

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Fakultät für Chemie und Pharmazie

Didaktik der Chemie

Anleitung zum Berechnen von IR-Spektren

Material zum Experimentalvortrag
„Kontext Astrochemie“

Jordan Karg

Installation und Einrichtung

Eine weitverbreitete kostenlose Software für quantenchemische Rechnung ist ORCA. Der Download erfolgt über das [ORCA-Forum](#). Dort muss man sich zunächst einen Account anlegen. Hat man dies getan, kommt man durch Klicken des Download-Icons auf die Übersicht aller ORCA Versionen. Man wählt nun die aktuellste Version und lädt den Installer für das eigene Betriebssystem herunter. Für ein 64bit Windowsbetriebssystem wäre das z.B. das Feld mit dem Text „ORCA X.X.X, Windows, 64bit, Installer“.

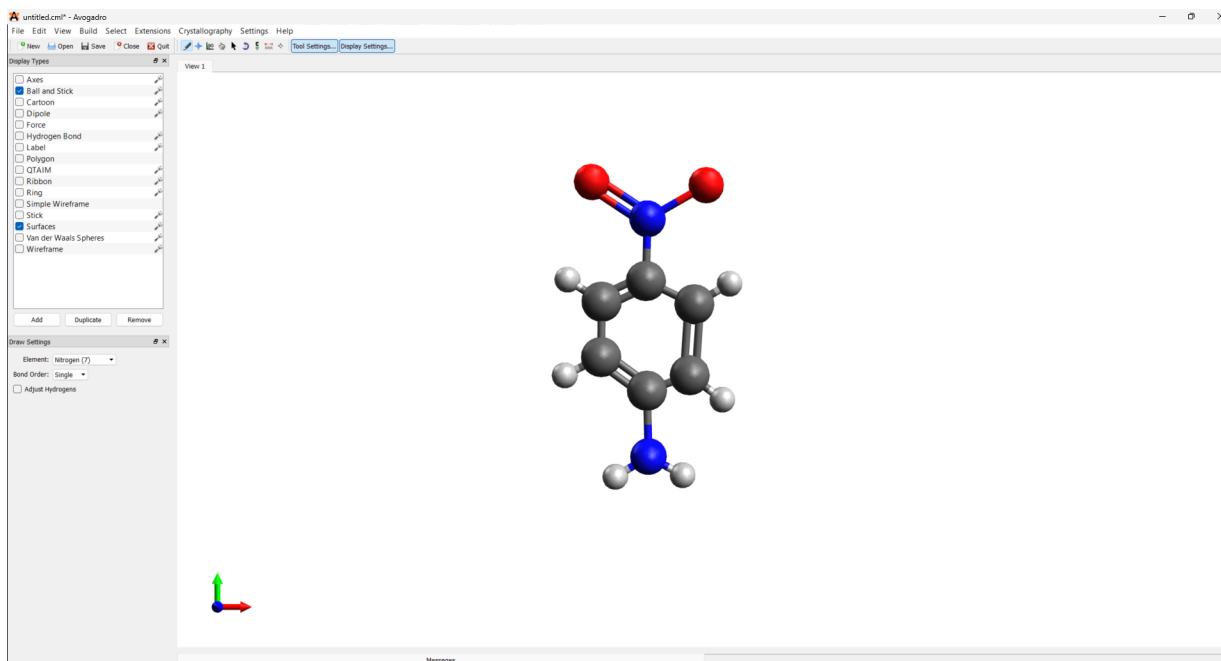
Hat man den Installer heruntergeladen und die Software installiert, sollte man sich den Installationspfad merken. Normalerweise sollte das `C:\ORCA_X.X.X` sein. Es ist wichtig, dass man weiß, wo ORCA installiert ist, da man das Programm später über die Konsole aufrufen muss.

Es bietet sich an, auch ein Visualisierungsprogramm zu installieren. Dafür gibt es diverse Möglichkeiten, am besten ist jedoch Avogadro, da es dieses in einer ORCA-Kompatiblen Version gibt. Diese kann auch über das ORCA-Forum heruntergeladen werden. Der Download-Link findet sich wieder im „Downloads“-Bereich.

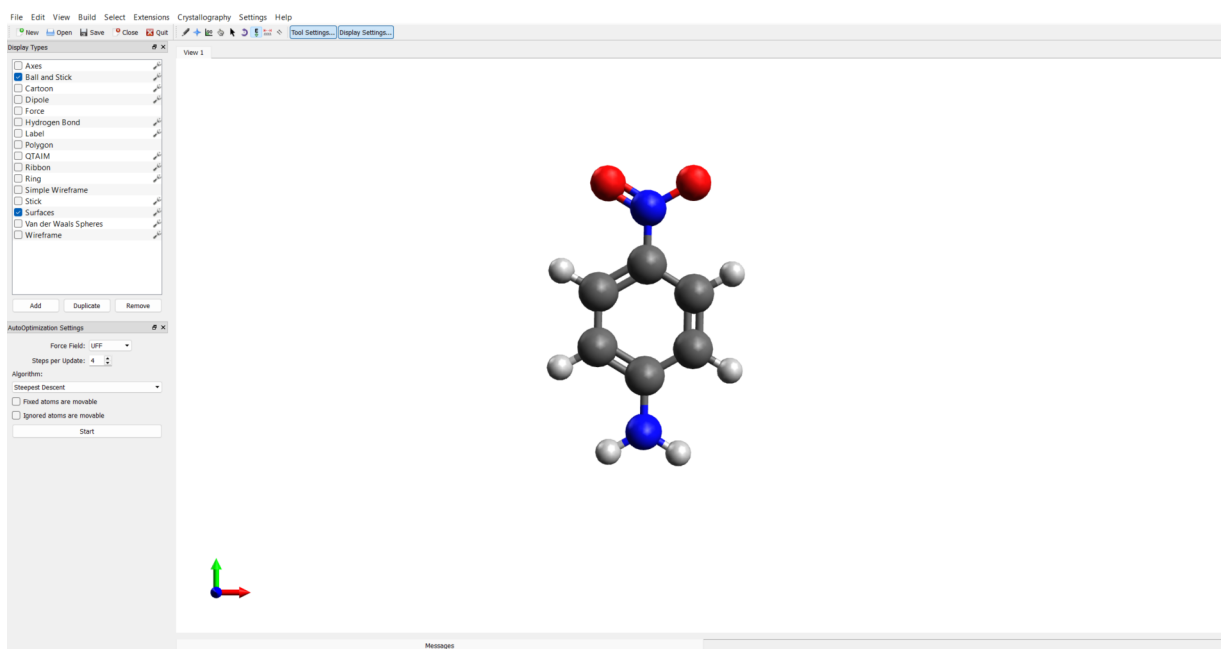
Erstellen einer Input-File

Die Dateien, aus denen ORCA ausliest was es tun soll und wie das betrachtete Molekül aussieht, sind im `.inp`-Format. Am einfachsten ist es diese mit Avogadro zu erstellen. Dafür öffnet man zunächst Avogadro. Nun kann man das gewünschte Molekül zeichnen. Dafür wählt man links im Bildschirm die Atomsorte sowie die Anzahl der Bindungen, die gezeichnet werden sollen, aus. Zum Zeichnen einer Bindung klickt man in das View-Feld und zieht – während man gedrückt hält – die Bindung auf die gewünschte Länge. Lässt man los, so wird an den Anfangspunkt und den Endpunkt jeweils ein Atom platziert. Hat man die Funktion *Adjust Hydrogens* aktiviert, werden entsprechend viele Wasserstoffatome ergänzt. Möchte man nun an eines der Atome eine weitere Bindung setzen, so klickt man dieses als Startpunkt an und verfährt wie vorher. Durch Auswahl anderer Atomsorten und dem Einbringen von Mehrfachbindungen lassen sich nun komplexere Moleküle zeichnen. Möchte man ein Atom wieder löschen, so kann man das durch einen Rechtsklick auf dieses machen.

Für das Beispiel hier soll nun die Verbindung *p*-Nitroanilin untersucht werden. Eine erste gezeichnete Struktur könnte wie folgt aussehen:



Diese Geometrie ist (offensichtlich) noch nicht optimiert. Um Rechenzeit zu sparen kann man eine erste günstige Optimierung in Avogadro direkt machen. Dafür muss man in der Menüleiste auf den *Auto Optimization Tool*-Knopf drücken (E mit grünem Pfeil). Im nun geöffneten Menü muss lediglich auf „Start“ gedrückt und gewartet werden, bis die Optimierung abgeschlossen ist. Dann kann sie wieder gestoppt werden. Das Molekül sieht nun folgendermaßen aus:



Um nun die Input-File zu erstellen, geht man über den Reiter *Extensions* → *ORCA* → *Generate ORCA Input*. Es öffnet sich ein neues Fenster, in dem man (theoretisch) Basissatz

und ähnliches auswählen kann. Da aber nicht alle in ORCA verfügbaren Basissätze und Funktionale in Avogadro enthalten sind, bietet es sich an nur die Input-File zu erstellen und diese dann selbst zu bearbeiten. Dafür klickt man unten rechts auf den *Generate...*-Button. Man kann die Datei nun benennen und abspeichern.

Um eine übersichtliche Ordnerstruktur zu erhalten, bietet es sich an, für jede Verbindung einen eigenen Sammelordner anzulegen, in dem die einzelnen Rechnungen gespeichert sind. Im Fall dieses Beispiels würde man also einen Ordner anlegen, der z.B. `pNitroanilin_Rechnung` heißt und legt innerhalb dieses Ordners einen Unterordner an, der `1_Opt` genannt wird. In diesem speichert man nun die Datei als `pNitroanilin_opt.inp` ab.

1. Geometrieoptimierung

Die Datei lässt sich nun mit einem Editorprogramm (z.B. der standardmäßig installierte Texteditor) bearbeiten. Sie hat folgenden Aufbau:

```
1  # Hier werden Kommentare geschrieben werden, das Key-Symbol ist das '#'.
2  # Es ist sinnvoll hier die Art der Rechnung und der Verbindung
   aufzuschreiben.
3  #
4  ! Mit '!' werden Operationen, Basissätze, Funktionale, etc. vorgegeben.
5  !
6
7  * xyz Ladung (... , -1, 0, 1, ...) Spinzustand (1 = Singulett, 2 =
   Dublett, ...)
8  Hier stehen die Koordinaten der einzelnen Atome.
9  *
10
11
12  Wichtig ist, dass unter dem Koordinatenblock noch zwei Leerzeilen
   gelassen werden. Die macht Avogadro automatisch und sie dürfen nicht
   gelöscht werden.
13
```

Für die Beispielrechnung kann man ein Standardfunktional und -basissatz nehmen, z.B. B3LYP und 6-311G(d,p), das würde in diesem Fall aber zu Problemen mit der Frequenzrechnung führen. Um das zu umgehen, muss das bessere Funktional ω B97X-D3 mit dem Basissatz def2-TZVP verwendet werden. Der Code sähe dann wie folgt aus:

```
1  #Geometrieoptimierung von p-Nitroanilin
2  #
3  ! WB97X-D3 def2-TZVP
4  ! TIGHTOPT
5  ! Normalprint
```

```

6      ! PrintBasis
7      ! PrintMOs
8
9      * xyz 0 1
10     Koordinaten
11     *
12

```

Das wichtige Keyword ist `! TIGHTOPT`, dies sorgt dafür, dass eine Geometrieoptimierung durchgeführt wird. Anstelle dessen kann man auch `! OPT` oder `! VERYTIGHTOPT` verwenden, hier sind die Konvergenzkriterien etwas kleiner bzw. größer, sodass man je nach verfügbaren Ressourcen entscheiden kann, ob man eher eine schnelle und ungenauere oder langsamere aber dafür genauere Rechnung haben möchte. Mit `! Normalprint` teilt man dem Programm mit, dass die Ausgabedatei von normaler Größe sein soll, das reicht für die meisten Anwendungen vollkommen aus. Möchte man sehr spezifische Werte wissen, so kann man auch `! Largeprint` verwenden.

`! PrintBasis` und `! PrintMOs` sorgt dafür, dass man die Ausgabedatei später in Avogadro öffnen kann und die Molekülorbitale betrachten kann.

Bevor man die Rechnung starten kann, muss man die Eingabeaufforderung für Windows öffnen. In dieser muss man nun in den `1_Opt`-Ordner navigieren. Möchte man in einen Ordner hinein, so reicht es `cd <Name des Ordners>` einzugeben, man kann sich allerdings immer nur eine Ebene nach unten oder oben bewegen. Möchte man eine Ebene nach oben, so lautet der Befehl `cd ...`

Angenommen, der `pNitroanilin` Ordner liegt unter `Documents`, so bewegt man sich erst mit `cd Documents` in den entsprechenden Ordner. Anschließend geht man per `cd p-Nitroanilin` und `cd 1_Opt` in den Ordner mit der `.inp`-Datei.

Zum Starten der Rechnung braucht man nun den Speicherort von ORCA. Liegt dieses direkt auf der `C:-`Platte, so ist der Befehl:

```

1      C:\ORCA_X.X.X\orca.exe pNitroanilin_opt.inp > pNitroanilin_opt.out
2

```

Anstelle des `x.x.x` muss die verwendete Version von ORCA stehen. Mit `Enter` kann die Rechnung nun gestartet werden. Man sieht, dass diese beendet ist, wenn man wieder in der Konsole schreiben kann. Da man ein recht gutes Funktional verwendet, wird es zwischen 30 und 60 Minuten dauern, bis die Rechnung abgeschlossen ist.

Ist die Rechnung beendet, muss man überprüfen, ob sie gelungen ist. Dafür geht man in die `pNitroanilin_opt.out`-Datei und sucht per `Strg+F` nach Hurray (s. Abb. 1.)

----- Geometry convergence -----			
Item	value	Tolerance	Converged
Energy change	-0.0000002113	0.0000010000	YES
RMS gradient	0.0000120448	0.0000300000	YES
MAX gradient	0.0000447852	0.0001000000	YES
RMS step	0.0001611759	0.0006000000	YES
MAX step	0.0007394780	0.0010000000	YES

Max(Bonds)	0.0001	Max(Angles)	0.03
Max(Dihed)	0.04	Max(Improp)	0.00

*****HURRAY*****			
*** THE OPTIMIZATION HAS CONVERGED ***			

Abbildung 1: Abgeschlossene Geometrieoptimierung.

Zieht man die .out-Datei nun per *Drag&Drop* in Avogadro können die Molekülorbitale betrachtet werden.

2. Frequenzrechnung

Um zu überprüfen, dass die Geometrieoptimierung auch ein echtes Minimum geliefert hat, muss eine Frequenzrechnung durchgeführt werden. Dafür wird der Ordner `2_freq` im Überordner `p-Nitroanilin` angelegt und die .xyz-Datei, die man in der Geometrieoptimierung erhalten hat, in diesen kopiert. Die ursprüngliche .inp-Datei kann auch kopiert werden und im neuen Ordner in `pNitroanilin_freq.inp` umbenannt werden.

Um nun die Frequenzrechnung durchzuführen, muss der Code angepasst werden. Dafür öffnet man die `pNitroanilin_freq.inp`-Datei und ändert den Code folgendermaßen:

```

1      #Frequenzrechnung von p-Nitroanilin
2      #
3      ! WB97X-D3 def2-TZVP
4      ! TIGHTOPT
5      ! TIGHTSCF
6      ! FREQ
7      ! Normalprint
8
9      * xyzfile 0 1 pNitroanilin_opt.xyz
10
11
12
```

Der Befehl `! TIGHTSCF` sorgt auch hier wieder für engere Konvergenzbedingungen. Durch `! TIGHTOPT` wird nochmal eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Das Keyword für die Frequenzrechnung ist `! FREQ`. Um nun die optimierten Koordinaten mitzugeben, wird die .xyz-Datei aus der Geometrieoptimierung als Eingabe mitgegeben.

Um die Rechnung nun zu starten, wechselt man in der Eingabeaufforderung mit `cd ..` und `cd 2_freq` in den entsprechenden Ordner. Durch

```
1 C:\ORCA_X.X.X\orca.exe pNitroanilin_freq.inp > pNitroanilin_freq.out
2
```

wird die Rechnung gestartet.

Die `.out`-Ausgabedatei kann nun via *Drag&Drop* in Avogadro gezogen werden. Rechts werden einem die berechneten Wellenzahlen angezeigt. Durch Klicken auf eines der Kästchen und Starten der Animation kann nun die entsprechende Schwingung animiert beobachtet werden. Sollten negative Ergebnisse vorhanden sein, wurde kein echtes Minimum in der Geometrieoptimierung erreicht. Alternativ kann die `pNitroanilin_freq.out`-Datei geöffnet werden und mittels `Strg+F` nach `VIBRATIONAL FREQUENCIES` gesucht werden. Ist hier keine imaginäre Mode zu sehen, war die Geometrieoptimierung erfolgreich, da ein echtes Minimum erreicht wurde.

Sollten negative Moden vorhanden sein, gibt es verschiedene Wege, diese zu entfernen. Die erste Möglichkeit ist die Verwendung eines anderen Funktional oder Basissatzes. Hat man mit B3LYP als Funktional und 6-311G(d,p) gearbeitet, bietet es sich ggf. an, die Rechnung nochmal mit ω B97X-D3 und def2-TZVP durchzuführen. Die zweite Möglichkeit ist, dem Programm vorzugeben gewisse Bindungslängen oder -winkel nicht in der Optimierung zu ändern. Dafür gibt es sog. *constraints*, die man dem Programm mitgeben kann. Eine Übersicht über die wichtigsten Befehle ist [hier](#) zu finden. Hat man den Code angepasst, lässt man erneut eine Geometrieoptimierung laufen und macht im Anschluss eine Frequenzrechnung. In dieser sollte nun keine imaginäre Mode mehr vorhanden sein.