

Artigo

Desenvolvimento de um Programa para Cálculo do Fator de Escala Vibracional

Belém, F. R. L.; da Silva, D. W. A.; Sena Jr., D. M.*

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (2), 313-318. Data de publicação na Web: 9 de abril de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>**Development of a Program to Calculate Vibrational Scale Factor**

Abstract: Vibrational molecular spectroscopy is an important tool to assess a substance structural properties, even allowing its identification. The resulting spectra vary in complexity, according to the molecule's degrees of freedom. Currently, a number of software packages are available to simulate molecular vibrations, correlating the observed modes with the corresponding wavenumbers, while also allowing a visual depiction of atom displacement. Calculated spectra are useful to help with the interpretation of experimental ones. However, available methods have their own limitations, yielding over- or underestimated wavenumbers, which can be circumvented by applying a suitable scale factor. In this work we developed a FORTRAN code to automatically calculate scale factors. We also obtained experimental infrared spectra of thymol and the aminoacids D-valine, L-phenylalanine, D-phenylalanine, D-glutamic acid. Calculated spectra were obtained using G.A.M.E.S.S. at HF, MP2 and DFT (B3LYP) level of theory, with 6-31G(d,p) basis set. The data thus obtained was input to the program, which gave the corresponding scale factor quickly and close to those reported in the literature.

Keywords: Scaling factor; program; infrared spectrum.

Resumo

A espectroscopia molecular vibracional é uma importante ferramenta para estudar as propriedades estruturais das substâncias, permitindo inclusive sua identificação. Os espectros obtidos variam em complexidade, de acordo com o número de graus de liberdade da molécula. Atualmente existem vários programas computacionais capazes de simular as vibrações moleculares, correlacionando os modos observados com os respectivos números de onda, e ainda fornecendo maneiras de visualizar os deslocamentos envolvidos. Os resultados teóricos são de grande ajuda para facilitar a interpretação dos espectros. Entretanto, os métodos disponíveis têm suas limitações, resultando em números de onda super- ou subestimados, o que pode ser corrigido aplicando um fator de escala apropriado. Neste trabalho desenvolvemos um programa em linguagem FORTRAN para o cálculo automático dos fatores de escala. Foram obtidos os espectros experimentais na região do infravermelho do timol, e dos aminoácidos D-valina, L-Fenilalanina, D-Fenilalanina, Ácido D-Glutâmico. Os espectros teóricos foram calculados utilizando o pacote G.A.M.E.S.S. nos níveis de teoria HF, MP2, e DFT (B3LYP), todos com a base 6-31G(d,p). Os dados assim obtidos foram processados pelo programa, que obteve os fatores de escala com rapidez e próximos aos relatados na literatura.

Palavras-chave: Fator de escala; espectro vibracional; infravermelho; *ab initio*.

* Universidade Regional do Cariri, Departamento de Química Biológica, Campus Pimenta, CEP 63100-000, Crato-CE, Brasil.

✉ dnz@urca.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20160023](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160023)

Desenvolvimento de um Programa para Cálculo do Fator de Escala Vibracional

David Wesley A. da Silva, Francisco Romário L. Belém, Diniz M. de Sena Jr.*

Universidade Regional do Cariri, Departamento de Química Biológica, Campus Pimenta, 63100-000, Crato-CE, Brasil.

* dnz@urca.br

Recebido em 16 de junho de 2015. Aceito para publicação em 15 de março de 2016

1. Introdução
2. Metodologia
 - 2.1. Cálculo Teórico
 - 2.2. Espectros Experimentais
 - 2.3. O Programa
3. Resultados e discussão
4. Conclusão
5. Material Suplementar

1. Introdução

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A análise dessa interação permite observar características da substância exposta a radiações específicas¹. O estudo desse fenômeno se tornou um grande foco da química teórica, que tem o apoio de pacotes computacionais para cálculos de estruturas e outras propriedades moleculares com métodos sofisticados.²

Devido aos avanços tecnológicos, os trabalhos experimentais contam com o suporte adicional de cálculos teóricos, que viabilizam a comparação e previsão de dados teóricos e experimentais.³ Dentre as

propriedades que podem ser previstas por métodos *ab initio* (de primeiros princípios) estão as frequências vibracionais, que experimentalmente podem ser obtidas com rapidez pela técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). No que tange à importância da espectroscopia na região do infravermelho, a técnica auxilia na identificação tanto quantitativa como qualitativa de fármacos com bastante exatidão.⁴

A técnica da espectroscopia no infravermelho é muito vantajosa para trabalhar com substâncias onde não se dispõe de uma grande quantidade, por tratar-se de um método não destrutivo, permitindo a recuperação da amostra após análise.⁵

A comparação de frequências teóricas e experimentais apresenta comumente uma divergência. Isto, em pequena extensão, está relacionado ao fato das primeiras apresentarem aproximações das substâncias como moléculas isoladas e em uma configuração com um mínimo de energia (atingido pela otimização de geometria prévia). Mais importante para explicar as divergências é o tratamento da curva de energia potencial vibracional como uma função harmônica, no lugar de uma curva de Morse (anarmônica), e outras características referentes ao método utilizado (utilização de uma função de onda ou densidade eletrônica, por exemplo).⁶ Um ajuste é feito multiplicando as frequências teóricas por um fator de escala, com essa aplicação obtém-se uma melhor concordância entre as frequências teóricas e experimentais.

A obtenção desse fator é feita através da minimização do erro entre as frequências anteriormente citadas.⁶ Isto pode ser feito utilizando planilhas eletrônicas, em um processo que demanda muito tempo e está suscetível a erros. Para contornar essas dificuldades, foi desenvolvido um programa na linguagem de programação FORTRAN (FORmula TRANslation system) que faz o cálculo dos referidos fatores de escala de forma automática.

2. Metodologia

A fim de validar o algoritmo, foram calculados os espectros teóricos de um conjunto de moléculas com até 10 átomos, cujos dados de frequências vibracionais experimentais encontram-se disponíveis no repositório NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database.⁷ O conjunto é formado por: H₂O, SO₂, CO₂, NH₃, SO₃, CH₃F, CH₄, CH₃CN, CH₃OH, H₂C=CH₂, CH₃NH₂, CH₃OCH₃, e CH₃C=OCH₃.

Como estudo de caso foram utilizadas as seguintes substâncias: D-valina, L-

Fenilalanina, D- Fenilalanina, D-Glutâmico e Timol.

2.1. Cálculos teóricos

As estruturas das substâncias estudadas foram modeladas utilizando o programa ChemBioOffice Ultra, e tiveram suas geometrias otimizadas utilizando o pacote G.A.M.E.S.S. em três diferentes níveis de teoria: Hartree-Fock (HF), com teoria de perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2), e pela teoria do funcional de densidade (DFT) com o funcional B3LYP. Em seguida, as geometrias encontradas tiveram seus modos vibracionais calculados nos respectivos níveis de teoria. A base utilizada em todos os casos foi a 6-31G(d,p).

2.2. Espectros Experimentais

As amostras foram misturadas com KBr de grau espectroscópico (PIKE, Inc.) e prensadas em forma de pastilhas sob 9 toneladas por 2 minutos. Os espectros no infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Cary 660 FT-IR da Agilent, na região de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 repetições.

Os picos observados foram organizados em forma de coluna, juntamente com os valores teóricos para cada método, em um arquivo que será utilizado como entrada para o programa.

2.3. O Programa

O fator de escala (λ) calculado pelo programa baseia-se no procedimento descrito na literatura, que consiste em minimizar os resíduos, Δ , por um procedimento de mínimos quadrados:⁶

$$\Delta = \sum_i (\lambda \omega_i^{\text{teórico}} - \tilde{\nu}_i^{\text{expt}})^2$$

Onde $\omega_i^{\text{teórico}}$ e ν_i^{exp} são as i -ésimas frequências em (cm^{-1}), teórica e experimental, respectivamente. O pareamento dos valores, teórico e

experimental, é feito levando em consideração a melhor aproximação entre eles, a fim de diminuir o erro envolvido.

O fator de escala é então calculado como:

$$\lambda = \sum_i \omega_i^{\text{teórico}} \tilde{\nu}_i^{\text{expt}} / \sum_i (\omega_i^{\text{teórico}})^2$$

O qual, após otimizado, entra no cálculo dos resíduos minimizados para cada modo:

$$\Delta_{\min} = (\lambda \omega_i^{\text{teórico}} - \tilde{\nu}_i^{\text{expt}})^2$$

Esta otimização se dá pelo reajuste da combinação das frequências calculadas e experimentais, repetidamente, até que o erro seja mínimo. Por fim, o erro quadrático médio (rms) é calculado pela relação:

$$rms = \sqrt{\sum_1^n \Delta_{\min} / n}$$

Onde n corresponde ao número de modos.

Após encontrado o fator de escala, este é usado para fazer o ajuste das frequências teóricas, uma vez ajustadas fica mais fácil a correlação com a frequência experimental, facilitando a atribuição dos picos correspondentes.

3. Resultados e discussão

Os dados obtidos para o conjunto de moléculas utilizado para validação do método são apresentados no Quadro 1, juntamente com o erro associado, e com os valores previstos na literatura.

Os resultados obtidos na aplicação do método para o estudo de caso (aminoácidos e timol) são apresentados no Quadro 2.

Observa-se que, embora tenha ocorrido uma divergência maior que a observada na validação, os erros associados foram menores.

Os espectros teóricos foram então ajustados com os fatores de escala apropriados e plotados juntamente com os experimentais. Os gráficos estão apresentados como documento suplementar deste artigo. Verifica-se que o perfil espectral calculado pode ser bem diferente do experimental, devido ao cálculo considerar uma molécula isolada, desprezando as interações intermoleculares, que podem interferir principalmente na largura de banda. Outros fatores incluem a dificuldade de observação de certos modos vibracionais, e as bandas de combinação (harmônicas).

Quadro 1. Valores dos Fatores de Escala e Erros obtidos na etapa de validação do Programa

Validação do Programa						
Método:	HF		MP2		DFT	
Moléculas	Lambda	Erro / cm-1	Lambda	Erro / cm-1	Lambda	Erro / cm-1
H ₂ O	0,9050	5,0	0,9624	18,5	0,9843	33,9
SO ₂	0,8515	10,5	1,0677	1,0	1,0128	7,0
CO ₂	0,9004	23,5	0,9728	39,4	0,9704	27,9
NH ₃	0,8712	38,98	0,9540	76	0,9586	48,75
SO ₃	0,8902	9,8	1,0164	23,1	1,0337	12,3
CH ₃ F	0,9113	20,6	0,9551	15,1	0,9870	22,5
CH ₄	0,9154	21,4	0,9556	27,5	0,9842	23,3
CH ₃ CN	0,9030	44,7	0,9761	47,2	0,9636	16,5
CH ₃ OH	0,9561	61,2	0,9473	43,2	0,9642	41,9
H ₂ C=CH ₂	0,9587	51,6	0,9520	12,0	0,9644	15,8
CH ₃ NH ₂	0,9923	81,0	0,9582	39,1	0,9610	23,0
CH ₃ OCH ₃	0,9857	57,5	0,9657	11,2	0,9893	13,4
CH ₃ C=OCH ₃	0,9680	61,0	0,9588	14,9	0,9743	15,0
Valor Médio:	0,9238	37,4	0,9725	28,3	0,9806	23,2
Literatura:⁶	0,8992		0,9370		0,9614	
Variação:	2,73%		3,79%		2,00%	

Fonte: Desenvolvido pelos autores.

Quadro 2. Valores dos Fatores de Escala e Erros obtidos no estudo de caso

Resultados obtidos, estudo de caso.						
Método	HF		MP2		DFT	
Moléculas	Lambda	Erro / cm-1	Lambda	Erro / cm-1	Lambda	Erro / cm-1
Ác. Glutâmico	1,0030	19,0	0,9845	9,7	0,9980	17,3
D-fenilalanina	0,9708	16,0	0,9955	10,8	0,9939	10,8
D-valina	1,0058	21,4	0,9836	15,5	0,9983	24,2
L-fenilalanina	0,9995	11,2	1,0053	13,9	0,9774	14,4
Timol	0,9989	17,5	0,9952	10,0	0,9982	10,6
Valor médio:	0,9956	17,0	0,9928	12,0	0,9932	15,5
Literatura:⁶	0,8992		0,9370		0,9614	
Variação:	10,72%		5,96%		3,30%	

Fonte: Desenvolvido pelos autores.

Como se pode observar, os valores encontrados estão em boa concordância com a literatura, reproduzindo uma melhor correspondência entre os valores calculados e experimentais, conforme o nível de teoria muda de HF, para MP2, para DFT. As diferenças podem ser justificadas pelo tamanho reduzido (por questões práticas) do conjunto de moléculas utilizado para validação.

4. Conclusão

Ao analisar os dados apresentados acima, é notável a aproximação entre os valores calculados pelo programa e os descritos na literatura. A rapidez e qualidade dos resultados obtidos demonstram a eficiência do código, possibilitando boa economia de tempo no tratamento de dados. Os valores calculados tornam-se especialmente úteis em

casos particulares, onde os valores dos fatores de escala apresentados na literatura podem divergir significativamente (como no caso do método Hartree-Fock, para o estudo de caso).

5. Material Suplementar

Disponível gratuitamente como anexo deste artigo, os gráficos dos espectros teóricos, e experimentais são apresentados nas figuras de 1 – 15.

Referências Bibliográficas

- ¹ Oliveira, L. F. C. Espectroscopia Molecular. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola* **2001**, 24. [[Link](#)]
- ² Morgon, N. H. Computação em química teórica: Informações técnicas. *Química Nova* **2001**, 24, 676. [[CrossRef](#)]
- ³ Borges, C. N.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2003. [[Link](#)]
- ⁴ Souza, J. S.; Ferrão, M. F. Infrared spectroscopy applied to the drugs quality control. Part I: Multivariate regression for the quantification of potassium diclofenac. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* **2006**, 42, 437. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Leite, D. O.; Prado, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2012**, 34, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Scott, A. P.; Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 16502. [[CrossRef](#)]
- ⁷ NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 17b, September 2015, Editor: Russell D. Johnson III. [[Link](#)]