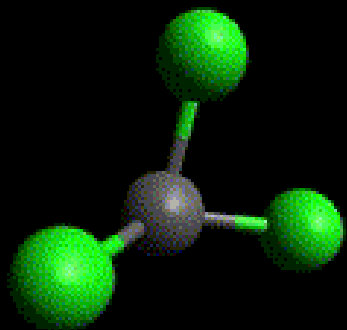
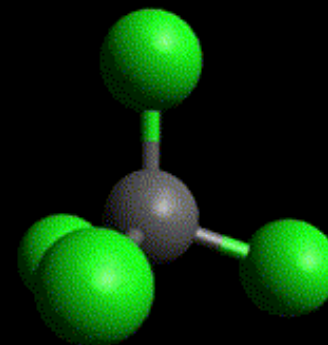


Cálculos teóricos de coordenadas normais: aspectos computacionais



Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro
Prof. Dr. Vitor H. Paschoal
São Paulo, 24 de julho de 2023



Programa de hoje

- Alguns programas utilizados em cálculos de química quântica
- O que estamos calculando?
- Escolha de métodos/base para modelar sistemas
- Fatores de *scaling*
- Frequências imaginárias: o que fazer?
- Primeira aproximação para efeitos de fase condensada

Os slides/exemplos de inputs/resultados estão disponíveis em:



<https://github.com/paschoal-vh/Vibros-2023>

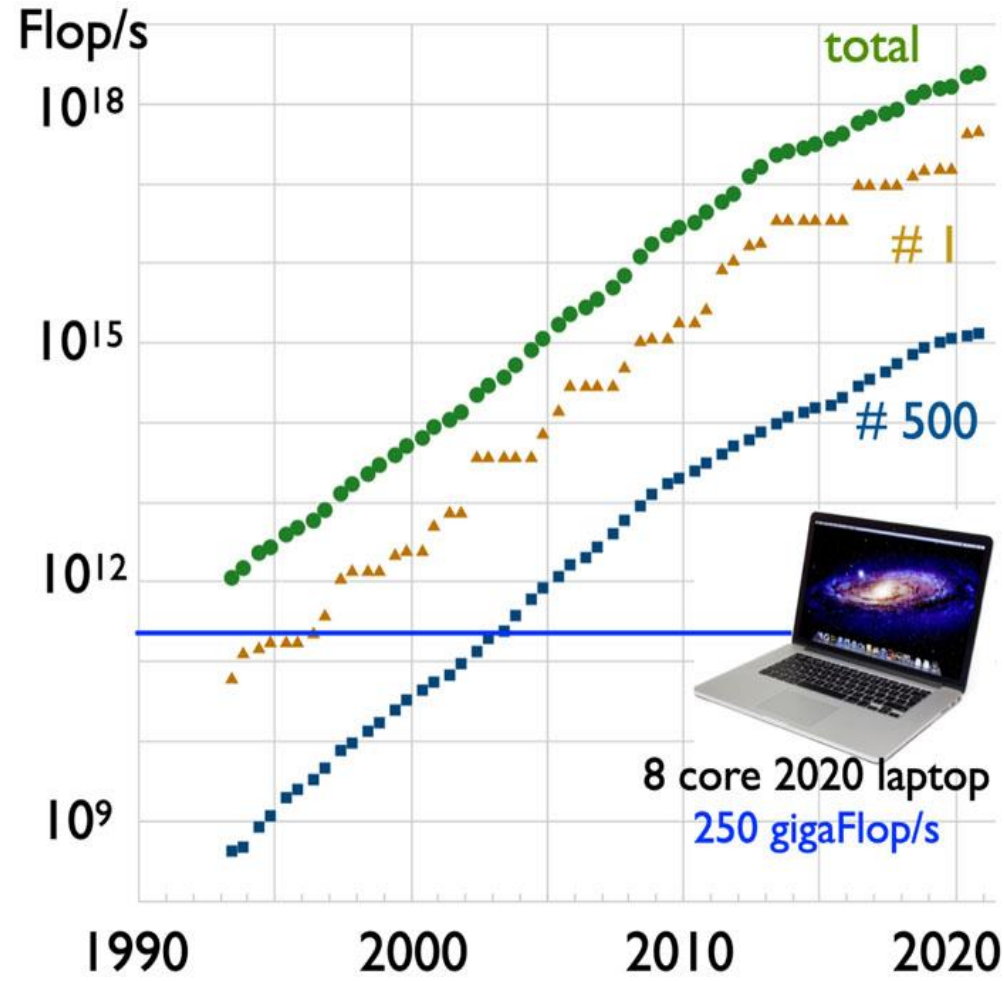
Alguns programas utilizados em cálculos de química quântica



Algumas considerações

- Preço
- Funcionalidades do código
- Curva de aprendizagem
- Capacidade computacional necessária

Algumas considerações



E. Epifanovsky; A. T. B. Gilbert; X. Feng; *et al.* **J. Chem. Phys.** 155, 8, 084801; 2021. DOI:10.1063/5.0055522

Avogadro+Orca



Topologia
(estrutura da
molécula)



Calculadora

Avogadro+Orca



Análise dos
cálculos



Calculadora

MENU

Content

- Index page
- Search
- Register

Help

- FAQ
- BBCode FAQ
- Terms of use
- Privacy policy

WELCOME MESSAGE

Welcome to the ORCA Forum

ORCA 5.0.4 has been released!
Latest bugfix release in the ORCA 5.0.x series

For more information, please enter the forum.

USER MENU

Username:

Password:

☐ Remember me

Register now!

Login


STATISTICS

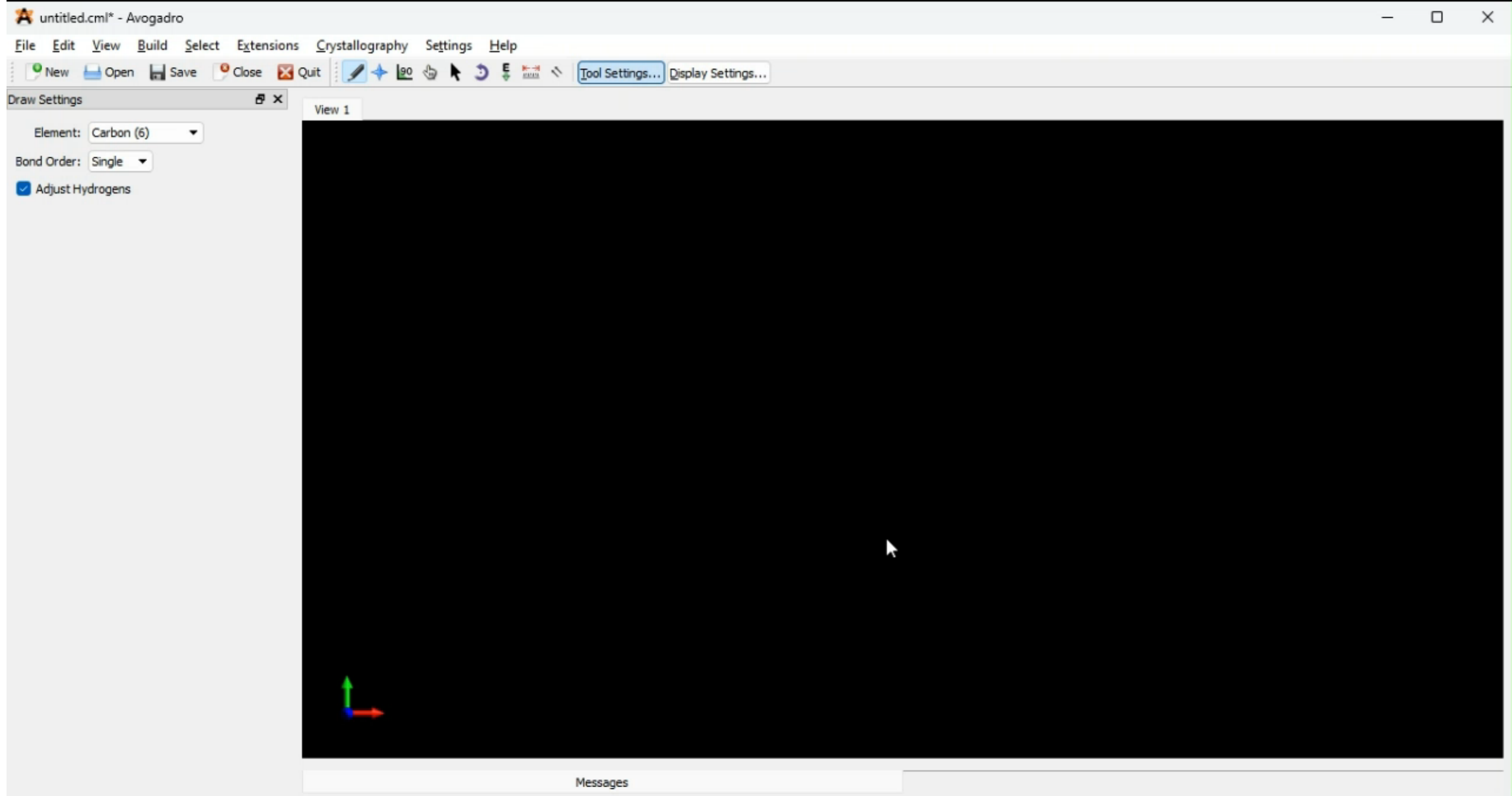
Totals

Total posts **40178**
Total topics **7930**
Total Announcements: **22**
Total Stickies: **7**
Total Attachments: **3324**

Topics per day: **2**
Posts per day: **10**
Users per day: **14**
Topics per user: **0**
Posts per user: **1**
Posts per topic: **5**

<https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/portal>

 ORCA 5.x End User License Agreement (EULA)	1	ORCA 5.x software EULA bugchucker Thu Jul 01, 2021 5:05 am
 ORCA 4.x End User License Agreement (EULA)	1	ORCA 4.x software EULA bugchucker Fri Feb 08, 2019 9:47 am
 ORCA 4.2.1	13	ORCA 4.2.1, Windows, 64bit, .zip Archive bugchucker Fri Dec 06, 2019 11:45 am
 ORCA 4.2.0	13	ORCA 4.2.0, Windows, 64bit, .zip Archive bugchucker Fri Aug 09, 2019 8:37 am
 ORCA 4.1.2	11	ORCA 4.1.2, Linux, x86-64, shared-version, .tar.zst Archive (OpenMPI 2.1.5) bugchucker Fri May 03, 2019 12:05 pm
 ORCA 4.1.1	15	ORCA 4.1.1, Windows, 64bit, Installer Version bugchucker Fri Feb 15, 2019 6:36 am
 ORCA 4.1.0	14	ORCA 4.1.0, Linux, x86-64, shared-version, .tar.zst Archive (OpenMPI 2.1.5) bugchucker Sun Dec 16, 2018 1:54 pm
 ORCA Manuals	10	ORCA 5.0.4 Manual bugchucker Thu Mar 02, 2023 10:14 am
 ORCA Jump-Start Guide	1	ORCA Jump-Start Guide bugchucker Wed Jan 23, 2019 6:09 am
 CASSCF Tutorial	2	Geometries CASSCF Tutorial bugchucker Tue Jan 18, 2022 5:11 am
 Avogadro (ORCA enhanced version)	3	Avogadro, MacOS Version -BETA- bugchucker Fri Jun 05, 2020 5:38 am
 ORCA User Meeting 2022	6	Frank Neese (concluding remarks - next evolution steps of ORCA) aaauer Tue Mar 14, 2023 8:56 am
 ORCA User Meeting 2021	1	A theoreticians view on molecular properties bugchucker Tue Jan 11, 2022 4:39 am



```
PS C:\Orca\test_run\Acetona> orca.exe .\Acetona.inp > Acetona.out
```

```
PS C:\Orca\test_run\Acetona> gc Acetona.out | out-file -encoding ASCII Acetona_ascii.out
```

```
PS C:\Orca\test_run\Acetona> orca_pltvib.exe Acetona.hess all
```

The file is being recognized as a valid orca hessian file

Will plot 30 vibrations:

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29

creating: Acetona.hess.v000.xyz

creating: Acetona.hess.v001.xyz

creating: Acetona.hess.v002.xyz

creating: Acetona.hess.v003.xyz

creating: Acetona.hess.v004.xyz

creating: Acetona.hess.v005.xyz

creating: Acetona.hess.v006.xyz

creating: Acetona.hess.v007.xyz

creating: Acetona.hess.v008.xyz

creating: Acetona.hess.v009.xyz

creating: Acetona.hess.v010.xyz

creating: Acetona.hess.v011.xyz

creating: Acetona.hess.v012.xyz

creating: Acetona.hess.v013.xyz

creating: Acetona.hess.v014.xyz

creating: Acetona.hess.v015.xyz

creating: Acetona.hess.v016.xyz

creating: Acetona.hess.v017.xyz

creating: Acetona.hess.v018.xyz

creating: Acetona.hess.v019.xyz

creating: Acetona.hess.v020.xyz

creating: Acetona.hess.v021.xyz

creating: Acetona.hess.v022.xyz

creating: Acetona.hess.v023.xyz

creating: Acetona.hess.v024.xyz

creating: Acetona.hess.v025.xyz

creating: Acetona.hess.v026.xyz

☒ Display visual cues

View 1



Messages

Vibrations

Filter: km/mol

ν (cm ⁻¹)	I (km/mol)
34.72	0.008
135.74	0.248
381.86	1.249
489.98	0.108
541.69	15.198
811.34	1.160
859.47	0.007
882.86	3.621
1068.37	0.093
1104.57	5.854
1237.23	47.069
1255.51	20.700

Show Spectra...

Animation

Amplitude:

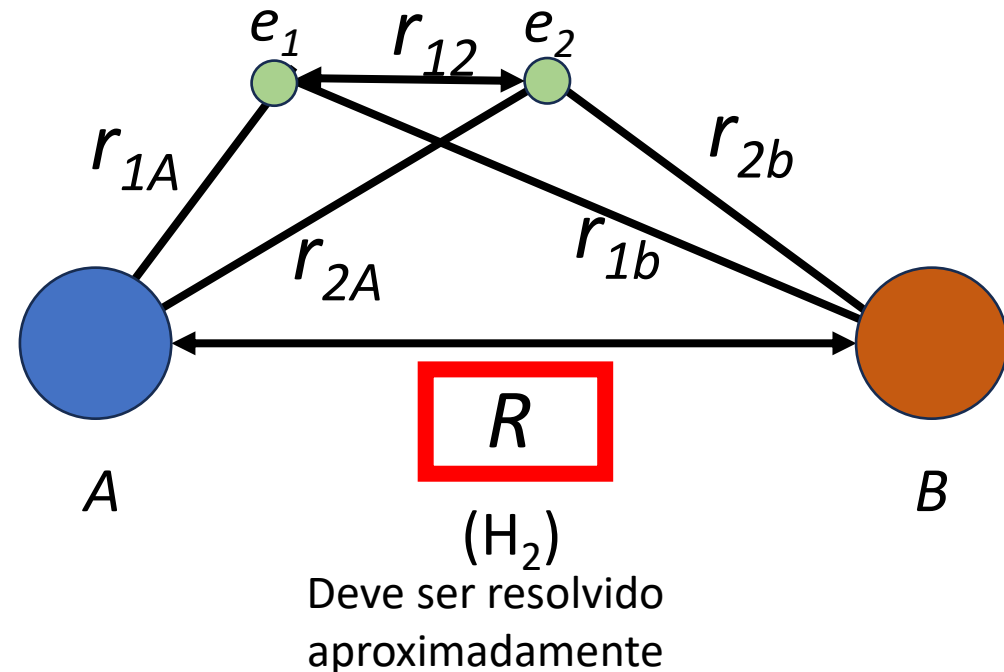
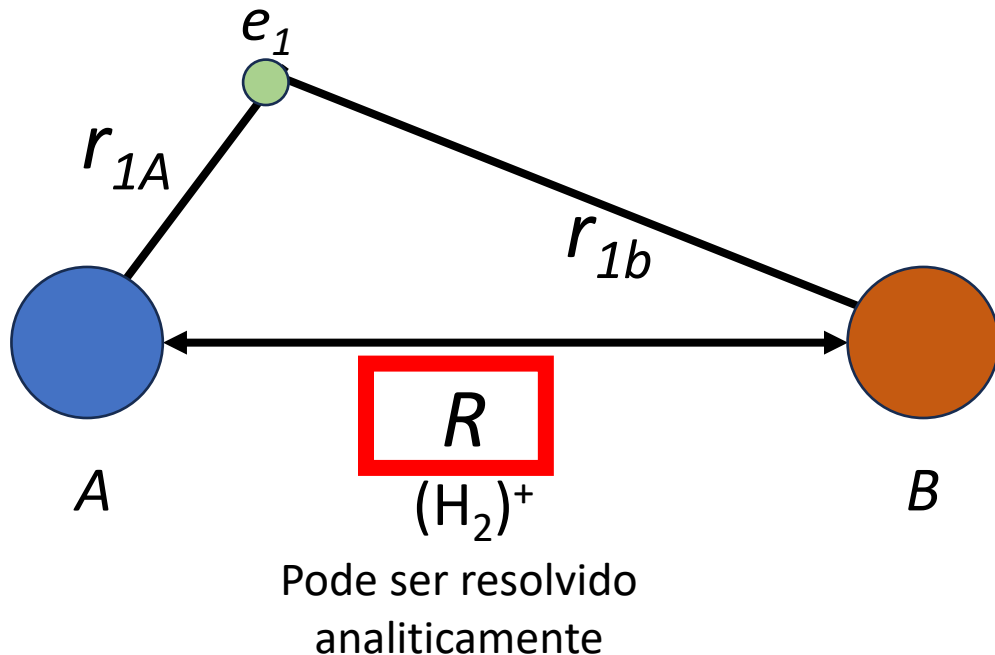
- ☐ Normalize displacements
- ☐ Display force vectors
- ☐ Animation speed set by frequency

Start Animation

Pause

3 ingredientes para realizar um cálculo (mínimo)

- A estrutura/coordenadas da molécula ✓
- Método
- Base



Método

- Como vamos calcular?

Método	Rápido?	Preciso?	
Hartree-Fock	Sim	Não/Aumenta com a base	
<i>Density Functional Theory</i> (DFT)	Sim	Depende	
Métodos baseados em função de onda	Não/Aumenta com a base	Sim/Aumenta com a base	MP _n , CC, CI,...


Funcionais Disponíveis (versão 5.0.4)

- Pelo menos 84 funcionais diferentes estão disponíveis
- Alguns funcionais notáveis:

Precisão/Custo ↓	Funcional	Tipo	Característica	↑ Simplicidade
	BLYP	GGA	Boa primeira aproximação/Empírico	
	PBE	GGA	Boa primeira aproximação/Não-empírico	
	PBE0	Híbrido	Normalmente mostra bons resultados/Não-empírico	
	B3LYP	Híbrido	Normalmente mostra bons resultados/empírico	
	TPSSH/TPSS0	Híbrido meta-GGA	Melhoria do PBE0	
	B2PLYP	Duplo híbrido	Primeiro funcional duplo híbrido	

Base

- Como vamos aproximar?
- Tantas opções quanto funcionais (ou até mais)

 **Basis Set Exchange** [Download](#) [GitHub](#) [Feedback](#) [About](#) [Help](#) [Request a Basis set](#)

All roles ▾ All ▾

2ZaPa-NR
2ZaPa-NR-CV
3-21G
3ZaPa-NR
3ZaPa-NR-CV
4-31G
4ZaPa-NR
4ZaPa-NR-CV
5-21G
5ZaPa-NR
5ZaPa-NR-CV
6-21G
6-31++G
6-31++G*
6-31++G**
6-31++G**-J
6-31+G
6-31+G*
6-31+G*-J
6-31+G**
6-311++G
6-311++G(2d,2p)
6-311++G(3df,3pd)
6-311++G*

Total found: 689 basis sets

689 bases diferentes!

Select All Reset Selection

1 H	2 He																
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne										
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar										
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og	
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Escolha de nível de teoria/base

- Em outras palavras, como calcularemos E e suas derivadas
- Opção 1: testar
- Opção 2: literatura

Escolha de nível de teoria/base

- Opção 2: literatura

JCTC

Journal of Chemical Theory and Computation

Article

Cite This: *J. Chem. Theory Comput.* 2017, 13, 5291-5316

pubs.acs.org/JCTC


How To Arrive at Accurate Benchmark Values for Transition Metal Compounds: Computation or Experiment?

Yuri A. Aoto,[†] Ana Paula de Lima Batista,[‡] Andreas Köhn,^{*,†} and Antonio G. S. de Oliveira-Filho^{*,§}

[†]Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany

[‡]Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 05508-000 São Paulo, SP, Brazil

[§]Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brazil

 Supporting Information

Escolha de nível de teoria/base

- Opção 2: literatura



pubs.acs.org/JPCA

Article

VIBFREQ1295: A New Database for Vibrational Frequency Calculations

Published as part of The Journal of Physical Chemistry virtual special issue "10 Years of the ACS PHYS Astrochemistry Subdivision".

Juan C. Zapata Trujillo and Laura K. McKemmish*




Cite This: *J. Phys. Chem. A* 2022, 126, 4100–4122



Read Online

Escolha de nível de teoria/base

- Opção 2: literatura



Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase Release 22 (May 2022) Standard Reference Database 101 [National Institute of Standards and Technology](#)

Home	Experimental	Calculated	Comparisons	Resources	FAQ Help
------	--------------	------------	-------------	-----------	----------

You are here: **Home**

The CCCBDB contains:

Experimental and computed (quantum mechanics) thermochemical data for a selected set of 2186 **gas-phase** atoms and small molecules.

Tools for comparing experimental and computational ideal-gas thermochemical properties.

Vibrational Frequencies, Rotational Constants, Electric Dipole, Electric Quadrupole, Polarizabilities

Molecules in the CCCBDB mostly have the following constraints:

- Well-established experimental heat of formation.
- Atoms with atomic number less than 36 (Krypton) with only a few transition metals. We have added a few molecules containing Te, I, and Xe
- Less than 15 heavy atoms and less than 30 atoms total. Except for a few larger molecules: tetracene, triphenylmethane, coronene, and C60.

Citation	NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database
	NIST Standard Reference Database Number 101
Citation	Release 22, May 2022, Editor: Russell D. Johnson III
	http://cccbdb.nist.gov/
	DOI:10.18434/T47C7Z

Escolha de nível de teoria/base

- Opção 2: literatura




Original Article |  Full Access

Harmonic vibrational frequencies: Scale factors for pure, hybrid, hybrid meta, and double-hybrid functionals in conjunction with correlation consistent basis sets

Marie L. Laury, Scott E. Boesch, Ian Haken, Pankaj Sinha, Ralph A. Wheeler, Angela K. Wilson 

First published: 19 May 2011 | <https://doi.org/10.1002/jcc.21811> | Citations: 56

 SECTIONS

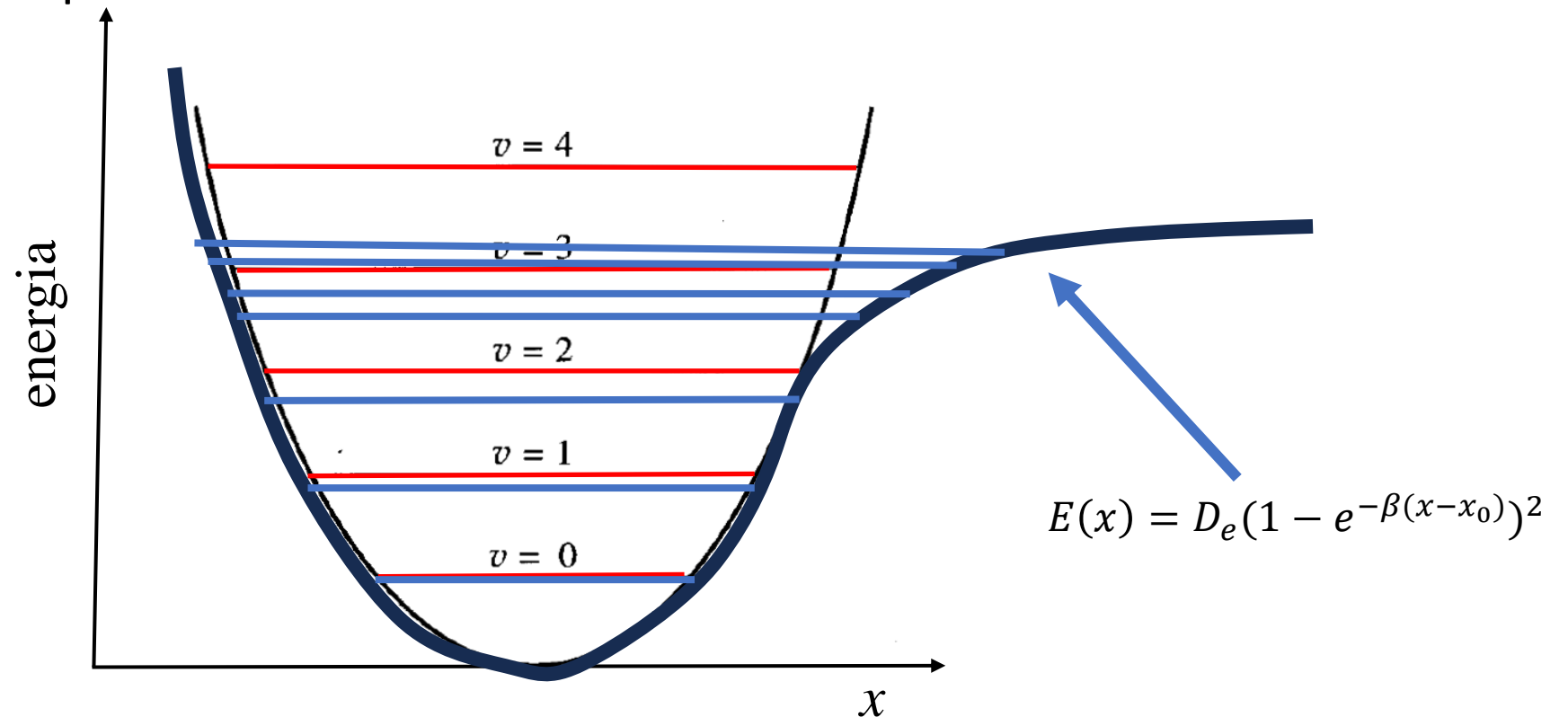
 PDF

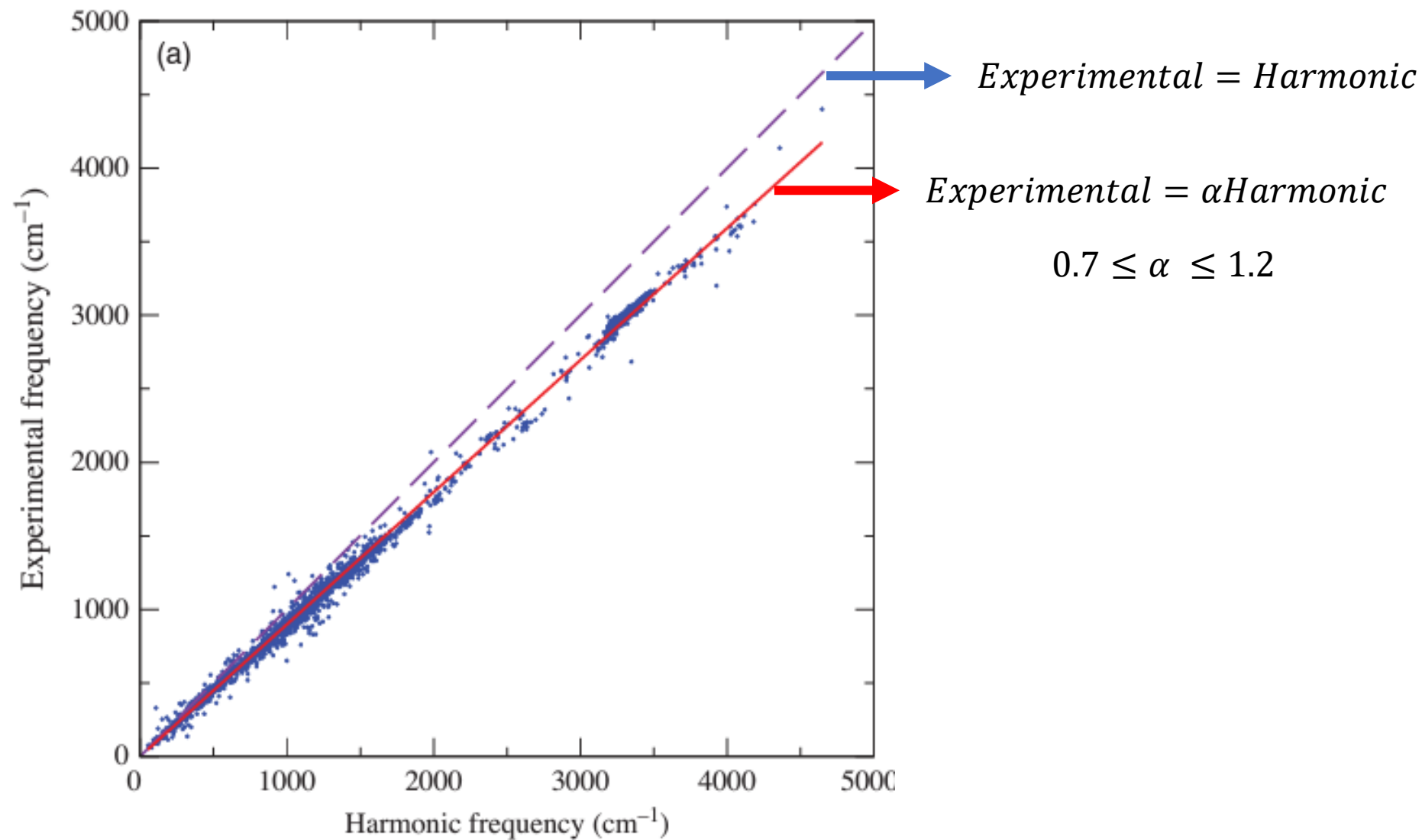
 TOOLS

 SHARE

Fatores de *scaling*

- Tentativa de melhorar a concordância de frequências vibracionais e parâmetros associados a valores experimentais/referência:
 - Tentativa de compensar um nível de cálculo mais baixo
 - Tentativa de compensar a anarmonicidade do sistema





P Pernot and F. Cailliez. **J. Chem. Phys.** 134, 167101,
2011 DOI:10.1063/1.3581022

3 ingredientes para realizar um cálculo

- A estrutura/coordenadas da molécula ✓
- Método ✓
- Base ✓

- Primeiro cálculo: Água

```
!B3LYP OPT FREQ def2-TZVP
* xyz 0 1
  O      -4.00000      0.00000      0.00000
  H      -2.97365      0.00000      0.00000
  H      -3.99650     -0.97855      0.31165
*
```

O que estamos calculando?

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{X}^t$$

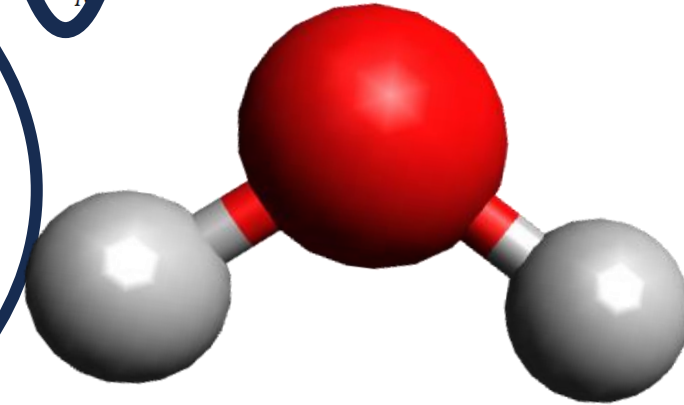
D

X

$(x_1 \ y_1 \ z_1 \ x_2 \ y_2 \ \dots \ z_N)$

x_1
 y_1
 z_1
 x_2
 y_2
 \vdots
 \vdots
 z_N

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_1} & \dots & \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial z_N} \\ \cdot & \frac{\partial^2 V}{\partial y_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial y_1 \partial z_1} & \dots \frac{\partial^2 V}{\partial y_1 \partial z_N} \\ \cdot & & \cdot & \dots \\ \cdot & & \cdot & \frac{\partial^2 V}{\partial z_N^2} \end{pmatrix}$$



$3N \times 3N = 9 \times 9$

Podemos diminuir o esforço computacional

- Devemos calcular $3N-6$ (ou $3N-5$) modos normais
- A hessiana tem $3N \times 3N$ elementos
- Solução:
 - Encontrar os eixos de inércia da molécula
 - Gerar as coordenadas da molécula nos referências de translação e rotação
 - Reescrever a hessiana em coordenadas internas

$(3N)^2$ cálculos $\rightarrow 3N$

ORCA ELECTRIC PROPERTIES CALCULATION

Dipole Moment Calculation ... on
Quadrupole Moment Calculation ... off
Polarizability Calculation ... off
GBWName ... H2O_opt.gbvw
Electron density file ... H2O_opt.scfp
The origin for moment calculation is the CENTER OF MASS = (-7.344270, -0.204362 0.065086)

DIPOLE MOMENT

	X	Y	Z
Electronic contribution:	-0.11500	0.10987	-0.03456
Nuclear contribution :	0.68929	-0.65429	0.20838

Total Dipole Moment :	0.57430	-0.54442	0.17382

Magnitude (a.u.) :	0.81020		
Magnitude (Debye) :	2.05936		

Rotational spectrum

Rotational constants in cm-1: 27.564031 14.276764 9.405299
Rotational constants in MHz : 826348.858002 428006.628096 281963.759288

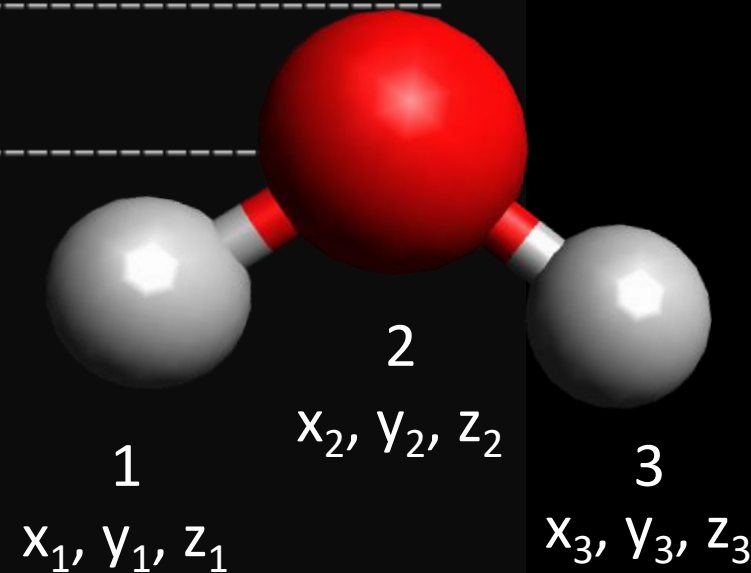
Dipole components along the rotational axes:
x,y,z [a.u.] : 0.000517 0.810197 0.000409
x,y,z [Debye]: 0.001315 2.059356 0.001038

Dada uma geometria inicial, a determinação dos eixos de inercia permite o cálculo das constantes rotacionais

ORCA NUMERICAL FREQUENCIES

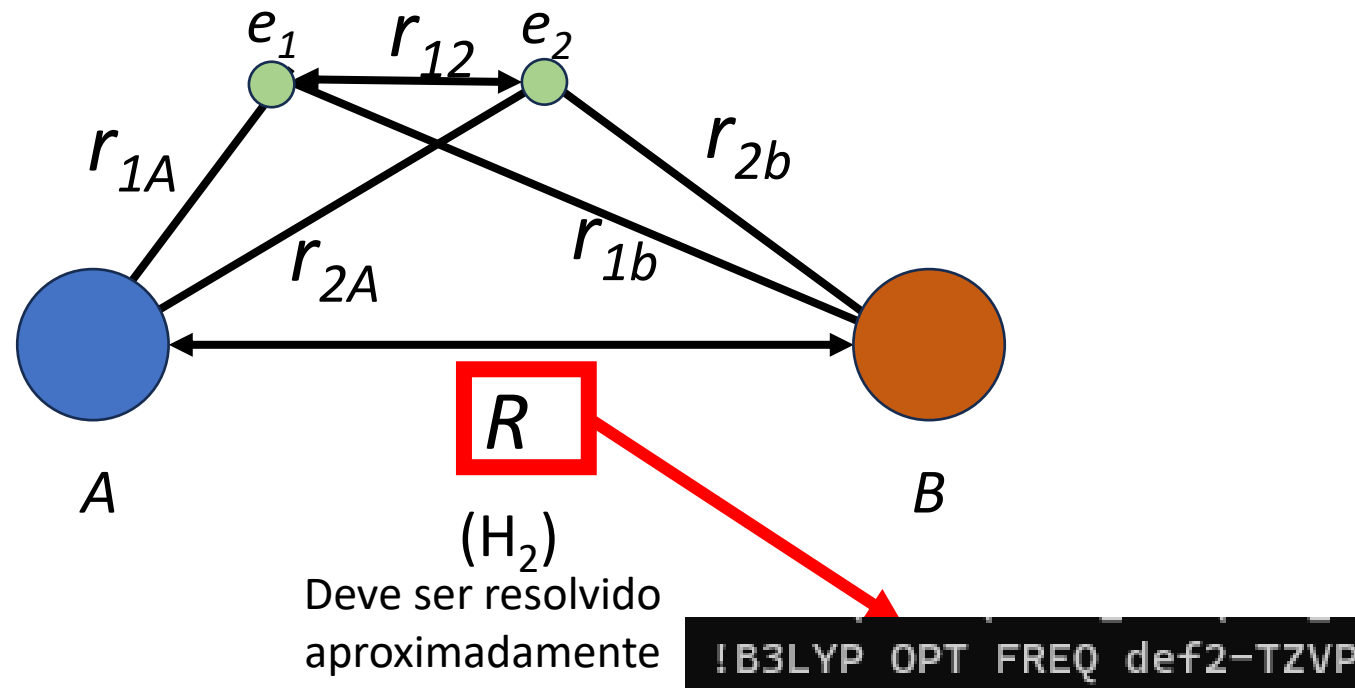
(4-process run)

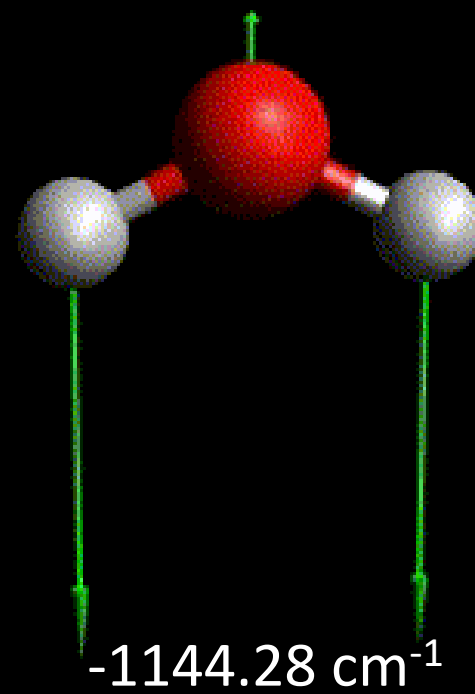
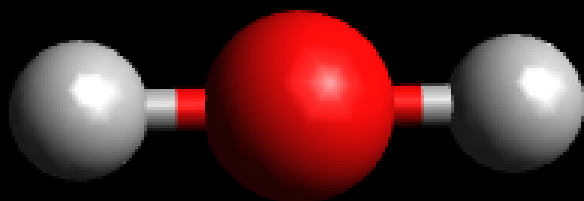
Number of atoms	... 3
Central differences	... used
Number of displacements	... 18
Numerical increment	... 5.000e-03 bohr
IR-spectrum generation	... on
Raman-spectrum generation	... off
Surface Crossing Hessian	... off



Frequências imaginárias: o que são?

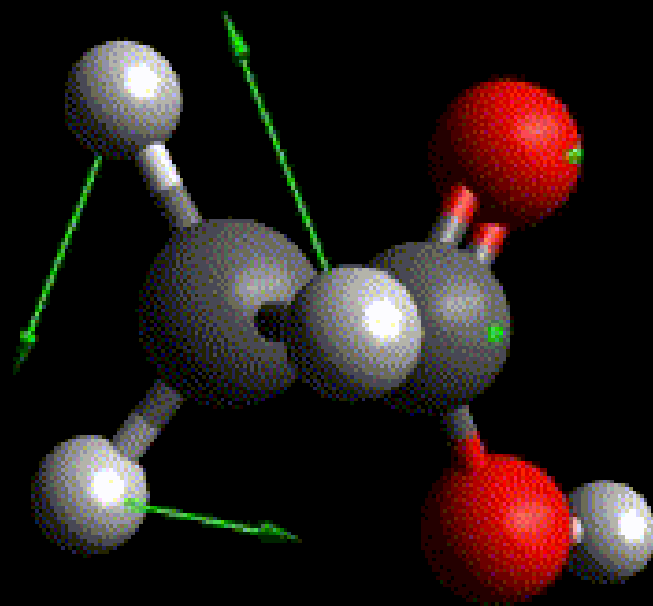
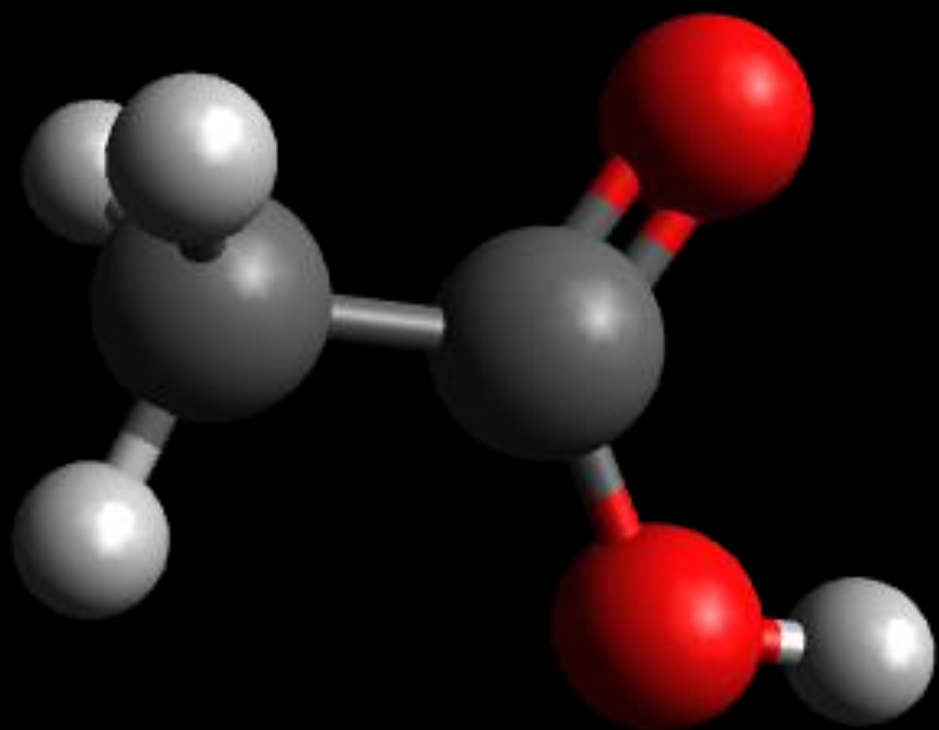
- Mostra que a estrutura está fora de um mínimo de energia \Leftrightarrow não está estável
- Pode estar associada a uma falha na descrição da estrutura da molécula





Frequências imaginárias: o que são?

- Mostra que a estrutura está fora de um mínimo de energia \Leftrightarrow não está estável
- Pode estar associada a uma falha na descrição da estrutura da molécula
- Convergência da geometria otimizada



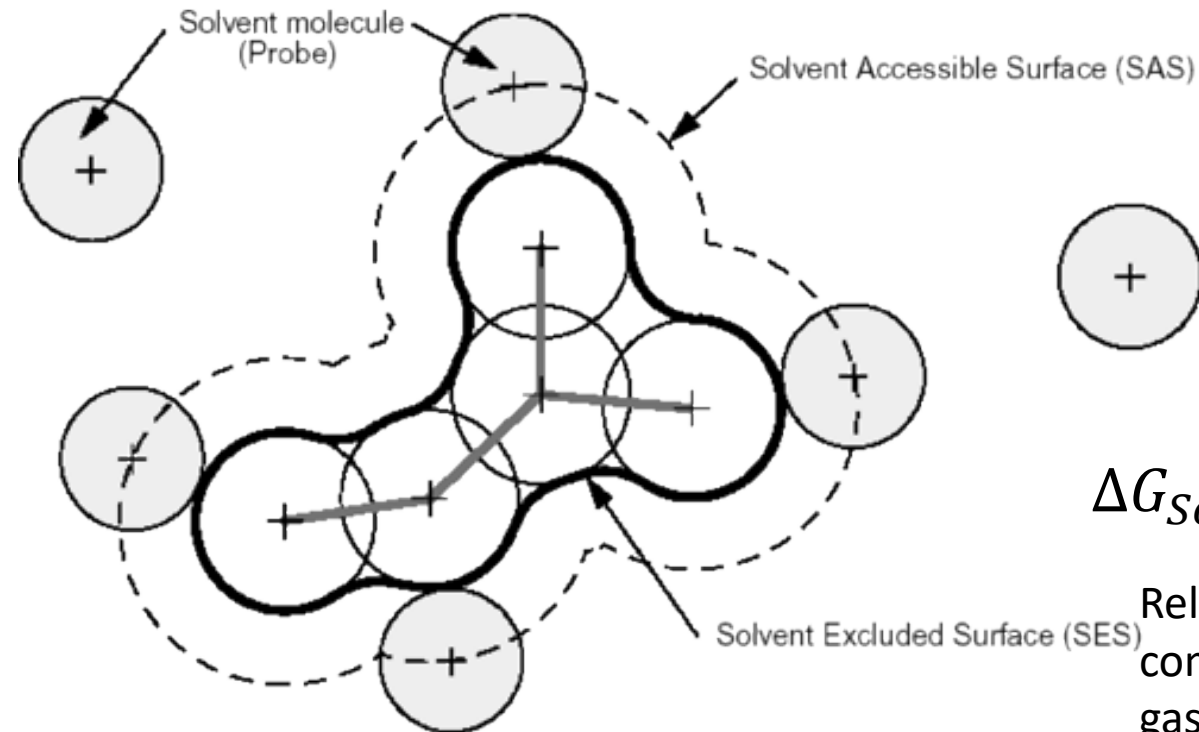
-83.36 cm^{-1}

Frequências imaginárias: o que fazer?

- Seguir a coordenada normal na direção
- Melhorar as condições de convergência na etapa de otimização de geometria:
 - Maior número de ciclos
 - Mudança de algoritmo
 - Critério de convergência menor
 - ...

Primeira aproximação para efeitos de fase condensada

- Os cálculos realizados até agora consideraram uma única molécula em fase gasosa



$$\Delta G_{Solv} = \boxed{\Delta G_{ENP}} + \Delta G_{CDS}$$

Relaxação da estrutura solvatada comparada a estrutura em fase gasosa+polariação eletrônica

Primeira aproximação para efeitos de fase condensada

- Os cálculos realizados até agora consideraram uma única molécula em fase gasosa
- Métodos como PCM (CPCM,DPCM) e SMD, podem ser utilizados como uma primeira aproximação para solvatação
- O solvente será reduzido a uma constante dielétrica/índice de refração

- Geralmente o efeito da solvatação implícita será mais relevante em compostos iônicos (cátions, ânions, zwitterions), o que pode ser utilizado para a especiação destas espécies em solução
- Entretanto, nestas condições é difícil dissociar efeitos da interação específica do solvente (solvatação explícita) de efeitos de solvatação

6290

J. Phys. Chem. B **1998**, *102*, 6290–6298

Amino Acid Chemistry in Solution: Structural Study and Vibrational Dynamics of Glutamine in Solution. An ab Initio Reaction Field Model

F. J. Ramírez,^{*,†} I. Tuñón,[‡] and E. Silla[‡]

*Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071-Málaga, Spain, and
Departamento de Química Física, Universidad de Valencia, 46100-Burjassot (Valencia), Spain*

Received: April 13, 1998

J. Phys. Chem. B **1997**, *101*, 10923–10938

10923

Molecular Vibrations of Solvated Uracil. Ab Initio Reaction Field Calculations and Experiment

Predrag Ilich, Craig F. Hemann, and Russ Hille*

Department of Medical Biochemistry, The Ohio State University, Columbus, Ohio 43210

Received: February 20, 1997; In Final Form: August 12, 1997[®]

- Geralmente o efeito da solvatação implícita será mais relevante em compostos iônicos (cátions, ânions, zwitterions), o que pode ser utilizado para a especiação destas espécies em solução
- Entretanto, nestas condições é difícil dissociar efeitos da interação específica do solvente (solvatação explícita) de efeitos de solvatação implícita: Solvatação Implícita + Explícita

Em resumo

- Escolha do par método/base: depende do sistema e devem ser testadas ou comparadas com a literatura disponível
- Fatores de escalas podem ser utilizados para reconciliar resultados de cálculos e resultados experimentais
- Frequências imaginárias devem ser exploradas para poderem ser resolvidas
- Métodos de solvatação implícita podem ser utilizados como uma primeira aproximação para descrição de fases condensadas