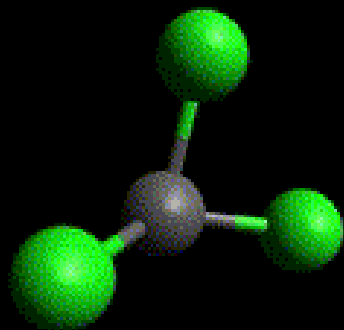


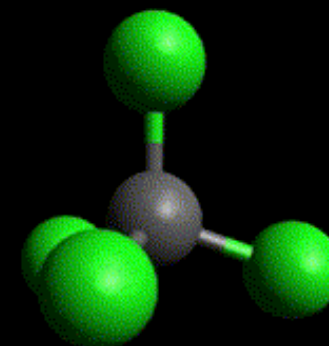


CURSO DE ESPECTROSCÓPIA VIBRACIONAL
PROF. OSWALDO SALA
2025

Cálculos teóricos e espectros ~~vibracionais~~



Vitor H. Paschoal
São Paulo, 23 de julho de 2025



Programa de hoje

- Visão geral de programas utilizados em cálculos de química quântica
- Escolha de métodos/base para modelar sistemas moleculares
- Frequências imaginárias: o que fazer?
- Melhorando a concordância com a realidade:
 - Fatores de *scaling*
 - Primeira aproximação para efeitos de fase condensada

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

SCAN ME



<https://github.com/vhpaschoal/Vibros-2025>

Alguns programas utilizados em cálculos de química quântica



Algumas considerações

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

OPEN ACCESS

IOP Publishing

Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering

Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 31 (2023) 063301 (86pp)

<https://doi.org/10.1088/1361-651X/acd0f6>

Roadmap

Roadmap on electronic structure codes in the exascale era

Vikram Gavini^{1,3,7,*}, Stefano Baroni^{2,3,*}, Volker Blum^{4,*},
David R Bowler^{5,6,*}, Alexander Burcher⁷,
James R Chelikowsky^{8,9,10,*}, Sambit Das¹,
William Dawson¹¹, Pietro Delugas², Mehmet Dogan⁹,
Claudia Draxl^{7,*}, Giulia Galli^{12,13,*}, Luigi Genovese^{14,*},
Paolo Giannozzi^{3,15}, Matteo Giantomassi¹⁶,
Xavier Gonze^{16,*}, Marco Govoni^{12,13,37,*},
François Gygi^{17,*}, Andris Gulans¹⁸,
John W Harbertson¹⁹, Sebastian Koenig²⁰,
Thomas D Kühne^{21,22,*}, Kai-Ming Liao²³,
Tsuyoshi Miyazaki²⁴, Phani V Ravaraam²⁵, Ayano Nakata²⁶,
John E Moore²⁷, Christopher Moses²⁸, Laurence P. Ruffin²⁹,
Ryan M. Richardt³⁰, Manjara Ross^{31,32},
Robert S. Smith^{33,34}, Matthias Strempel³⁵, Ole Schück³⁶,
Prathibha Srinivasan³⁷, Marc Tschopp³⁸,
Daniel Tuckmantel³⁹, J. Ramesh Uthappa⁴⁰, Qianru Wu⁴¹,
Victor W. Z. Zurek⁴² and D. Pappas⁴³

Algumas considerações

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

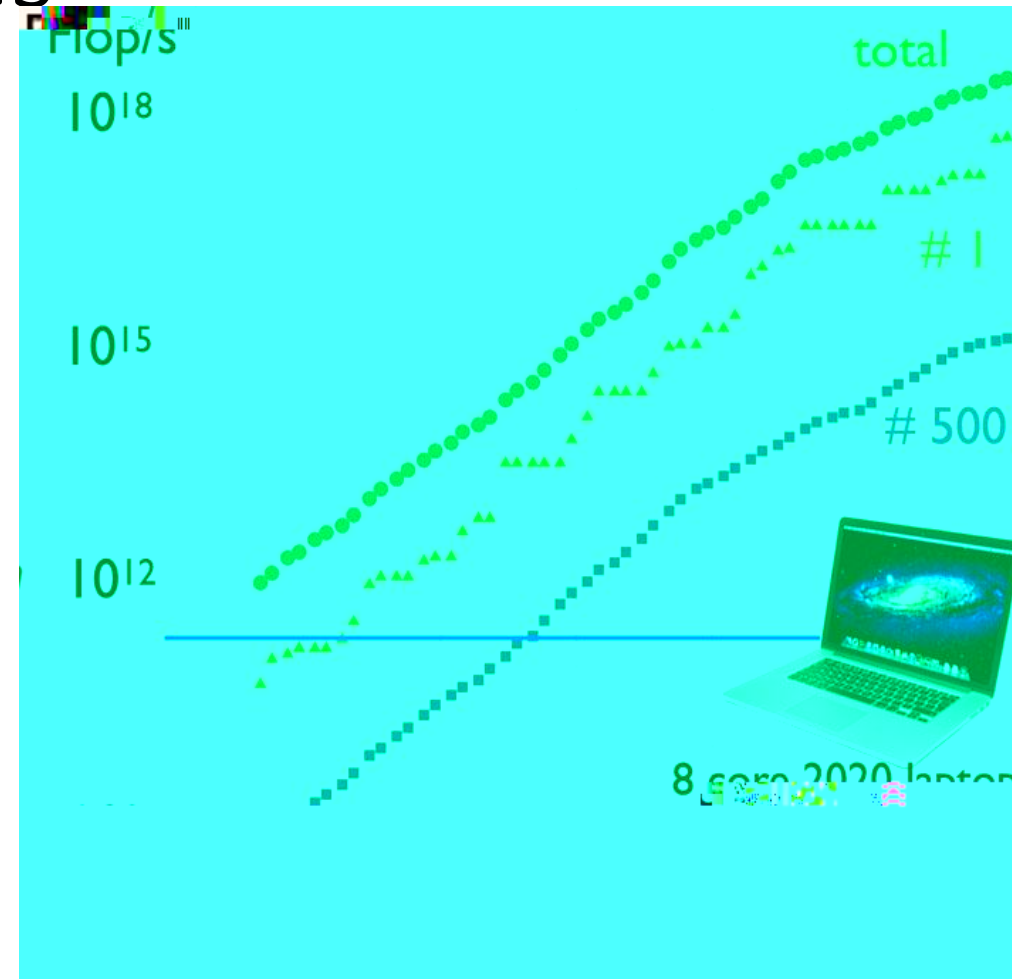


O SDumont possui capacidade instalada de processamento na ordem de 20 Petaflop/s (20×10^{15} *nc r p r tc p r t e pf*):

Fonte: <https://sdumont.lncc.br/machine.php?pg=machine#>

Algumas considerações

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



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

~~Augadro~~ + Orca



Topologia
(estrutura da
molécula)

Análise dos
cálculos



Calculadora

















An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package

ORCA 6.1.0-f.0

Released: 2025-06-16

| | | | | | |
|---|--|---------|--------|-----------|--|
|  | Orca6.1.0.Win64.zip | windows | x86_64 | 6 GiB | SHA256  |
|  | orca_6_1_0_macosx_arm64_openmpi411.tar.bz2 | macos | arm64 | 687.5 MiB | SHA256  |
|  | Orca6.1.0.Win64_autoci_msmpi10.zip | windows | x86_64 | 8 GiB | SHA256  |
|  | orca-6.1.0-f.0_linux_x86-64_openmpi41.tar.xz | linux | x86_64 | 415.6 MiB | SHA256  |
|  | Orca6.1.0.Win64_autoci.zip | windows | x86_64 | 7 GiB | SHA256  |
|  | orca_6_1_0_macosx_intel_openmpi411.tar.bz2 | macos | x86_64 | 793.5 MiB | SHA256  |

[MANUAL](#)[TUTORIALS](#)

<https://www.faccts.de/customer>

ORCA Forum - Downloads

orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/dlex?view=

C&C++ SheetLivrosSymmetry GalleryUSP LCCA - Laboratório...General documenta...Correlation between...https://lampx.tugraz...Numerical Methods...Todos os favoritos

| | | |
|----------------------------------|----|---|
| | 15 | ORCA 4.1.0, Windows, 64-bit, 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 5 Release Event | 23 | Multiscale Models aaauer Tue Jul 06, 2021 8:07 am |
| ORCA 5 Release Event (Slides) | | |
| 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 |
| ORCA User Meeting 2020 | 26 | Day 1: 4 - Core level Spectroscopy bugchucker Mon Dec 07, 2020 9:04 am |
| ORCA User Meeting 2020 (Slides) | | |

Goto category:

Category

Go

Overall list

Download configuration

Legend

Ministats

Download Extension © by Hotschi, Demolition Fabi, OXPUS • Download Extension English language © by OXPUS

Draw Settings

Element: Carbon (6)

Bond Order: Single

☒ Adjust Hydrogens

View 1

Messages

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

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

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

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

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

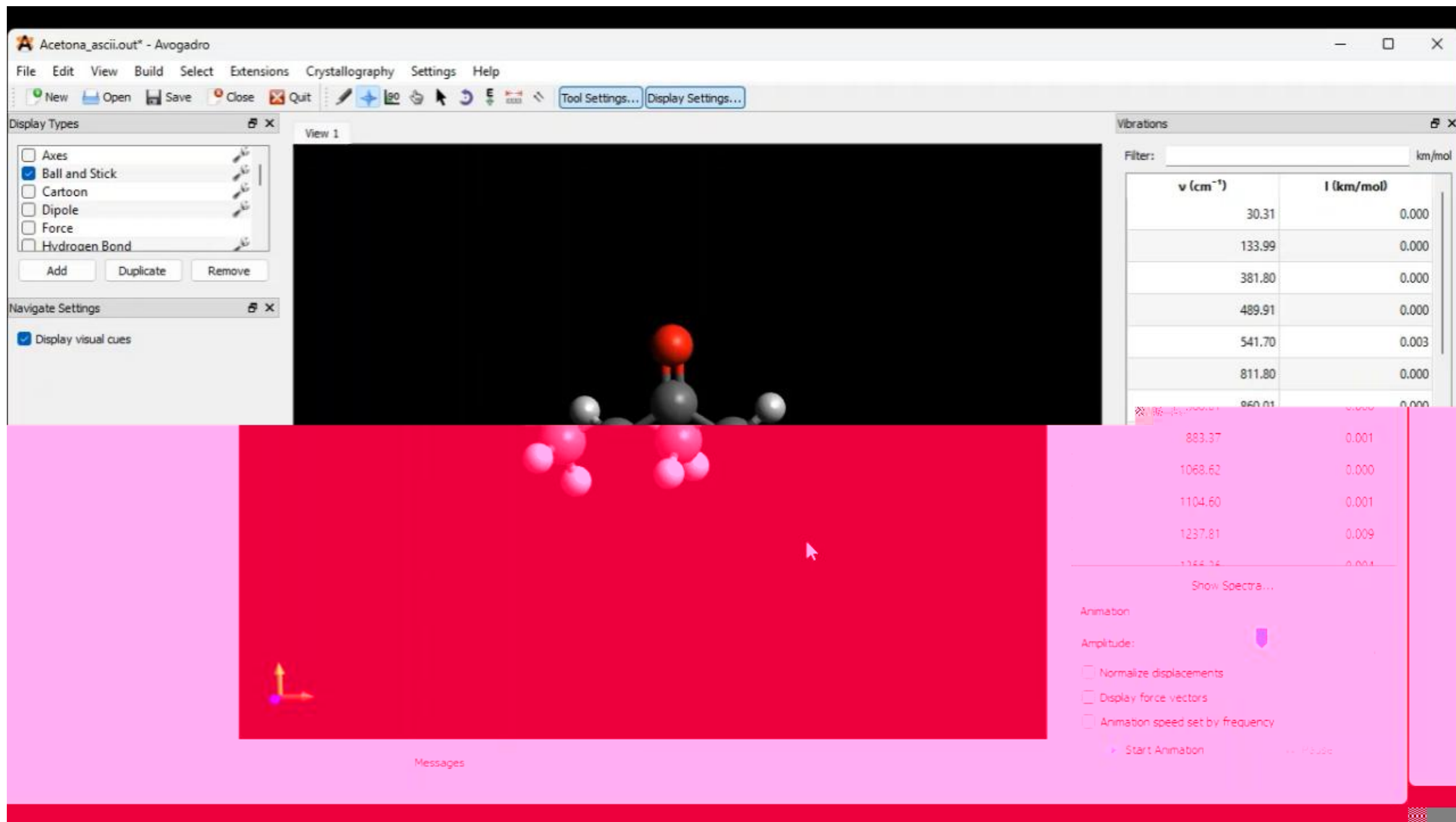
creating: Acetona.hess.v025.xyz

creating: Acetona.hess.v026.xyz

creating: Acetona.hess.v027.xyz

```
Windows PowerShell
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
creating: Acetona.hess.v027.xyz
creating: Acetona.hess.v028.xyz
creating: Acetona.hess.v029.xyz
PS C:\Orca\test_run\Acetona> gc .\Acetona.out | out-file -encoding ASCII Acetona_ascii.out
PS C:\Orca\test_run\Acetona> |
```



Display Types

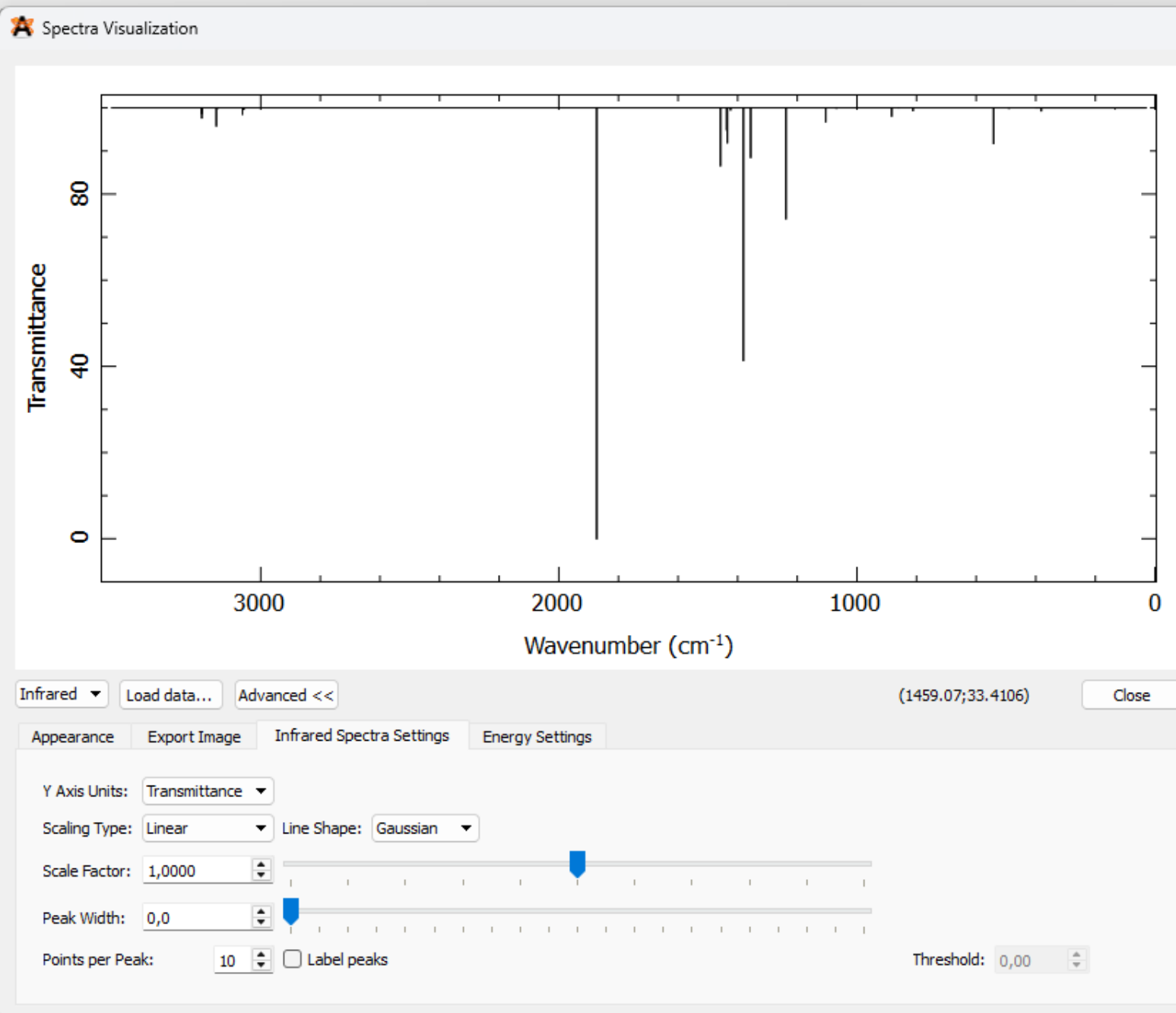
- ☐ Axes
- ☒ Ball and Stick
- ☐ Cartoon
- ☐ Dipole
- ☒ Force
- ☐ Hydrogen Bond

Add

Duplicate

Navigate Settings

- ☒ Display visual cues



| | |
|---------|---------|
| 30.31 | 0.003 |
| 133.99 | 0.143 |
| 381.80 | 0.681 |
| 489.91 | 0.061 |
| 541.70 | 8.282 |
| 811.80 | 0.612 |
| 860.01 | 0.003 |
| 883.37 | 1.901 |
| 1068.62 | 0.050 |
| 1104.60 | 3.206 |
| 1237.81 | 25.724 |
| 1356.36 | 11.485 |
| 1380.92 | 58.644 |
| 1423.66 | 0.439 |
| 1434.46 | 8.067 |
| 1436.59 | 5.076 |
| 1457.69 | 13.422 |
| 1872.89 | 100.000 |
| 3055.90 | 0.334 |
| 3061.13 | 1.459 |

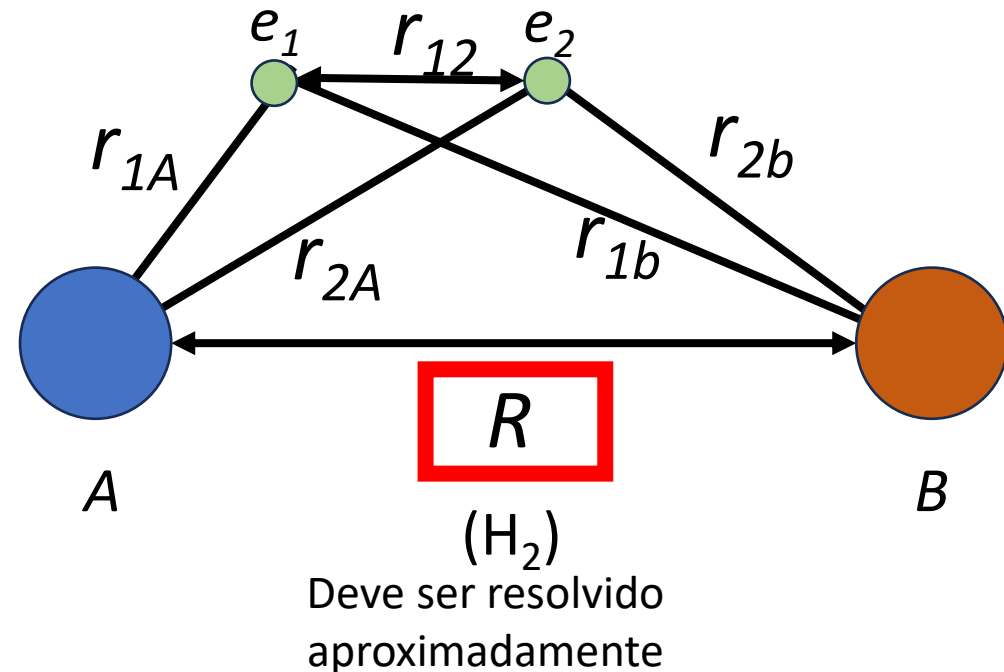
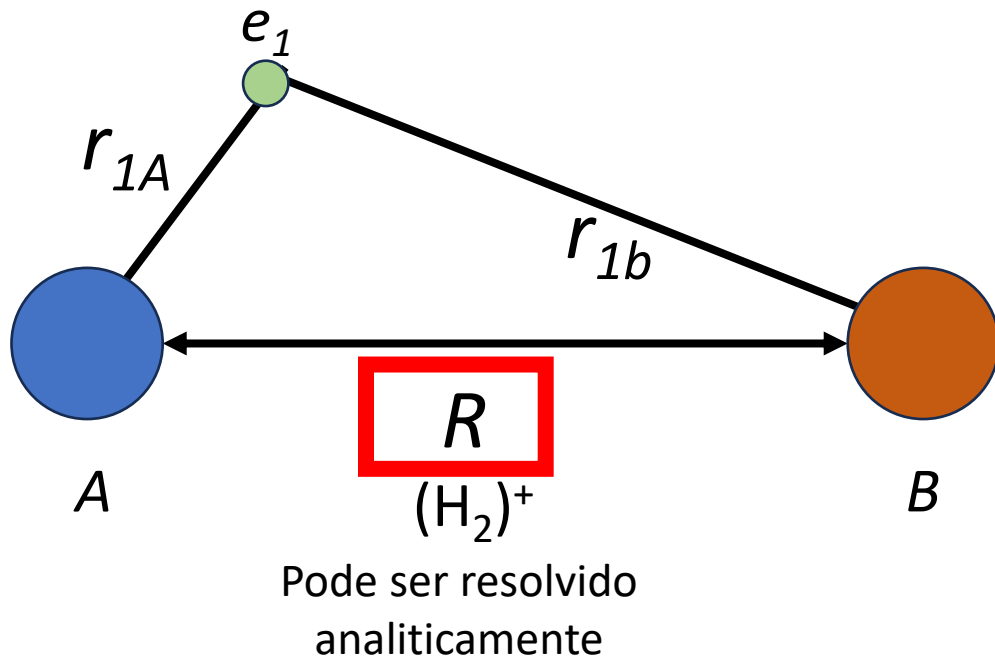
Export Data

Export Spectra Data



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 6.1.0~~) ▼

- Pelo menos 90 funcionais diferentes estão disponíveis, com possibilidade de customização/modificação

| Precisão/Custo ↓ | Funcional | Tipo | Característica | ↑ Simplicidade |
|---------------------|-----------------|------------------|---|-------------------|
| | BLYP | GGA | Boa primeira aproximação/Empírico | |
| | PBE | GGA | Boa primeira aproximação/Não-empírico | |
| | B3LYP | Híbrido | Normalmente mostra bons resultados/empírico | |
| | TPSSH/TPSS0 | Híbrido meta-GGA | Melhoria do PBE0 | |
| | ω B97M-V | Híbrido meta-GGA | Feito para ser transferível/Usado no Omol25 | |
| | B2PLYP | Duplo híbrido | Primeiro funcional duplo híbrido | |

All

2ZaP
2ZaPa-NR
2ZaPa-NR-CV
3-21G
3ZaP
3ZaPa-NR
3ZaPa-NR-CV
4-31G
4ZaP
4ZaPa-NR
4ZaPa-NR-CV
5-21G
5ZaP
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**

search basis sets...

References for selected basis

Get References

Selected Basis Set: (none)

Description:

Latest Version:

Total found: 748 basis sets

748 bases
diferentes!

Select All

Reset Selection

748 bases diferentes!

Download basis set

| | |
|--------|--------|
| Format | NWChem |
|--------|--------|

Get Basis Set

Advanced

Citation

When publishing results obtained from use of the Basis Set Exchange software, please cite:

• *A New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-date Resource for the Molecular Sciences Community*, Benjamin P. Pritchard, Doaa Altarawy, Brett Didier, Tara D. Gibson, Theresa L. Windus, *J. Chem. Theory Comput.* 2015, 15, 1050-1064.

Escolha de nível de teoria/base

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



al

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

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

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

The Journal of Physical Chemistry A > Vol 128/Issue 20 > Article

Subscribed

Cite Share Jump to Expand

A: STRUCTURE, SPECTROSCOPY, AND REACTIVITY OF MOLECULES AND CLUSTERS | May 10, 2024

A Theoretical Benchmark of the Geometric and Optical Properties for 3d Transition Metal Nanoclusters via Density Functional Theory

Shana Havenridge, and Cong Liu*

Open PDF

Supporting Information (2)



The Journal of Physical Chemistry A

Cite this: *J. Phys. Chem. A* 2024, 128, 20, 3947–3956

<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.4c00408>

Published May 10, 2024

Copyright © 2024 UChicago Argonne, LLC, Operator of Argonne National Laboratory. Published by American Chemical Society

Request reuse permissions

Get e-Alerts

Escolha de nível de teoria/base

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



Original Article | [Full Access](#)

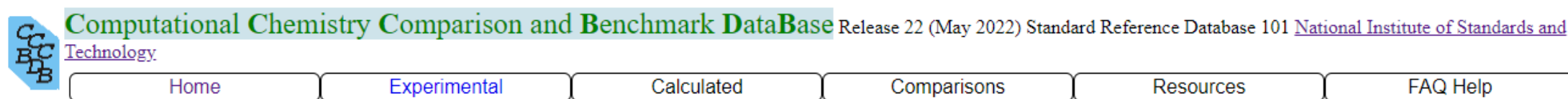
Harmonic vibrational frequencies: Scale factors for pure, hybrid, hybrid meta, and double-hybrid functionals in conjunction with correlation consistent basis sets

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

Escolha de nível de teoria/base

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

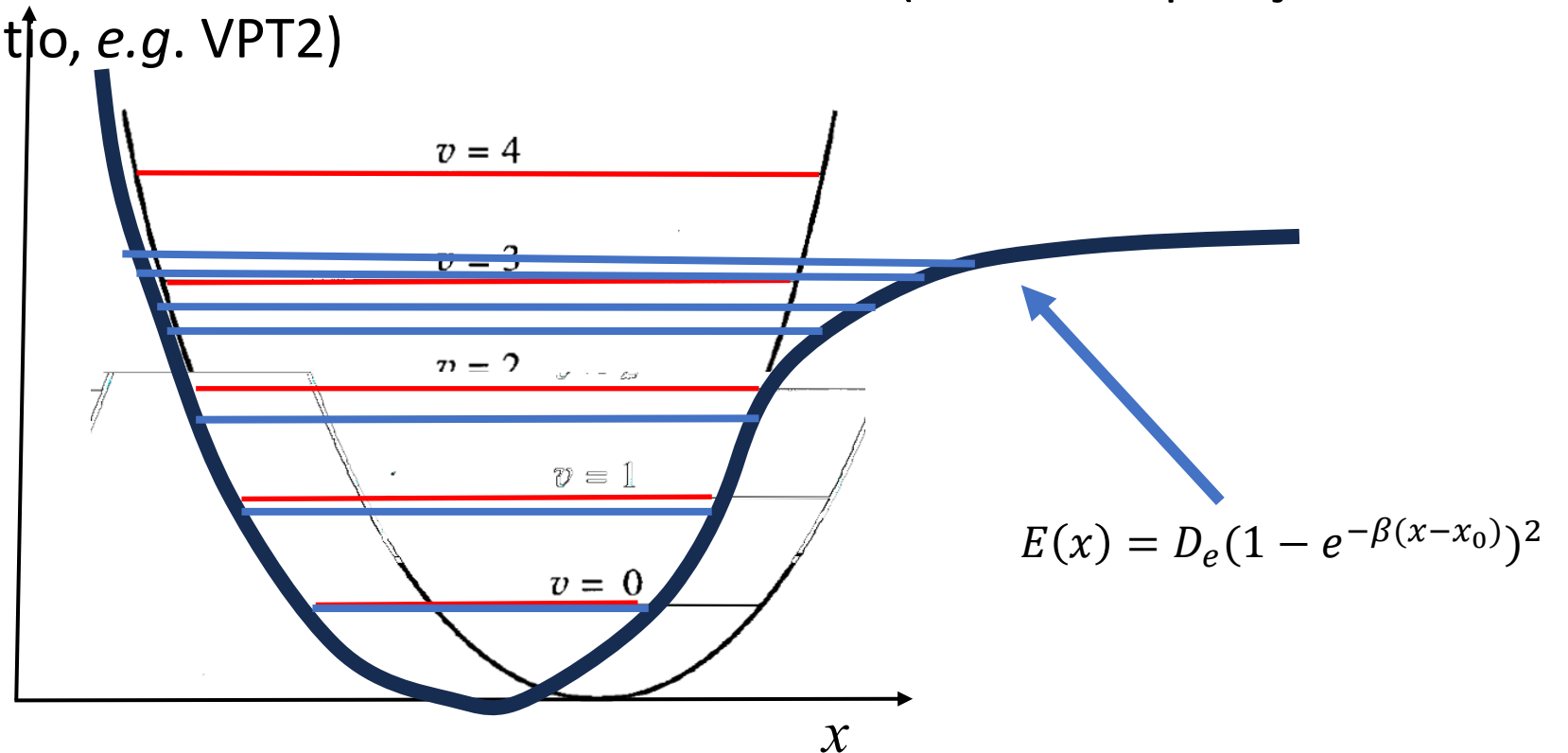
Molecules in the CCCBDB mostly have the following constraints:

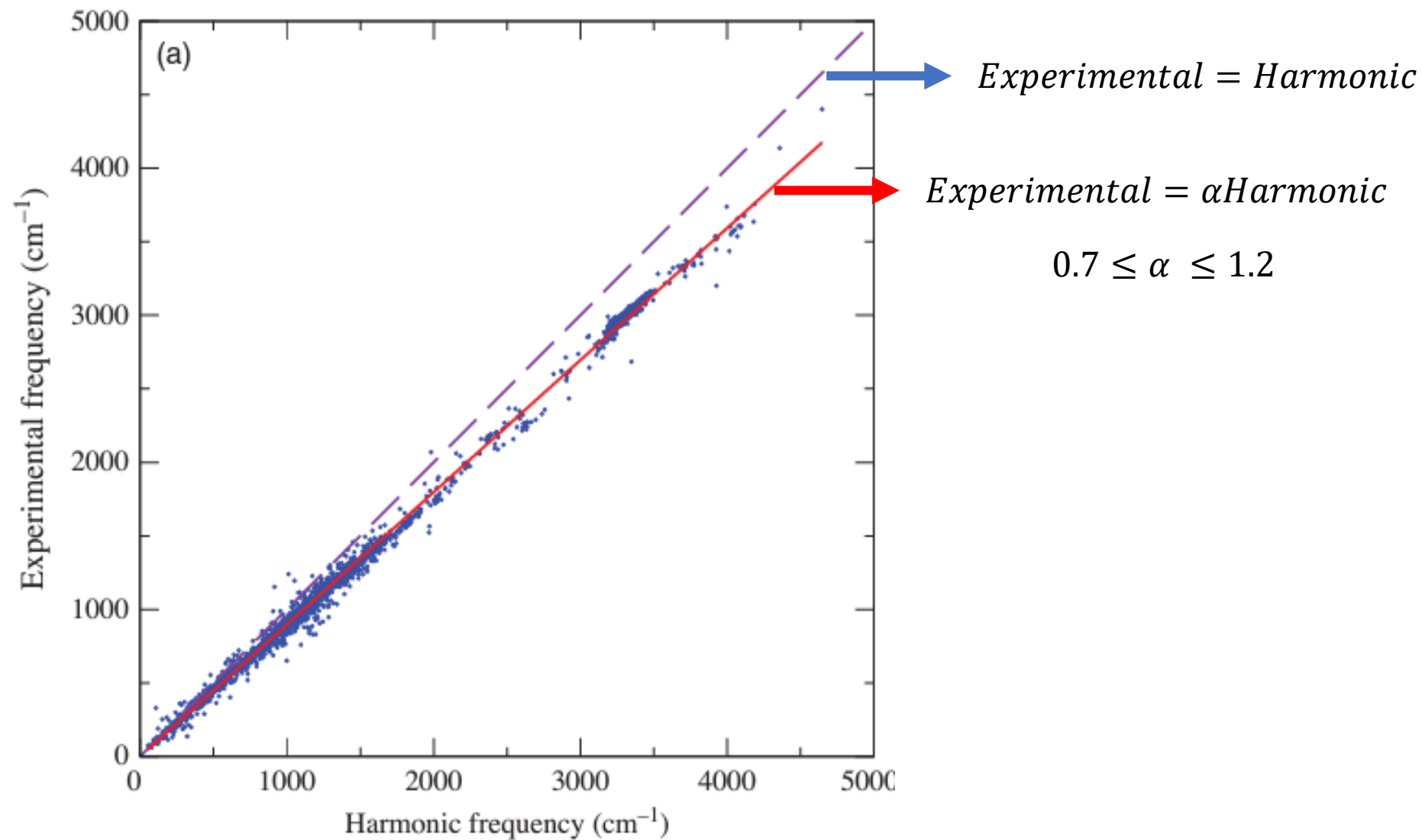
- Well-established experimental heat of formation.
- Atoms with atomic number less than 36 (Krypton) with only a few transition metals. We have added a few molecules containing Te, I, and Xe
- Less than 15 heavy atoms and less than 30 atoms total. Except for a few larger molecules: tetracene, triphenylmethane,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

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

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 (em contraposição ao seu cálculo explícito, e.g. VPT2)





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
*
```

```
!B3LYP OPT FREQ def2-TZVP PAL4
* 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?

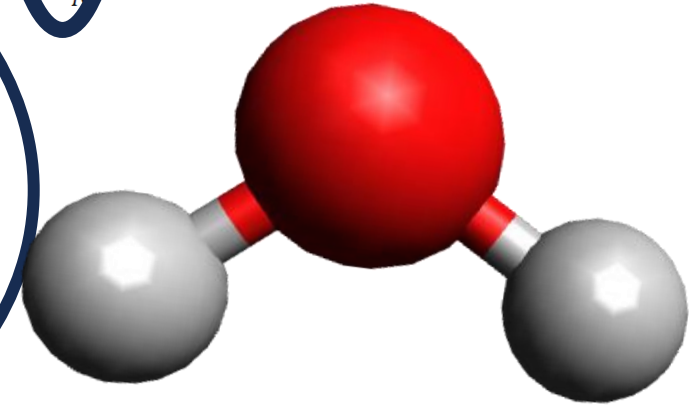
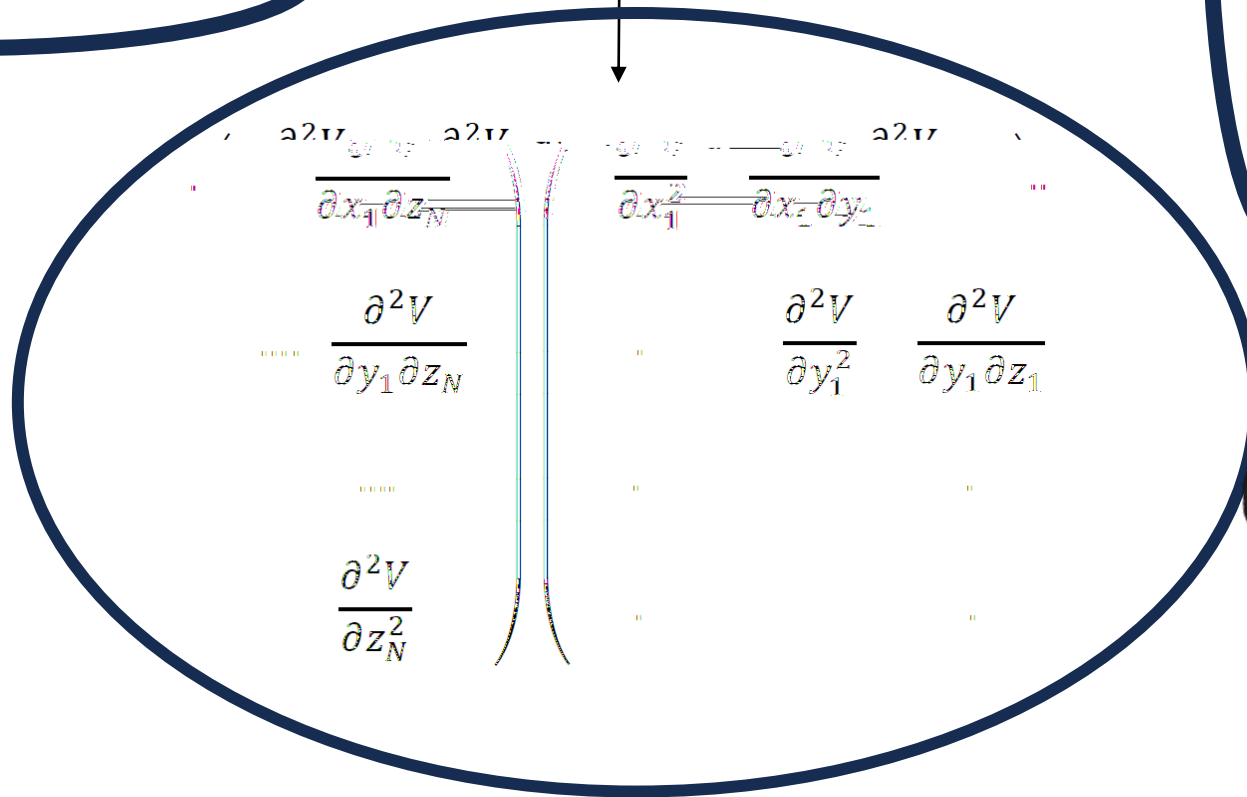
$$V = \frac{1}{2} \mathbf{X}^t$$

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



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

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 $3N$

```
Windows PowerShell X + -
```

```
Method : SCF
Type of density : Electron Density
Multiplicity : 1
Irrep : 0
Energy : -76.4260554032414348 Eh
Basis : AO

Electronic contribution:
X Y Z
-0.114422410 0.108625007 -0.034596446
-0.000000000 0.000000000 0.000000000

Total Dipole Moment : 0.574951555 -0.545791881 0.173823178
Magnitude (a.u.) : 0.611586449
Magnitude (Debye) : 2.062888814

-----
Rotational spectrum
-----

Rotational constants in cm-1: 27.555580 14.281237 9.406255
Rotational constants in MHz : 826095.491518 428140.721771 281992.431922

Dipole components along the rotational axes:
x,y,z [a.u.] : -0.000000 0.611586 -0.000001
x,y,z [Debye]: -0.000000 2.062889 -0.000000

Dipole moment calculation done in 0.0 sec

SCF HESSIAN
```

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

=> Explicit contributions done

Mass weighting the Hessian ... done

Scaling frequencies ... done

1: 0.00 cm**-1

3: 0.00 cm**-1

5: 0.00 cm**-1

7: 3781.35 cm**-1

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 |
| 1 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 |

3 ingredientes para realizar um cálculo

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

- Primeiro cálculo: Água

```
PS C:\orca\test_run\h2o_compara_metodo> get-content h2o_opt_B3LYP.inp
!B3LYP OPT NUMFREQ def2-TZVP PAL4
* xyz 0 1
  O      -4.00000      0.00000      0.00000
  H      -2.97365      0.00000      0.00000
  H      -3.99650     -0.97855      0.31165
*
```

ORCA NUMERICAL FREQUENCIES
(4-process run)

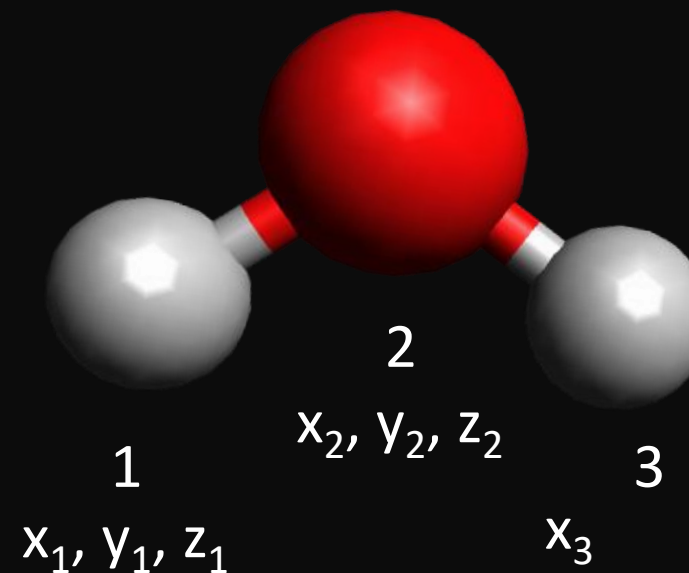
Number of atoms ... 3
Central differences ... used
Translation invariance ... used
Number of displacements ... 18 - 6
Numerical increment ... 5.000e-03 bohr
IR-spectrum generation ... on
Raman-spectrum generation ... off
Surface Crossing Hessian ... off

The output will be reduced. Please look at the following files:

SCF program output ... >.\H2O_opt_B3LYP.lastscf
Integral program output ... >.\H2O_opt_B3LYP.lastint
Gradient program output ... >.\H2O_opt_B3LYP.lastgrad
Dipole moment program output ... >.\H2O_opt_B3LYP.lastmom

List of participating nodes\H2O_opt_B3LYP.hostnames

<< Calculating gradient on displaced geometry 3 (of 12) >>
<< Calculating gradient on displaced geometry 1 (of 12) >>
<< Calculating gradient on displaced geometry 2 (of 12) >>
<< Calculating gradient on displaced geometry 4 (of 12) >>
<< Calculating gradient on displaced geometry 5 (of 12) >>
<< Calculating gradient on displaced geometry 6 (of 12) >>
<< Calculating gradient on displaced geometry 7 (of 12) >>
<< Calculating gradient on displaced geometry 8 (of 12) >>
<< Calculating gradient on displaced geometry 10 (of 12) >>
<< Calculating gradient on displaced geometry 9 (of 12) >>
<< Calculating gradient on displaced geometry 12 (of 12) >>
<< Calculating gradient on displaced geometry 11 (of 12) >>

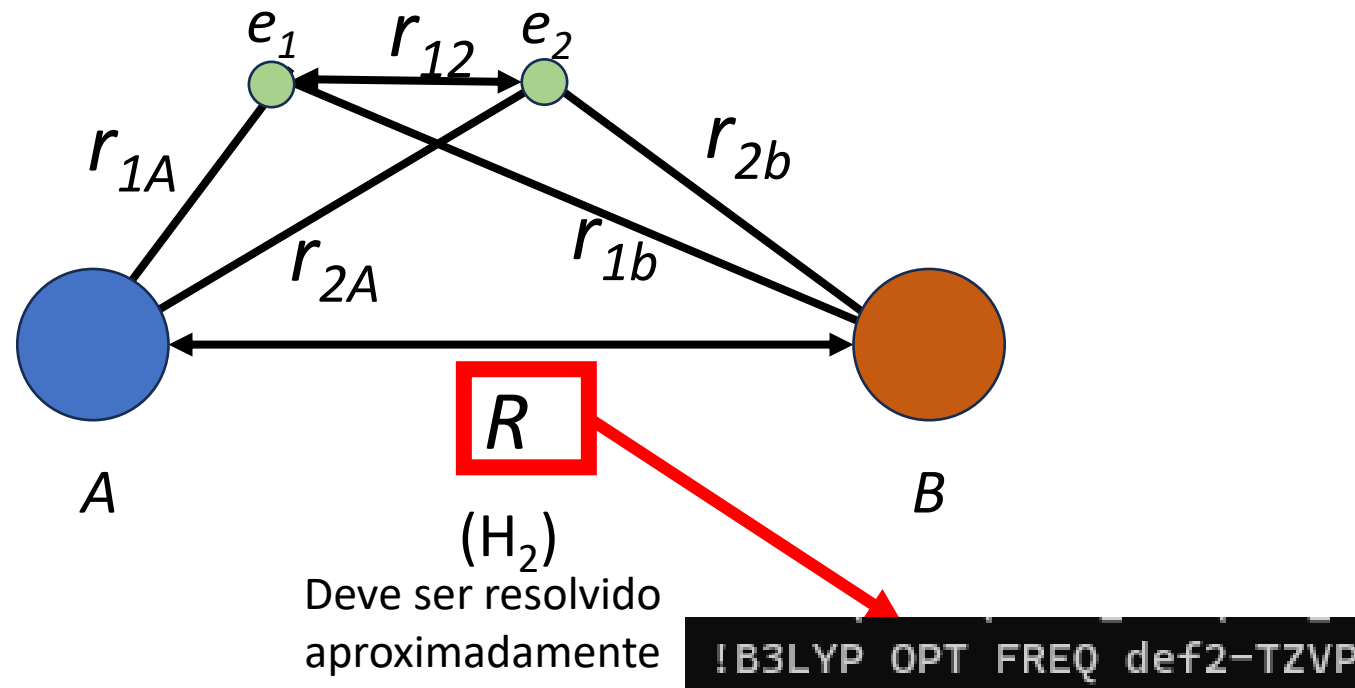


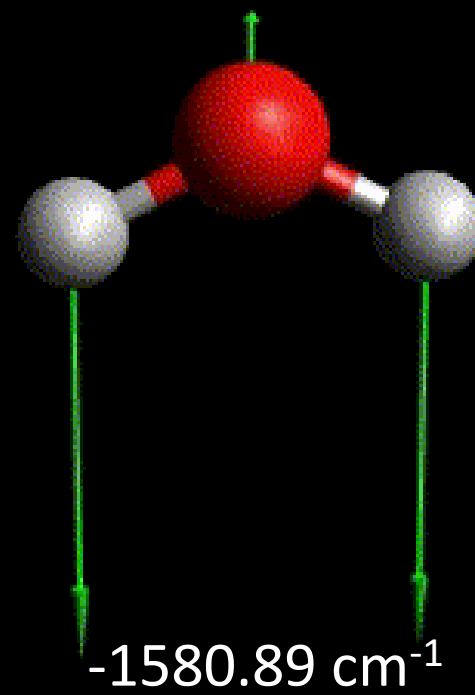
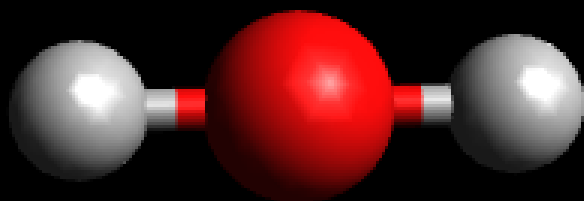
Cálculos *analíticos* ~~numéricos~~ ▼

- Quanto mais rápida e mais precisa é feita a avaliação de derivadas, melhor?
- Aproximadamente:
 - Uma propriedade que pode ser calculada analiticamente (por exemplo, uma derivada da energia em relação a coordenadas nucleares) leva o tempo necessário para o cálculo da energia
 - Uma propriedade calculada numericamente, *e.g.*, $\frac{dE}{dx} \cong \frac{E_2 - E_1}{x_2 - x_1}$, tende a levar mais tempo pela próprio número de pontos que deve ser calculado

Frequências imaginárias: o que são?

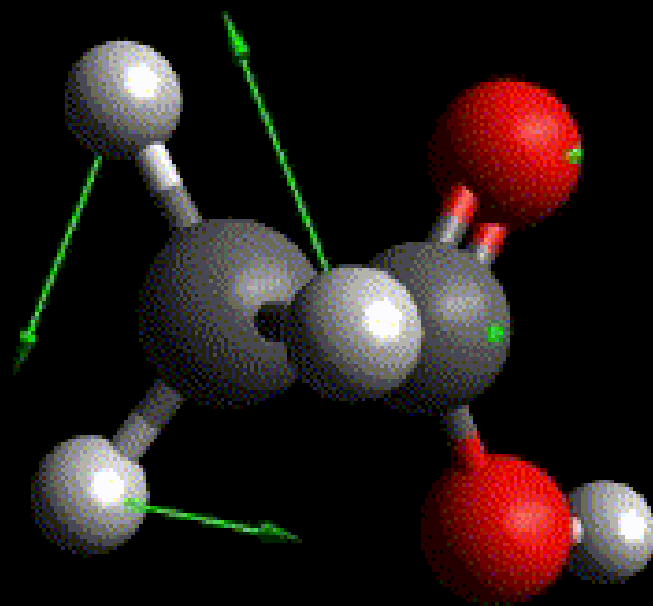
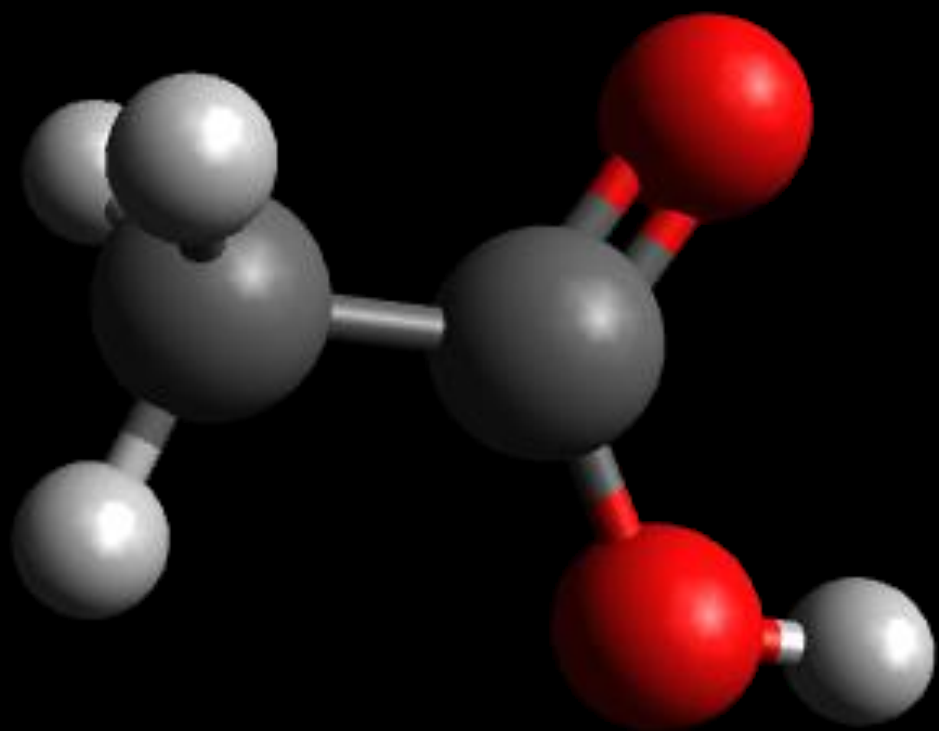
- Mostra que a estrutura está fora de um mínimo de energia \Leftrightarrow não está estável
- Pode estar associada a uma falha na descrição da estrutura da molécula





Frequências imaginárias: o que são?

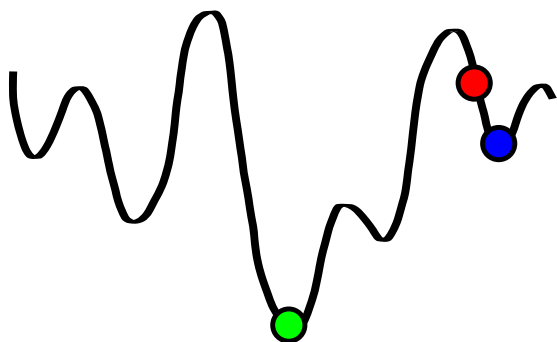
- Mostra que a estrutura está fora de um mínimo de energia \Leftrightarrow não está estável
- Pode estar associada a uma falha na descrição da estrutura da molécula
- Convergência da geometria otimizada



-85.78 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
 - Critério de convergência menor (caso do AcOH)
 - Mudança de algoritmo (*e.g.* GOAT)
 - ...



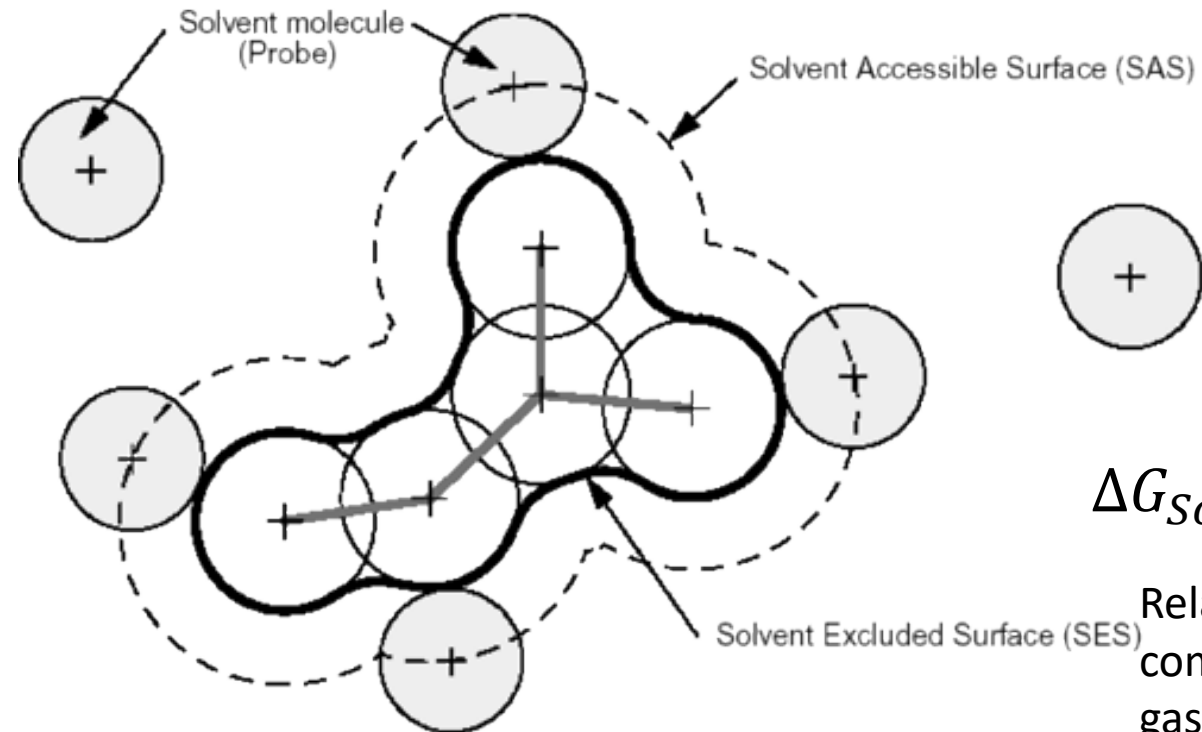
GOAT



Primeira aproximação para efeitos de fase condensada

- Os cálculos realizados até agora consideraram uma única molécula em fase gasosa
- Poderíamos gerar configurações da molécula interagindo (solvatação explícita) com o solvente (*e.g.*, SOLVATOR), porém o custo computacional aumenta
- 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

Primeira aproximação para efeitos de fase condensada



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

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

- 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 Molecular Dynamics Study

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

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071-Málaga, Spain, or

Departamento de Química Física, Universidad de Valencia, 46100-Burjassot (Valencia), Spain

Received: .

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[®]

Em resumo

- A escolha do par método/base depende do sistema: (idealmente) devem ser testadas ou (no mínimo) baseadas na literatura disponível
- Frequências imaginárias devem ser exploradas para poderem ser resolvidas
- Fatores de escala podem ser utilizados para reconciliar resultados de cálculos e resultados experimentais
- Métodos de solvatação implícita podem ser utilizados como uma primeira aproximação para descrição de fases condensadas

Slides/Exemplos/...

Vibros-IV



<https://github.com/vhпасchoal/Vibros-2023>

Slides/Exemplos/...

Vibros-V

SCAN ME



<https://github.com/vhпасchoal/Vibros-2025>