

## NCT: PACOTE DE TRATAMENTO DE COORDENADAS NORMAIS (VERSÃO 7)

Yoshiyuki Hase\*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP

Recebido em 19/9/03; aceito em 28/11/03; publicado na web em 27/05/04

NCT: NORMAL COORDINATE TREATMENT PACKAGE (VERSION 7). A new version of the normal coordinate analysis package NCT is presented. The upgrade was mainly devised to enable the NCT package to manipulate easily the Hessian matrix evaluated by quantum chemical calculations. Program codes were almost wholly rewritten to be more efficient with GNU Fortran77, or g77, and compiled under FreeBSD and MS-DOS with the DJGPP implementation. Three typical usages of the program package are presented by giving the related input and output files. Functionality of the programs was carefully and satisfactorily checked for some sample calculations.

Keywords: normal coordinate analysis; vibrational spectroscopy; software development.

## INTRODUÇÃO

De modo geral, os movimentos vibracionais dos átomos pertencentes às moléculas poliatômicas são muito complexos. Os átomos não se movimentam em fase sincronizada e nem mostram movimento ciclicamente repetitivo. Entretanto, as vibrações podem ser expressas como superposição das vibrações normais, as quais são representadas pelas ondas estacionárias e possuem suas devidas frequências vibracionais.

A análise de coordenadas normais é, justamente, a procura da composição destas vibrações normais em termos das coordenadas de base propriamente escolhidas. Tal método é uma ferramenta teórica e computacional, comumente utilizada nos estudos vibracionais, com os métodos experimentais de espectroscopias de absorção no infravermelho e de espalhamento Raman.

Existem vários programas de computação, desenvolvidos nos diferentes laboratórios, para se tratar a análise de coordenadas normais. O projeto NCT, iniciado em 1972 no LEM/ IQ/USP, tem como objetivo escrever o conjunto de programas, de acordo com o método da matriz **GF** desenvolvido pelo Wilson<sup>1</sup>. Desde 1975, o projeto vem sendo desenvolvido no GEqV/IQ/UNICAMP, aperfeiçoando principalmente os programas ao novo ambiente computacional e aos avanços da química computacional. A nova versão 7 acrescenta ao NCT a facilidade de estudos em conjunto com os cálculos químicos quânticos. A matriz hessiana é computada em coordenadas cartesianas pelas teorias das estruturas eletrônicas. A maior parte da versão anterior<sup>2</sup> foi reescrita para um melhor desempenho com o compilador GNU Fortran77, ou g77. Os programas foram compilados e testados com sucesso no ambiente FreeBSD versão 3.4. Os mesmos programas-fonte foram também compilados e executados satisfatoriamente com o g77 do Projeto DJGPP versão 2.02, adaptado ao ambiente MS-DOS/Windows.

## ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS

Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer e o modelo do oscilador harmônico, a equação de Schrödinger vibracional para sistema com N átomos torna o problema de 3N-6 equações de onda

separadas em cada uma das 3N-6 vibrações normais. Portanto, a função de onda vibracional  $\varphi(Q_k)$  correspondente à vibração normal  $Q_k$  é a solução da equação de Schrödinger unidimensional

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{d^2\varphi(Q_k)}{dQ_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \varphi(Q_k) = \varepsilon(Q_k) \varphi(Q_k).$$

A coordenada normal pode ser expressa pela função estacionária

$$Q_k = A_k \sin(2\pi c \tilde{\nu}_k t + \delta)$$

e a energia deste modo vibracional é dada pela equação

$$\varepsilon(Q_k) = hc \tilde{\nu}_k \left( n_k + \frac{1}{2} \right),$$

onde h é a constante de Planck e  $n_k$  é o número quântico vibracional da vibração normal  $Q_k$ . A frequência  $\tilde{\nu}_k$ , em  $\text{cm}^{-1}$ , é relacionada com o parâmetro de frequência  $\lambda_k$  pela fórmula

$$\tilde{\nu}_k = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\lambda_k}.$$

Esta frequência vibracional pode ser observada experimentalmente nos espectros, através da espectroscopia de absorção no infravermelho ou do espalhamento Raman.

Classicamente, segundo o método da matriz **GF** de Wilson<sup>1</sup>, as energias vibracionais cinética (T) e potencial (V) da molécula são escritas, em termos de coordenadas normais (**Q**), nas formas de

$$T = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \mathbf{E} \dot{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 \quad \text{e} \quad V = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_{kk} Q_k^2,$$

respectivamente, onde **E** é a matriz identidade e **Λ**, a matriz diagonal composta pelos parâmetros de frequência. Por outro lado, as energias vibracionais podem ser expressas, de modo geral, usando um vetor de coordenadas de base **Y** apropriado, pelas equações

$$T = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Y}} \mathbf{G} \dot{\mathbf{Y}} \quad \text{e} \quad T = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Y}} \mathbf{G} \mathbf{Y}^{-1},$$

\*e-mail: hase@iqm.unicamp.br

onde  $\mathbf{G}$  é a matriz de energia cinética e  $\mathbf{F}$ , a matriz de energia potencial. A transformação linear de coordenadas  $\mathbf{Y}$  para as coordenadas normais  $\mathbf{Q}$  é sempre garantida quando escolhemos devidamente uma matriz  $\mathbf{L}$  tal que

$$\mathbf{Y} = \mathbf{LQ}.$$

Baseando-se nas relações acima definidas, a equação secular é simbolicamente escrita por

$$\mathbf{GFL} = \mathbf{LE}\lambda \text{ ou } |\mathbf{GF} - \mathbf{E}\lambda| = 0.$$

Logo, a análise de coordenadas normais é equivalente à diagonalização da matriz produto  $\mathbf{GF}$ , procurando uma matriz de transformação  $\mathbf{L}$  adequada. Os parâmetros de frequência, obtidos como os autovalores, são posteriormente transferidos às frequências vibracionais e a matriz  $\mathbf{L}$  dará informação sobre os modos vibracionais, ou seja, a atribuição das bandas vibracionais.

Na prática, a matriz da energia cinética pode ser determinada diretamente, usando as coordenadas cartesianas de deslocamento  $\mathbf{X}$  e a matriz diagonal  $\mathbf{M}$  de peso atômico.

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{X}} \mathbf{G}_X^{-1} \dot{\mathbf{X}} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{X}} \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}}$$

Por outro lado, a energia potencial é expressa de maneira mais conveniente pelas coordenadas internas  $\mathbf{R}$  (estiramentos das ligações, deformação dos ângulos, torções dos ângulos diedros, entre outros).

$$\mathbf{V} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{R}} \mathbf{F}_R \mathbf{R}$$

Para a equação secular ser resolvida para as matrizes  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{G}$  expressas no mesmo sistema de coordenadas, a matriz  $\mathbf{B}_R$  é definida entre os sistemas de coordenadas  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{X}$ .

$$\mathbf{R} = \mathbf{B}_R \mathbf{X}$$

### Programas de computação

O conjunto de programas NCT consiste, atualmente, de sete componentes, os quais são agrupados em três categorias. O primeiro grupo de programas (BEL, GEL, FEL e XEL) é usado para preparar os elementos das matrizes  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{G}$ , a partir de dados num arquivo comum de entrada de NCT com a extensão *bgf*. O programa NCA é o único membro do segundo grupo a resolver a equação secular com as matrizes  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{G}$  e o arquivo de entrada com a extensão *nca*. Este programa possui a capacidade de refinar valores de constantes de força, para que as frequências calculadas reproduzam os dados experimentais observados. O último grupo é dos programas de pré-processamento da matriz  $\mathbf{F}$ ; FX-G98, FX-GMS, FX2FS e FX4FS. Sua função é a interface entre o pacote NCT e os cálculos pelos métodos quânticos eletrônicos, precisamente matrizes hessianas com base em coordenadas cartesianas.

Os tratamentos de coordenadas normais podem ser aperfeiçoados com o emprego dos recursos de simetria molecular ou cristalina. Entretanto, nesta nota, os três procedimentos característicos, tomados normalmente nos estudos químicos vibracionais, são descritos brevemente sem consideração de propriedades de simetria. Os fluxogramas acompanhados mostram o uso dos programas componentes e os arquivos relacionados, de entrada e de saída, inclusive os arquivos intermediários. Os detalhes dos itens não são dados aqui e

podem ser encontrados no Manual de Usuários<sup>3</sup>, distribuído juntamente com o pacote NCT.

### Cálculos baseados nas coordenadas internas

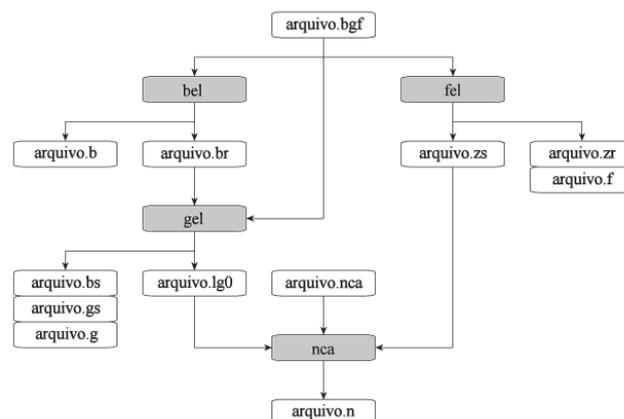
Na maioria dos casos, a análise de coordenadas normais é aplicada para as moléculas livres, usando as coordenadas internas  $\mathbf{R}$ . Diversos campos de força, tais como de valência e de Urey-Bradley, podem ser considerados nos cálculos. Nestes casos, os programas BEL, GEL e FEL são todos necessários na preparação numérica dos elementos das matrizes  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{G}$ . O Esquema 1 mostra o fluxograma de funcionamento dos programas e dos arquivos de entrada e de saída. O programa GEL calcula a matriz  $\mathbf{G}_R$ , definida para  $\mathbf{R}$ , a partir de  $\mathbf{B}_R$  previamente fornecida por BEL com os pesos atômicos.

$$\mathbf{G}_R = \mathbf{B}_R \mathbf{M}^{-1} \tilde{\mathbf{B}}_R$$

A partir de  $\mathbf{G}_R$  e da matriz  $\mathbf{F}_R$  preparada por FEL, o programa NCA resolve a equação secular

$$|\mathbf{G}_R \mathbf{F}_R - \mathbf{E}\lambda| = 0.$$

As frequências calculadas, os dados úteis para interpretar os modos normais e as etapas de ajuste dos valores das constantes de força, são dadas no último arquivo, que é criado por NCA, com o nome de *arquivo.n*.



Esquema 1. Fluxograma para os cálculos baseados em coordenadas internas

### Cálculos baseados nas coordenadas cartesianas

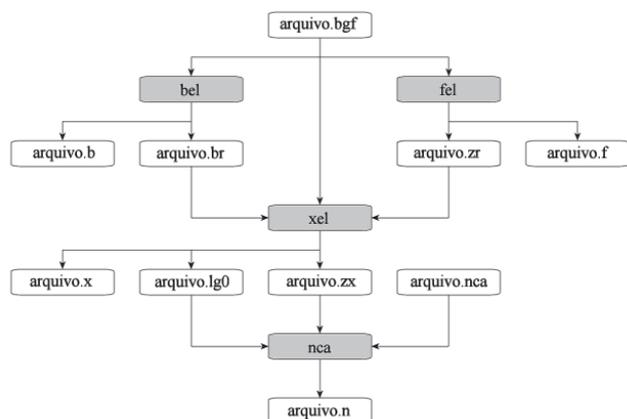
Cálculos de coordenadas normais podem ser efetuados baseando-se nas coordenadas cartesianas, de maneira bastante semelhante ao uso de coordenadas internas. O fluxograma é dado no Esquema 2. Este modelo de cálculos é particularmente importante nos estudos das vibrações de rede dos monocristais. Desta vez, o programa utilizado é o XEL ao invés do GEL. A matriz  $\mathbf{F}_R$  é transformada para a  $\mathbf{F}_X$  pela equação usando a matriz  $\mathbf{B}_R$  do programa BEL

$$\mathbf{F}_X = \tilde{\mathbf{B}}_R \mathbf{F}_R \mathbf{B}_R$$

e a equação secular a ser considerada é

$$|\mathbf{G}_X \mathbf{F}_X - \mathbf{E}\lambda| = |\mathbf{M}^{-1} \mathbf{F}_X - \mathbf{E}\lambda| = 0$$

onde  $\mathbf{G}_X = \mathbf{M}^{-1}$  e a matriz diagonal tendo como elementos as massas atômicas recíprocas.

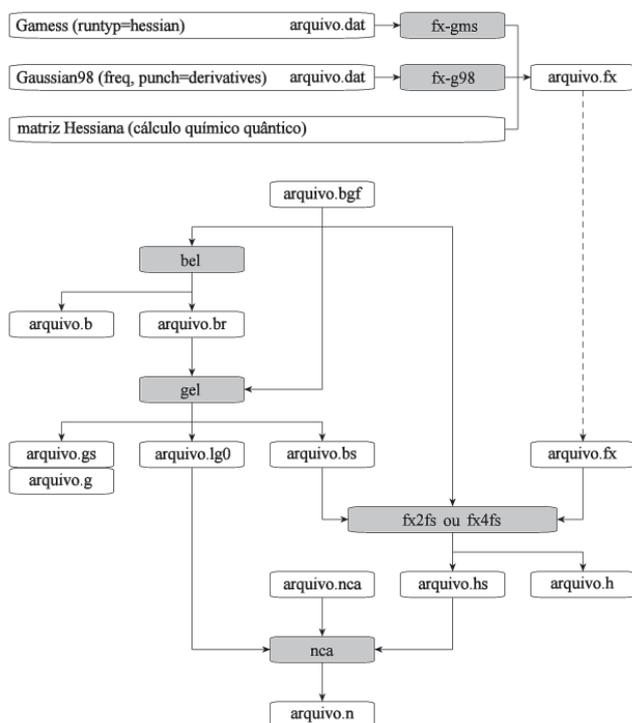


Esquema 2. Fluxograma para os cálculos baseados em coordenadas cartesianas

### Cálculos baseados nos métodos químicos quânticos computacionais

O Esquema 3 mostra a análise de coordenadas normais com a matriz hessiana determinada pelos cálculos químicos quânticos. Este processo pode ser utilizado por diferentes motivos, tais como limpeza de frequências vibracionais das contaminações, devido aos movimentos de translação e rotação da molécula como um todo; cálculo de distribuição de energia potencial tradicional na espectroscopia vibracional e obtenção da matriz  $L$  em base nas coordenadas internas. Os fatores de escalonamento das constantes de força podem ser estudados ajustando os seus valores comparando as frequências calculadas com as frequências experimentais.

Os programas Gamess<sup>3</sup> e Gaussian98<sup>4</sup> são os mais usados neste



Esquema 3. Fluxograma para os cálculos baseados em métodos químicos quânticos computacionais

momento no IQ/UNICAMP para realizar os cálculos pelas teorias de estrutura eletrônica molecular.

O programa FX-GMS extrai a matriz hessiana do *arquivo.dat*, saída do Gamess com opção Runtyp=Hessian, e transforma esta matriz no formato de NCT em *arquivo.fx*. A matriz hessiana numérica, assim determinada, é chamada de matriz  $F_X^{QC}$  no NCT, a qual é distinguida da matriz  $F_X$  de definição geral. Para o Gaussian98 com opções Freq e Punch=Derivatives, o programa FX-G98 deve ser empregado na transformação do *arquivo.dat* para o *arquivo.fx*.

Os outros programas de cálculos de estrutura eletrônica molecular ou cristalina podem ser utilizados para obter a matriz hessiana analítica ou numericamente. Neste caso, o *arquivo.fx*, que é legível no NCT, deve ser montado manualmente, acompanhando o exemplo para consultar o seu formato.

Em seguida, o *arquivo.fx* é processado por FX2FS ou FX4FS para obter o *arquivo.hs*, onde guardamos informações relacionadas aos elementos da matriz  $F_X^{QC}$  expandida em termos das constantes de força em coordenadas internas, ou seja, a matriz  $F_R^{QC}$ .

$$F_R^{QC} = \tilde{B}_R^{-1} F_X^{QC} B_R^{-1}$$

A diferença entre os programas FX2FS e FX4FS está na fórmula aplicada no cálculo dos elementos da matriz  $B_R^{-1}$ . O programa FX2FS utiliza a equação onde os elementos são computados apenas pela matriz,

$$B_R^{-1} = \tilde{B}_R (B_R \tilde{B}_R)^{-1},$$

embora, o programa FX4FS use a relação tradicional

$$B_R^{-1} = M^{-1} \tilde{B}_R G_R^{-1}.$$

Os dois programas devem fornecer o mesmo resultado teoricamente, pois na prática eles podem apresentar ligeira diferença, devido ao arredondamento nos processos de cálculos numéricos computacionais.

Para compensar, mesmo que parcialmente, o efeito da omissão ou da consideração incompleta da correlação eletrônica, o efeito de truncamento do conjunto de base usado e o modelo de oscilador harmônico, os quais são utilizados normalmente nos cálculos químicos quânticos, introduzimos os fatores de escalonamento à matriz  $F_R^{QC}$ , definindo uma nova matriz  $H_R$ .

$$H_R = C^{1/2} F_R^{QC} C^{1/2}$$

Os componentes da matriz  $C$  diagonal são os fatores de escalonamento para as coordenadas internas correspondentes. O uso da matriz identidade como a matriz  $C$ , ou seja, sem considerar o escalonamento na matriz  $F_R^{QC}$ , deve reproduzir as frequências calculadas pelo método químico quântico considerado.

As frequências vibracionais e os modos normais são determinados pelo programa NCA como solução da equação secular

$$|G_R H_R - E\lambda| = 0.$$

Do mesmo programa, os valores de escalonamento das constantes de força podem ser refinados manualmente ou pelo procedimento dos mínimos quadrados.

## RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os programas do Esquema 1 foram testados para as coordenadas de base internas, contra os cálculos padrões apresentados pela

subcomissão de espectroscopia e estrutura molecular da IUPAC<sup>5</sup>. As moléculas são água, metano e acetonitrila. Os resultados são totalmente idênticos - com a exceção do arredondamento detectado em alguns números calculados - comparando com os dados na literatura, confirmando a qualidade dos programas BEL, GEL, FEL e NCA.

O Esquema 2 foi examinado usando a molécula de água em coordenadas cartesianas e o hidróxido de magnésio mono-cristalino. As constantes de força de valência refinadas pelo método de mínimos quadrados da primeira molécula são completamente iguais às obtidas pelas coordenadas internas através do Esquema 1. Quanto ao hidróxido de magnésio mono-cristalino, os elementos das matrizes reproduzem os valores manualmente calculados. Estes resultados mostram o funcionamento correto do programa XEL e as partes dos programas BEL, FEL e NCA, direcionadas ao tratamento de monocristais.

No Esquema 3, a molécula da acrilonitrila foi utilizada para a teste. As frequências vibracionais foram computadas, em primeiro lugar, pelos programas Gamess e Gaussian98 no nível de aproximação Hartree-Fock, usando os conjuntos de base 4-31G\*\* na geometria molecular antecipadamente otimizada. Ambos os cálculos deram os mesmos resultados, inclusive as contaminações nas frequências pelos movimentos translacionais e rotacionais. Pelo recurso da limpeza das frequências, disponível apenas no programa Gamess, as frequências vibracionais totalmente puras foram também determinadas. Usando a estrutura molecular otimizada e a matriz hessiana  $F_x^{QC}$  impura, a análise de coordenadas normais pelo NCT, sem escalonamento das constantes de força, resultou em frequências vibracionais

exatamente compatíveis com as puras pelo programa Gamess, mostrando assim a precisão dos programas do terceiro grupo.

A distribuição do pacote NCT contém os programas compilados no ambiente FreeBSD ou no ambiente MS-DOS/Windows, o Manual de Usuários, os arquivos de entrada e intermediários e os resultados calculados para os exemplos acima testados.

## REFERÊNCIAS

1. Wilson, Jr., E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C.; *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill: New York, 1955.
2. Hase, Y.; *NCT6: Normal Coordinate Treatment Package (Version 6)*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.
3. Schmidt, W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A.; *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
4. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; *Gaussian 98 (Revision A.7)*; Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
5. IUPAC; *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 121.