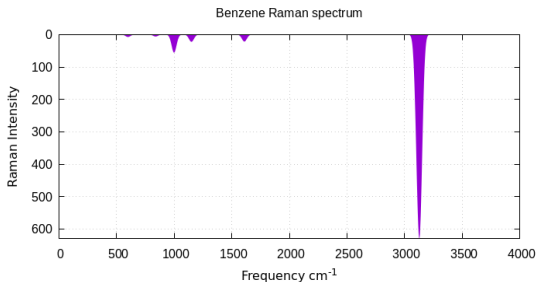
```
1 ! RKS PBE def2-SVP
2 ! NumFreq
3 %ELPROP
4   Polar 1
5 end
6 * xyzfile 0 1 benzeno.xyz
```

**Listing 4:** Input (benzRaman.inp) a calculo del espectro Raman

Escribimos en la terminal, sobre el directorio donde esta guardado este archivo

```
$ orca_mapspc benzRaman.out raman
```

Esto es para obtener un archivo de salida (.out.raman.dat) que se puede graficar en gnuplot.



**Figura:** Espectro Raman obtenido en en ORCA y graficado en GNUPLOT

En la siguiente tabla, se muestra los picos de intensidad obtenidos por ORCA contrastados con los que se muestran en la base de datos de NIST, esta base de datos también nos proporcionan el estado de fase de la molécula y su tipo de enlace.

ORCA IR		NIST IR		ORCA Raman		NIST Raman	
Freq [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Int [km/mol]	Freq [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Tipo enlace	Freq [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Actividad	Freq [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Estado de fase
668.39	78.83	673	Fuerte	599.9	3.61	605.6	liq. p
1032.74	6.50	1038	Fuerte	839.04	2.94	848.9	liq. dp
1033.71	4.24			999.46	55.78	991	liq. p
1462.71	6.56	1486	Fuerte	1150.76	11.08	1178	liq. dp
1462.97	8.06			1609.41	10.73	1606.4	liq. dp
3126.53	29.02	----	----	3113.03	150	3046.8	liq. dp
3127.15	30.24			3135.98	150.00	3061.9	liq p

El link a la tabla de datos del espectro IR y Raman esta reportada aquí

# Contenido

## ① Introducción a ORCA

- Instalando ORCA en Linux
- Instalando Gabedit en Linux
- Cálculos sobre moléculas

## ② Benceno $C_6H_6$

- Optimización geométrica
- Cálculos de frecuencias del espectro IR

## ③ Orbitales electrónicos

- Post-procesing
- Benceno  $C_6H_6$
- Fullereno  $C_{60}$

## ④ Resultados

## ⑤ Referencias

# Orbitales Moleculares en ORCA

Los cálculos rutinarios de orca, como los scf, los de optimización suelen incluir en sus archivos de salida los orbitales moleculares, es decir, las nubes de probabilidades de los eigen estados de los electrones.

Para reproducir los orbitales, basta con agregar ! Largeprint para que avogadro pueda leer los orbitales desde el archivo .out. Los orbitales que se obtienen, son los próximos al Homo-Lumo.

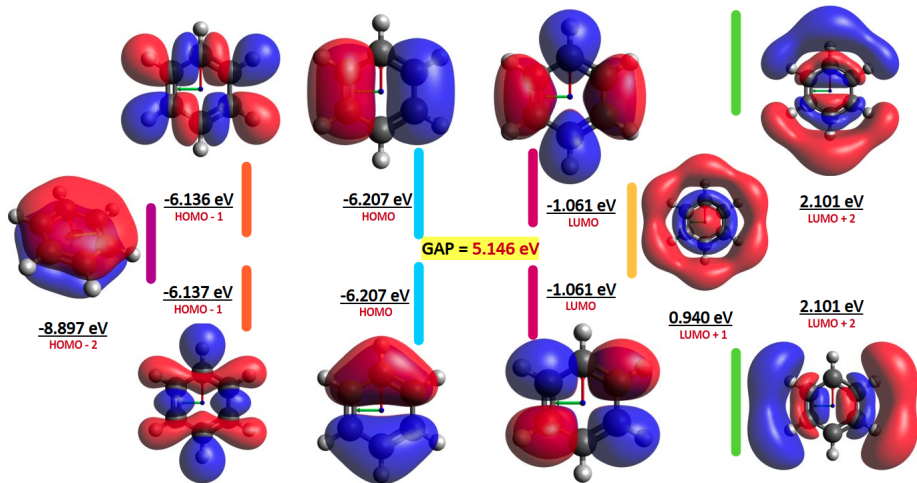
Se observa un salto de energía de 5,146 eV. Podemos comparar el tiempo que se tardo y los orbitales obtenidos comparados contra otro compute en conjunto llamado Gaussian Orca se tardo 22 seg con 350 mec y Gaussian se tardo

LUMO+4	2.101		
LUMO+3	2.101		
LUMO+2	0.940		
LUMO+1	-1.061		
LUMO	-1.061		
HOMO	-6.207		
HOMO-1	-6.207		
HOMO-2	-8.136		
HOMO-3	-8.137		
HOMO-4	-8.897		

Figura: Tabla de niveles en los orbitales moleculares obtenida en avogadro

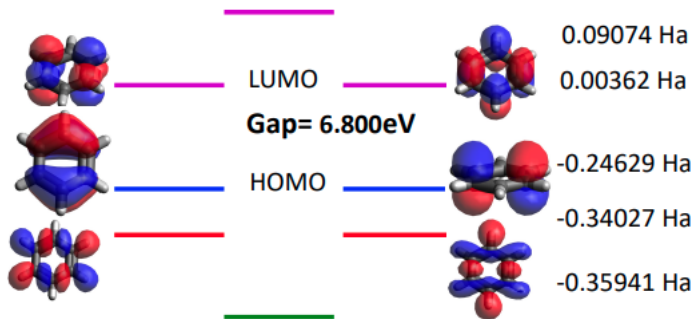
# Orbitales Moleculares del $C_6H_6$ en ORCA

Se observo un salto de energía del Homo al Lumo de 5.146 eV. El estado Homo, Homo-1, Lumo, Lumo+2, son estados de energía doblemente degenerados. También se observa similitudes en los orbitales en Homo-Lumo



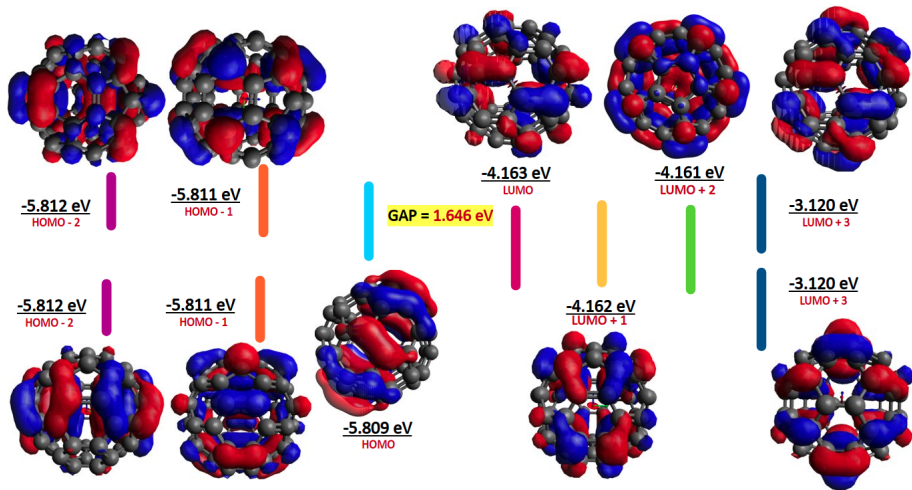
## Orbitales Moleculares en $C_6H_6$ en Gaussian

En cambio, las energías y el tiempo de calculo, son detalles que en Gaussian resulta distinto a Orca, sin embargo, los orbitales suelen ser parecidos en sus formas



## Orbitales Moleculares del $C_{60}$ en ORCA

Para generarlos, optimizamos su geometría molecular, para ello generamos coordenadas iniciales de cada átomo, y la carga y su multiplicidad es 0 y 1 respectivamente. En ese calculo de optimización, agregamos ! Largeprint, con esto podemos cargar el archivo de salida (.out) a Avogadro y nos mostrara automáticamente una tabla de orbitales, busca los cercanos al Homo-Lumo.



# Contenido

## ① Introducción a ORCA

- Instalando ORCA en Linux
- Instalando Gabedit en Linux
- Cálculos sobre moléculas

## ② Benceno $C_6H_6$

- Optimización geométrica
- Cálculos de frecuencias del espectro IR

## ③ Orbitales electrónicos

- Post-procesing
- Benceno  $C_6H_6$
- Fullereno  $C_{60}$

## ④ Resultados

## ⑤ Referencias



## Resultados

Se puede resumir los resultados en la siguiente tabla, además se muestra una comparativa con resultados reportados previamente por Flores, F. [1], A. Mateo-Alonso [2] y Zhang, X [3] estos dos ultimos, presentan una diferencia en lo reportado del ancho de banda del  $C_{60}$

	Benceno			$C_{60}$		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)
ORCA	-6.207	-1.061	5.146	-5.809	-4.163	1.646
Gaussian 09	-6.701	0.098	6.8	-5.87	-4.18	1.79
Referencia [1, 2, 3]	-6.1	-0.7	5.4	-5.71	-3.92	1.63[2]/1.79[3]

Nótese las afinidades de los valores y sus tendencias en la diferencia HOMO-LUMO, lo que indica que los cálculos de ORCA y Gaussian 09 no están muy perdidos de la realidad. También podemos hablar de la morfología de los orbitales moleculares respectivamente, son muy similares en la comparación entre ambas paqueterías.

# Contenido

## ① Introducción a ORCA

- Instalando ORCA en Linux
- Instalando Gabedit en Linux
- Cálculos sobre moléculas

## ② Benceno $C_6H_6$

- Optimización geométrica
- Cálculos de frecuencias del espectro IR

## ③ Orbitales electrónicos

- Post-procesing
- Benceno  $C_6H_6$
- Fullereno  $C_{60}$

## ④ Resultados

## ⑤ Referencias

# Referencias



Myers, Tanya L., et. al. (2021), Benzene, National Institute of Standards and Technology, Colbentz Society, Inc.



Laboratorio de Física Atómica Molecular Aplicada, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Área de Física Atómica Molecular y Aplicada.  
[http://www.molphys.org/orca\\_tutorial/raman\\_spec.html](http://www.molphys.org/orca_tutorial/raman_spec.html)



Flores, F., Ortega, J., and Vázquez, H. (2009). Modelling energy level alignment at organic interfaces and density functional theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(39), 8658. doi:10.1039/b902492c



A. Mateo-Alonso, D. Bonifazi and M. Prato, *Chapter 7 - Functionalization and applications of [60]fullerene* 10.1016/B978-044451855-2/50010-3, Carbon Nanotechnology, 2006, Pages 155-189.



Zhang, X., Li, X.-D., Ma, L.-X., and Zhang, B. (2014). *Electronic and electrochemical properties as well as flowerlike supramolecular assemblies of fulleropyrrolidines bearing ester substituents with different alkyl chain lengths*. *RSC Adv.*, 4(104), 60342–60348. doi:10.1039/c4ra10654g