

# Chimica quantistica

Loriano Storchi

[loriano@storchi.org](mailto:loriano@storchi.org)

<http://www.storchi.org/>

# LCAO e set di base

- Abbiamo appena visto che data una geometria molecolare in pratica il metodo HF SCF , partendo da un set di orbitali iniziali cerca di ottimizzarli usando l'equazione basata sull'operatore di Fock.
- **La funzione d'onda finale e' il risultato del "calcolo" del determinate di Slater a partire dagli spin-orbitali ottimizzati**
- **Similmente si ottiene l'energia del sistema in studio**
- **Ma quale e' l'espressione matematica degli orbitali molecolari ?**

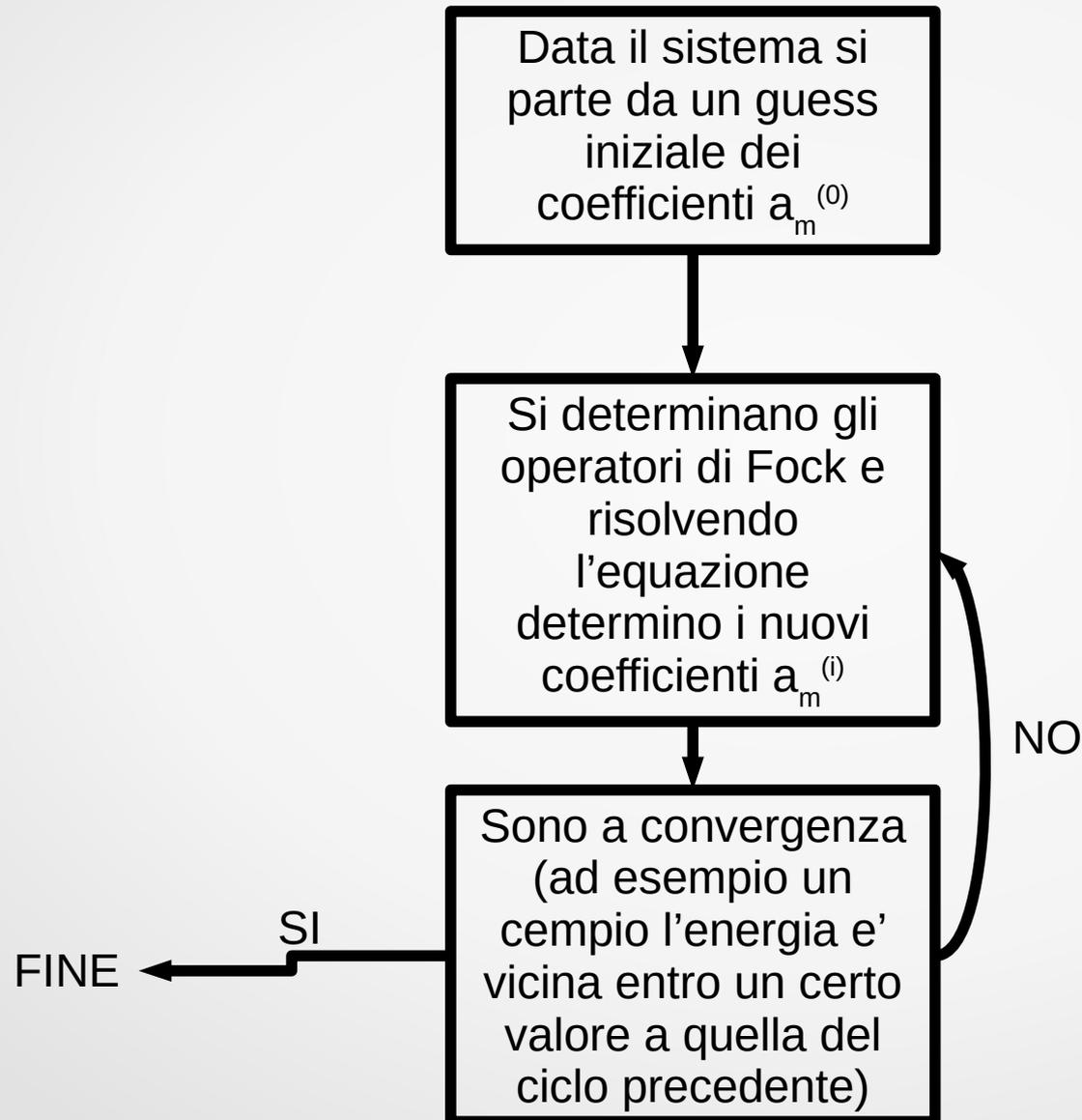
# LCAO e set di base

- L'approccio chimicamente piu' sensato, non potendo risolvere esattamente l'equazione di Schrodinger, ricorderete, e' il metodo **LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)**

$$\psi_i = \sum_m a_m \phi_m$$

- **La procedura SCF quindi puo' essere riformulata cosi' parto da un set iniziale di coefficienti e poi durante la procedura ottimizzo i coefficienti  $a_m$**

# LCAO e set di base



# LCAO e set di base

- Gli orbitali atomici sono ben approssimati da **Slater-type orbitals (STO)**, quindi funzioni del tipo  **$\exp(-r)$** . Ma usare questo tipo di funzioni e' da un punto di vista computazionale poco vantaggioso (c'e' molta discussione ancora oggi in letteratura su questo aspetto)
- Boys nel 1950 introdusse i **GTO (Gaussian-type orbitals)**  **$\exp(-r^2)$** . Queste funzioni sono molto piu' maneggevoli e permettono una maggiore efficienza nel trattamento computazione del metodo HF SCF (anche se come detto ancora c'e' una certa discussione ad oggi la maggior parte dei software usa le GTO)

# STO

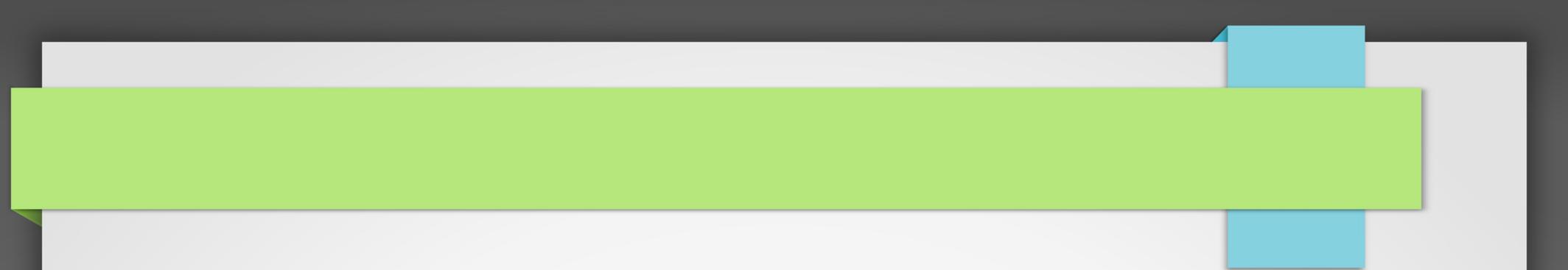
$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r}$$

- N costante di normalizzazione
- a,b,c determinano il momento angolare ,  $L = a+b+c$
- $\zeta$  (zeta) controlla l'estensione dell'orbitale (valori bassi rappresentano funzioni diffuse)

# GTO

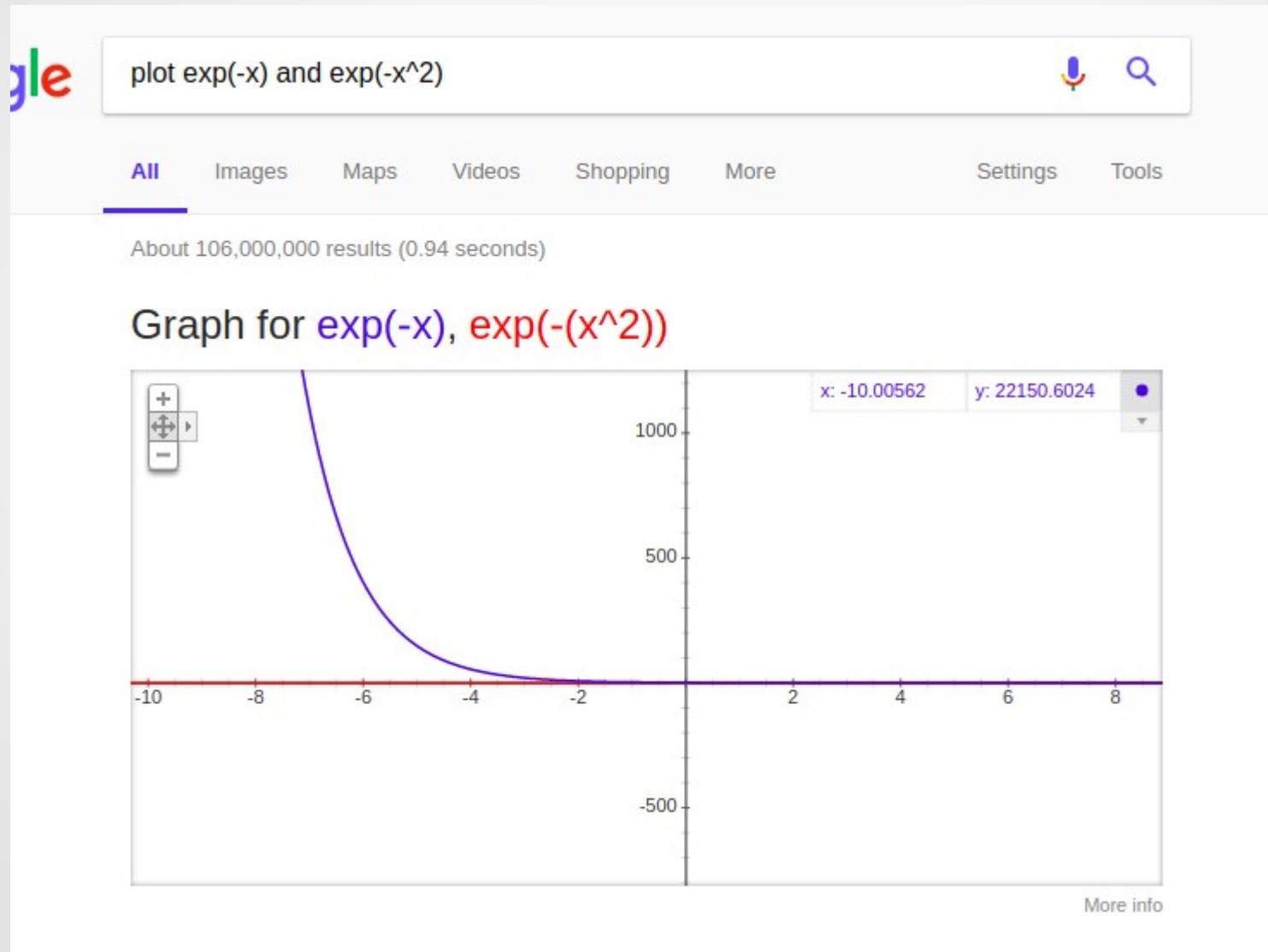
$$\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}$$

- N costante di normalizzazione
- a,b,c determinano il momento angolare ,  $L = a+b+c$
- $\zeta$  (zeta) controlla l'estensione dell'orbitale
- Il prodotto di due GTO centrate su due atomi diversi e' la somma finita di gaussiane centrate su un punto lungo l'asse che li connette. In questo modo, gli integrali a quattro centri possono essere ridotti a somme finite di integrali a due centri e in un passo successivo a somme finite di integrali a centro unico.



**ESERCITAZIONE**

# GTO e STO



# GTO e STO

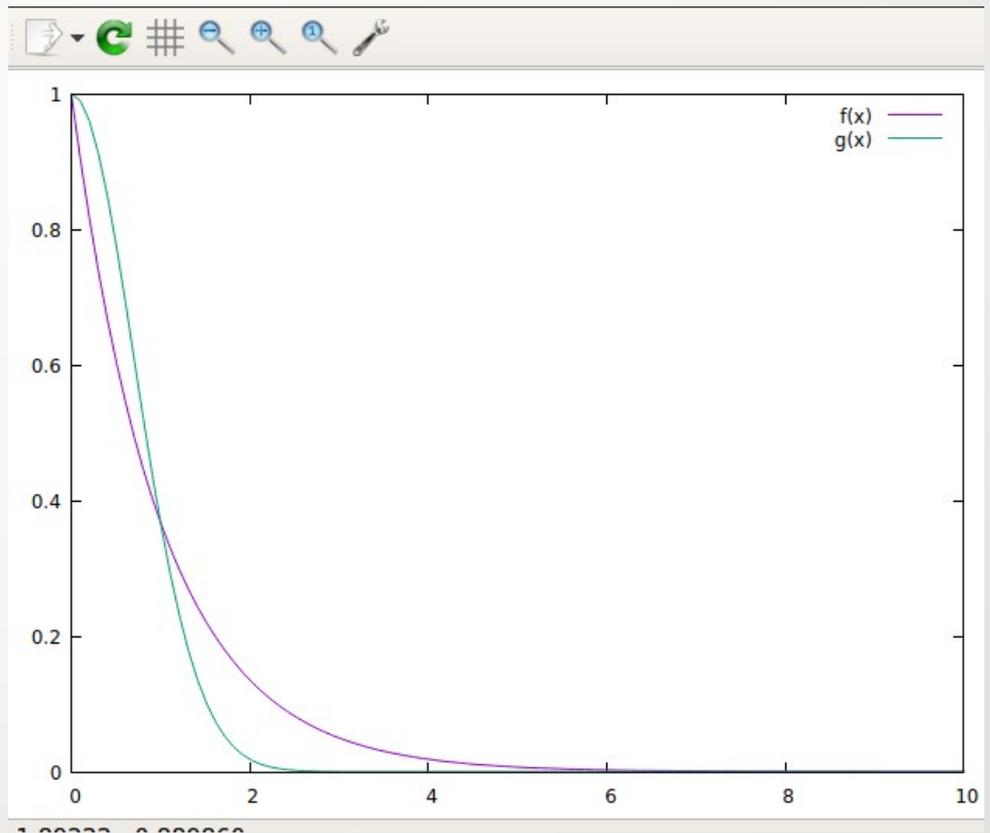
```
[redo@buchner 3]$ gnuplot

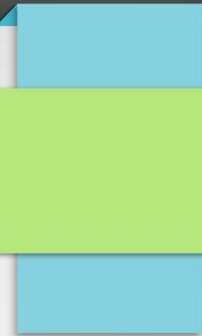
G N U P L O T
Version 5.2 patchlevel 2    last modif

Copyright (C) 1986-1993, 1998, 2004,
Thomas Williams, Colin Kelley and many others

gnuplot home:      http://www.gnuplot.info/
faq, bugs, etc:   type "help FAQ"
immediate help:   type "help" (plotting only)

Terminal type is now 'qt'
gnuplot> f(x)=exp(-x)
gnuplot> g(x)=exp(-(x**2))
gnuplot> set xrange[0:10]
gnuplot> plot f(x) w l, g(x) w l
gnuplot>
```





=====

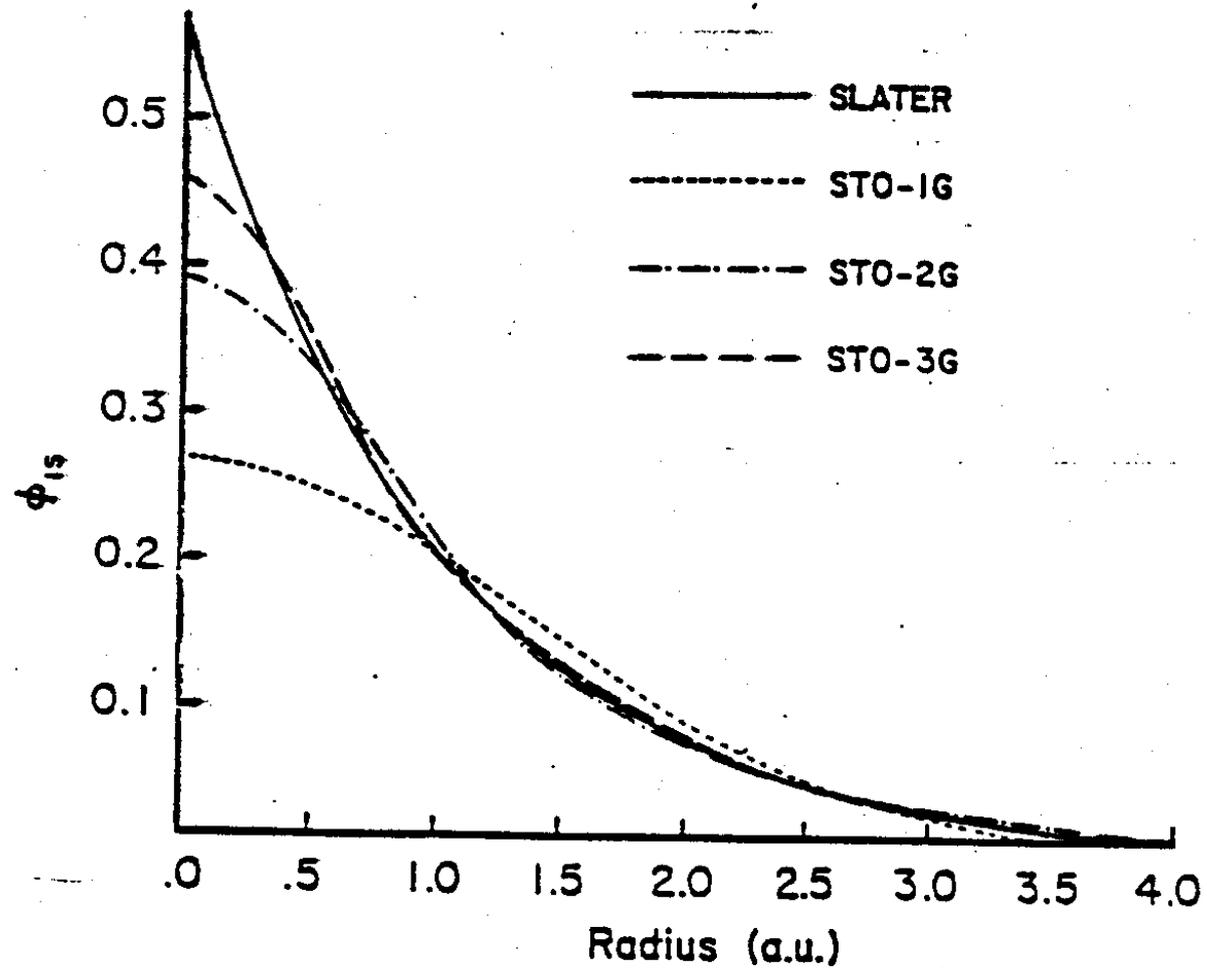
# LCAO e set di base

- Dalla breve esercitazione precedente si vede bene che **una sola GTO non basta ad approssimare una STO** ma e' necessario usare una combinazione lineare di GTO, quindi:

$$STO = \sum c_i (GTO)_i$$

- Chiaramente se si usano molte GTO si riesce ad avere una buona approssimazione delle STO, ma altrettanto chiaramente i tempi di calcolo si allungano

# LCAO e set di base



# LCAO e set di base

$$\Psi = \sum a_j \Phi_j = \sum a_j \sum c_i (\text{GTO})_i$$

- Quindi **ogni MO e' dato dalla combinazione di orbitali atomici ( $\Phi_j$ ) che sono ben rappresentati dalle STO. Ogni STO viene sostituito da una combinazione lineare di GTO (piu' ne uso meglio e' dal punto di vista della precisione del calcolo ma i tempi di calcolo aumentano) . Uso le GTO in generale perche' usare le STO direttamente non e' (si discute ancora su questo) sempre la scelta migliore computazionalmente. Durante il ciclo SCF vengono ottimizzati i coefficienti  $a_j$  e non  $c_i$  che sono fissati all'inizio**

# LCAO e set di base

- Quando si seleziona il set di base si sceglie quindi il numero, e non solo, delle GTO che vengono usate per “sostituire” le STO.

$$\psi_{STO-3G}(s) = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3$$

$$\phi_1 = \left(\frac{2\alpha_1}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_1 r^2} \quad \phi_3 = \left(\frac{2\alpha_3}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_3 r^2} \quad \phi_2 = \left(\frac{2\alpha_2}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_2 r^2}$$

- Dove  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  sono determinati ad esempio nel caso dei set di base STO-nG con un fit (minimi quadrati).

# LCAO e set di base

- **STO-3G si usano ad esempio 3 GTO per ogni STO.** Ad esempio per una molecola che contiene  $O$  avro' orbitali atomici  $1s$ ,  $2s$ , e  $3$  orbitali  $2p$ . Quindi se per ogni AO uso  $3$  GTO nel complesso avro' un set di base contenente  $15$  gaussiane.

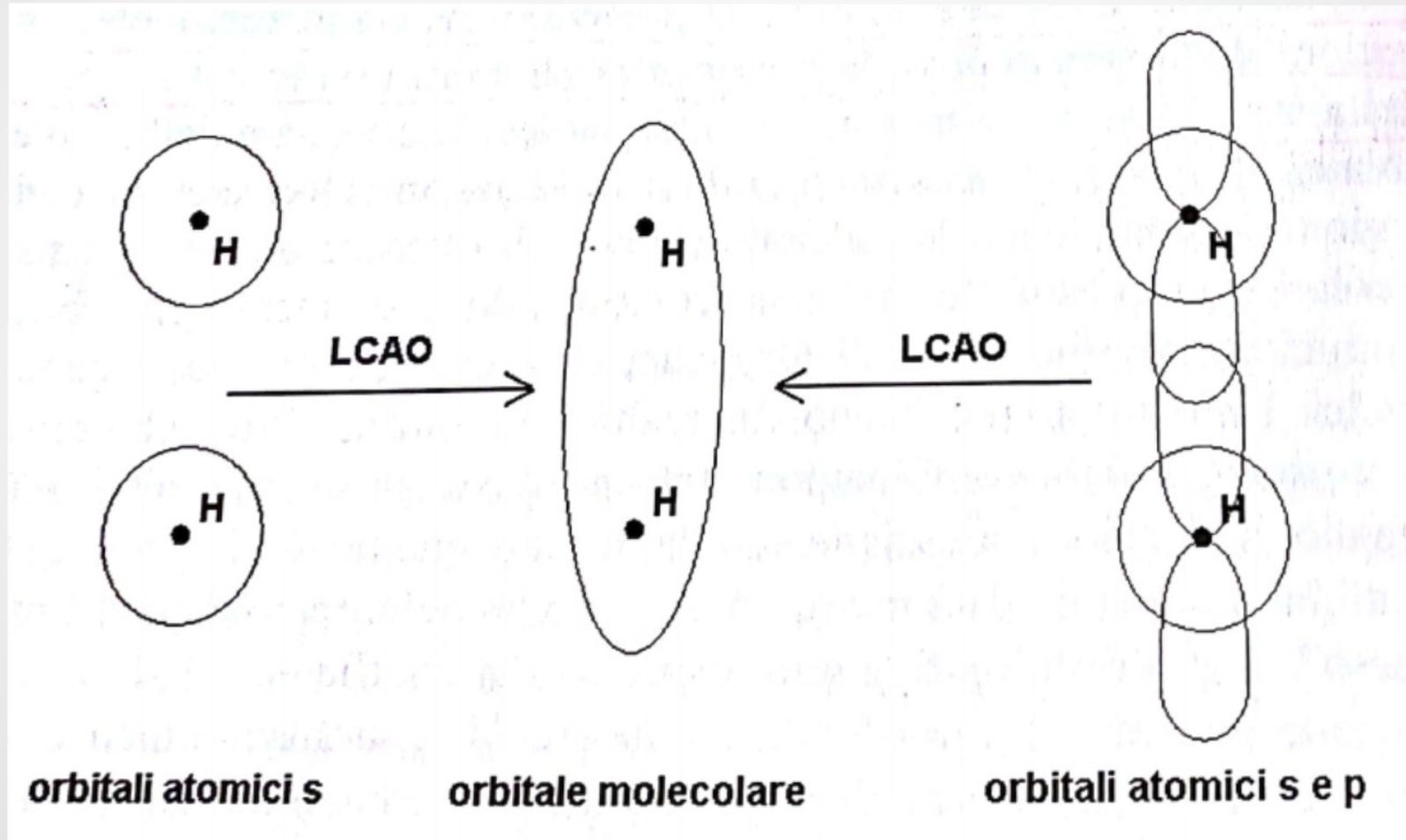
$$\Psi = \sum a_j \Phi_j = \sum a_j \sum c_i (\text{GTO})_i$$

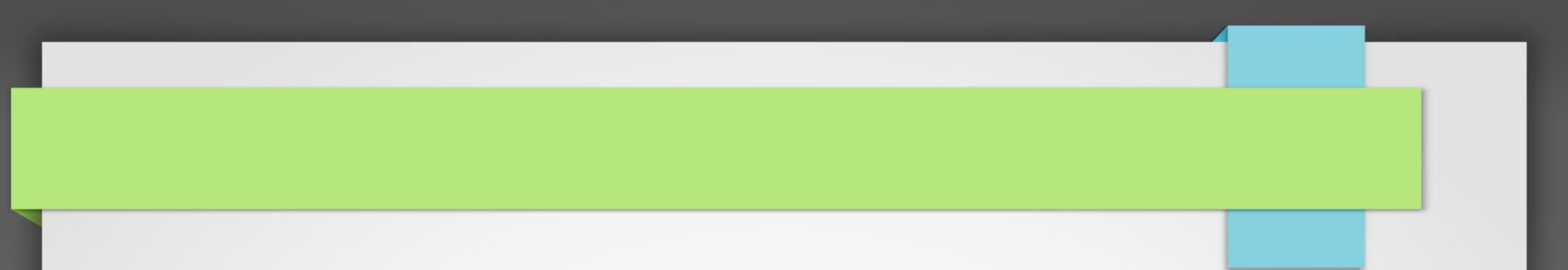
- Ancora una volta **durante la procedura SCF ottimizzo solo i coefficienti  $a$  della combinazione lineare degli AO**

# LCAO e set di base funzioni polarizzate

- Si potrebbe pensare in funzione di quanto visto adesso che nel caso ad **esempio di  $H_2$  nel metodo LCAO si debbano usare solo orbitali 1s**. Ma il **legame chimico, quindi gli elettroni nella molecola sono nell'asse internucleare, quindi conviene ad esempio aggiungere funzioni p**.
- Questo non e' vero solo per l'idrogeno ma per tutti gli atomi, **ad esempio ci sono set di base in cui si aggiungono funzioni di tipo d per elementi oltre il litio**

# LCAO e set di base funzioni polarizzate





**ESERCITAZIONE**

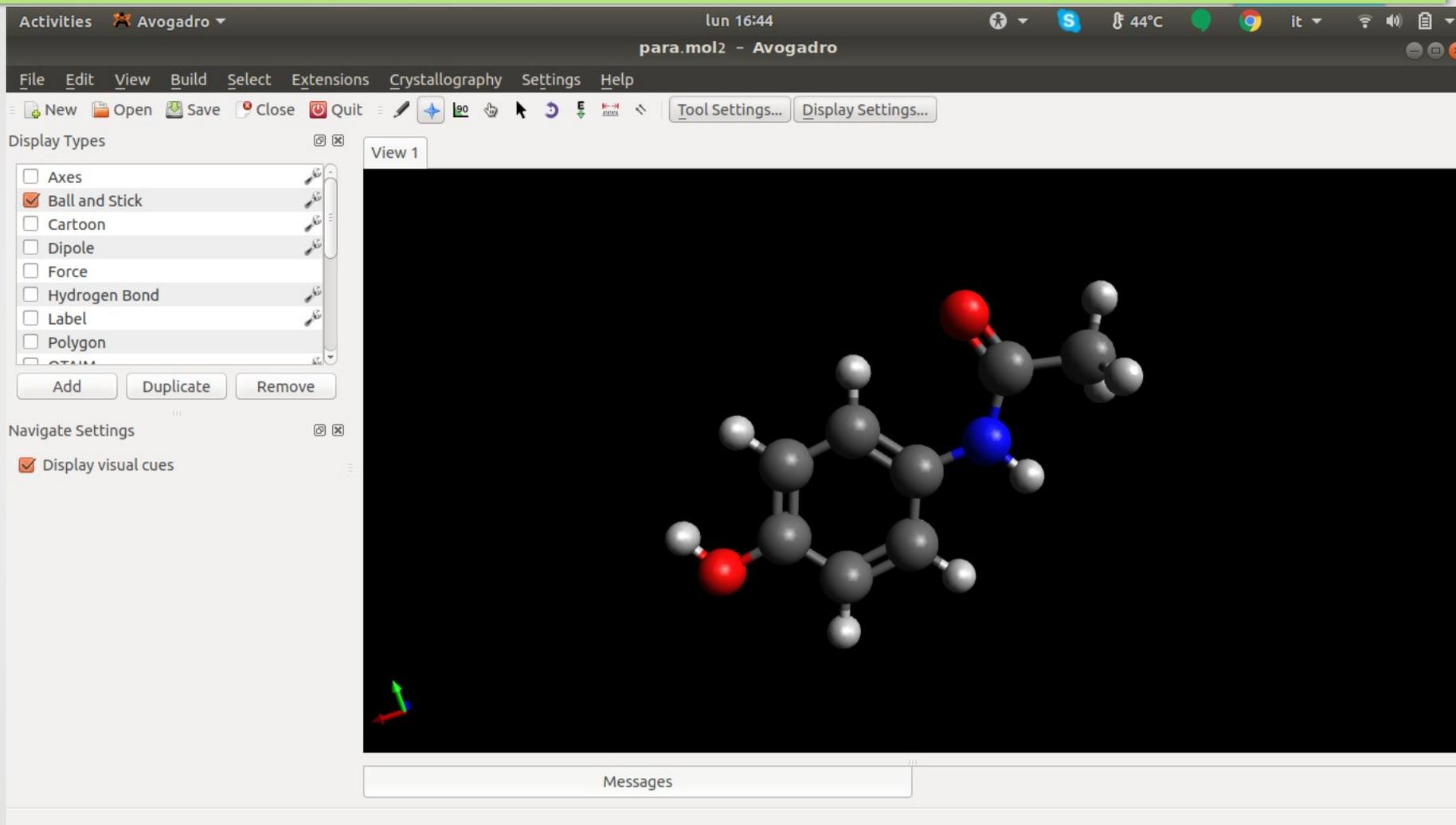
# Single point paracetamolo

- Partiamo dalla struttura: CC(=O)Nc1ccc(cc1)O

```
[redo@buchner 3]$ cat > para.smi
CC(=O)Nc1ccc(cc1)O
^C
[redo@buchner 3]$ babel --gen3D -h -ismi para.smi -omol2 para.mol2
1 molecule converted
147 audit log messages 2 debugging messages
[redo@buchner 3]$ avogadro para.mol2
```

- Come visto in precedenza partendo dalla smile abbiamo ottenuto un 3D ragionevolmente buono

# Single point paracetamolo



# Single point paracetamolo

Activities Avogadro lun 16:46

File Edit View Build Select Ext

New Open Save Close

Display Types

- Axes
- Ball and Stick
- Cartoon
- Dipole
- Force
- Hydrogen Bond
- Label
- Polygon
- STAM

Add Duplicate Remove

Navigate Settings

- Display visual cues

**GAMESS Input**

Basic Setup Advanced Setup

Calculate: Single Point Energy

With: RHF STO-3G

In: Gas

Multiplicity: Singlet

Charge: Neutral

! File created by the GAMESS Input Deck Generator Plugin for Avogadro

```
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY $END

$DATA
Title
C1
C 6.0 1.08470 1.28960 1.71420
C 6.0 2.55870 1.59210 1.61170
O 8.0 2.96940 2.74580 1.65790
N 7.0 3.31070 0.44230 1.45000
C 6.0 4.71070 0.34300 1.31500
C 6.0 5.57690 1.43920 1.33160
C 6.0 6.95770 1.25830 1.19000
C 6.0 7.47020 -0.02340 1.03210
C 6.0 6.62610 1.12470 1.01470
```

Reset All Defaults Compute... Generate... Close

# Single point paracetamolo

! File created by the GAMESS Input Deck Generator Plugin for Avogadro

```
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$CONTRL SCFTYP=UHF RUNTYP=ENERGY $END

$DATA
Title
C1
C 6.0 1.08470 1.28960 1.71420
C 6.0 2.55870 1.59210 1.61170
O 8.0 2.96940 2.74580 1.65790
N 7.0 3.31070 0.44230 1.45000
C 6.0 4.71070 0.34300 1.31500
C 6.0 5.57690 1.43920 1.33160
C 6.0 6.95770 1.25830 1.19000
C 6.0 7.47020 -0.02340 1.03210
C 6.0 6.62610 1.12470 1.01470
```

Buttons: Reset All, Defaults, Compute..., Generate..., Close

# Single point paracetamolo

- Create tre input differenti:
  - RHF set STO-3G
  - UHF set STO-3G
  - RHF set 6-31G(d,p)
- Poi vediamo i tempi di esecuzione e le energie finali.

```
[redo@buchner 3]$ time ../gamess/rungms para_rhf > para_r
cp para_rhf.inp /scr/redo/para_rhf.F05
unset echo
/extrafs/Lezioni/ChimicaComputazionale/gamess/ddikick.x /
hner -scr /scr/redo
Note: The following floating-point exceptions are signall
unset echo
ls: No match.
ls: No match.
ls: No match.

real    0m3,638s
user    0m0,111s
sys     0m0,038s
```

# Single point paracetamolo

- Vediamo input:

```
! File created by the GAMESS Input Deck Generator Plugin for Avogadro
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY $END

$DATA
Title
C1
C 6.0 1.08470 1.28960 1.71420
```

- Ed output RHF vs UHF :

```
grep "FINAL " *.out | grep "ENERGY"
```

```
-----
RHF SCF CALCULATION
-----
NUCLEAR ENERGY =          571.2171698404
MAXIT = 30      NPUNCH= 2
EXTRAP=T DAMP=F SHIFT=F RSTRCT=F DIIS=F DEM=F SOSCF=T
DENSITY MATRIX CONV= 1.00E-05
SOSCF WILL OPTIMIZE 6800 ORBITAL ROTATIONS, SOGTOL= 0.250
MEMORY REQUIRED FOR RHF ITERS= 368840 WORDS.

ITER EX DEM TOTAL ENERGY E CHANGE DENSITY CHANGE ORB. GRAD
1 0 0 -510.8968554721 -510.8968554721 0.329308731 0.000000000
-----START SECOND ORDER SCF-----
2 1 0 -512.2063204127 -1.3094649406 0.260578059 0.100842339
3 2 0 -512.2642214606 -0.0579010479 0.128028421 0.083414717
4 3 0 -512.3866966974 -0.1224752368 0.036530692 0.008952951
5 4 0 -512.3895244822 -0.0028277848 0.005502363 0.002168426
6 5 0 -512.3897309487 -0.0002064665 0.001520980 0.000715784
7 6 0 -512.3897512477 -0.0000202991 0.000556039 0.000293673
8 7 0 -512.3897545486 -0.0000033008 0.000238627 0.000106117
9 8 0 -512.3897549078 -0.0000003592 0.000104372 0.000045956
```

# Single point paracetamolo

- Vediamo output:

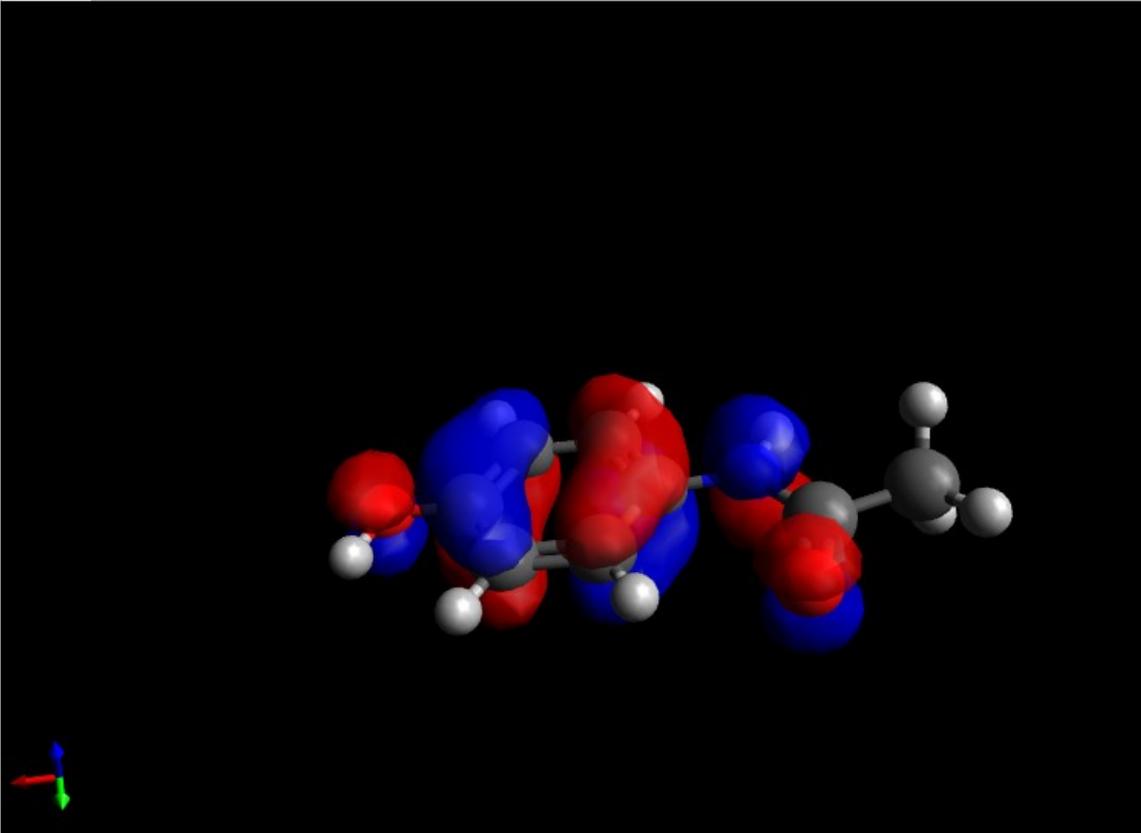
```
-----  
ENERGY COMPONENTS  
-----  
  
WAVEFUNCTION NORMALIZATION =          1.0000000000  
  
      ONE ELECTRON ENERGY =      -1827.0888039934  
      TWO ELECTRON ENERGY =         750.0002208129  
      NUCLEAR REPULSION ENERGY =         571.2171698404  
  
-----  
      TOTAL ENERGY =          -505.8714133401  
  
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =         750.0002208129  
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =      -2328.4436864848  
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =         571.2171698404  
  
-----  
      TOTAL POTENTIAL ENERGY =      -1007.2262958315  
      TOTAL KINETIC ENERGY =         501.3548824914  
      VIRIAL RATIO (V/T) =          2.0090086504
```

# Single point paracetamolo

- Vediamo output (pulsante render):

```
[redo@buchner 3]$ avogadro para_rhf_setesteso.out
```

View 1



Orbitals

	Orbital	Energy (eV)	Symmetry
51	LUMO+10	499,933	A
50	LUMO+9	494,231	A
49	LUMO+8	490,011	A
48	LUMO+7	460,172	A
47	LUMO+6	438,848	A
46	LUMO+5	412,415	A
45	LUMO+4	407,676	A
44	LUMO+3	377,097	A
43	LUMO+2	252,262	A
42	LUMO+1	199,914	A
41	LUMO	192,065	A
40	HOMO	-157,117	A
39	HOMO-1	-212,501	A
38	HOMO-2	-238,046	A
37	HOMO-3	-245,006	A
36	HOMO-4	-305,054	A

Quality: Medium    Render

# Single point paracetamolo

- Vediamo output usando molden:



```
$ /usr/local/molden/molden para_rhf_setesteso.out
```

**MOLDEN**

CONTOUR

1	0.
2	0.
3	0.
4	0.
5	1.
6	1.
7	1.
8	1.
9	2.
10	2.
11	2.
12	2.

Molden Control

Plot Function: Orbital Local Density Laplac. ELF Bonds Atomic Overlap Elec. Pot

Plot Mode: Euclid 3D 3D-X Space W

3D subcommands: Incr. Scale Decr. Scale Contours Molecule

Miscellaneous: PlotPlane Maxi/Mini Postscript Mol. Mode

Contour subcomm.: Step Cut Basisset Differ. Write Grid

Molden Orbital Select

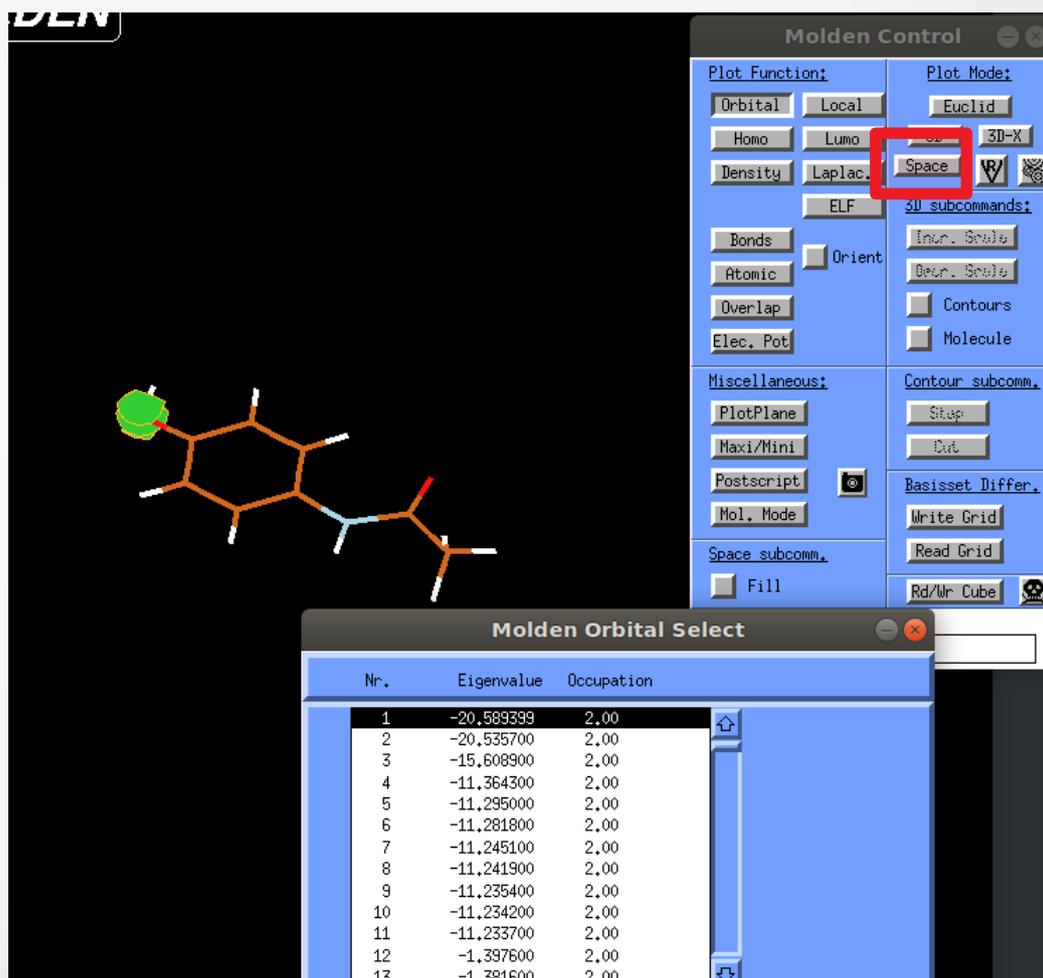
Nr.	Eigenvalue	Occupation
1	-20.589399	2,00
2	-20.535700	2,00
3	-15.608900	2,00
4	-11.364300	2,00
5	-11.295000	2,00
6	-11.281800	2,00
7	-11.245100	2,00
8	-11.241900	2,00
9	-11.235400	2,00
10	-11.234200	2,00
11	-11.233700	2,00
12	-1.397600	2,00
13	-1.381600	2,00

# Single point paracetamolo

- Vediamo ad esempio l'orbitale a più bassa energia:

```
ATOMIC MULLIKEN POPULATION
```

	1
	2.000000
1	-0.000000
2	0.000000
3	-0.000000
4	-0.000000
5	-0.000000
6	0.000000
7	-0.000013
8	0.000024
9	0.000007
10	-0.000000
11	2.000066
12	-0.000000
13	-0.000000
14	-0.000000
15	-0.000000
16	0.000000
17	0.000000
18	-0.000000
19	-0.000000
20	-0.000085

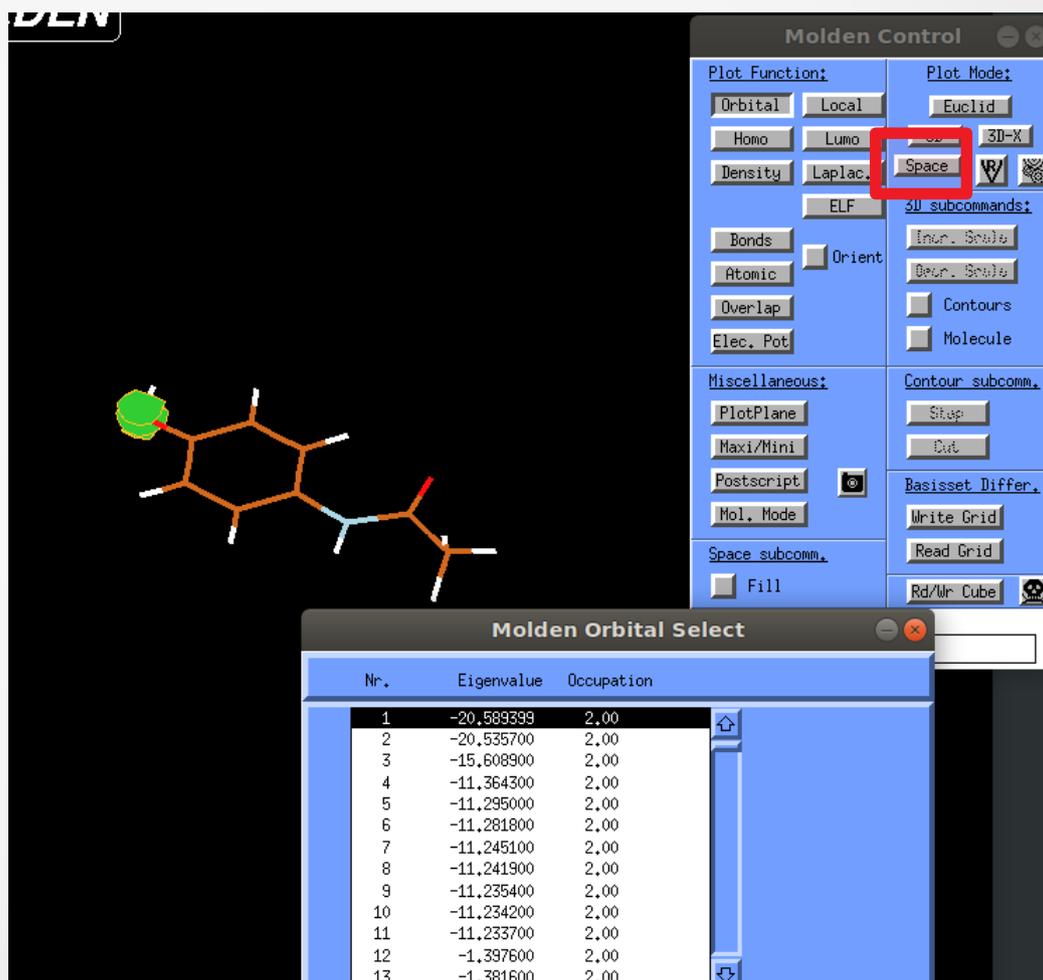


# Single point paracetamolo

- Vediamo ad esempio l'orbitale a più bassa energia:

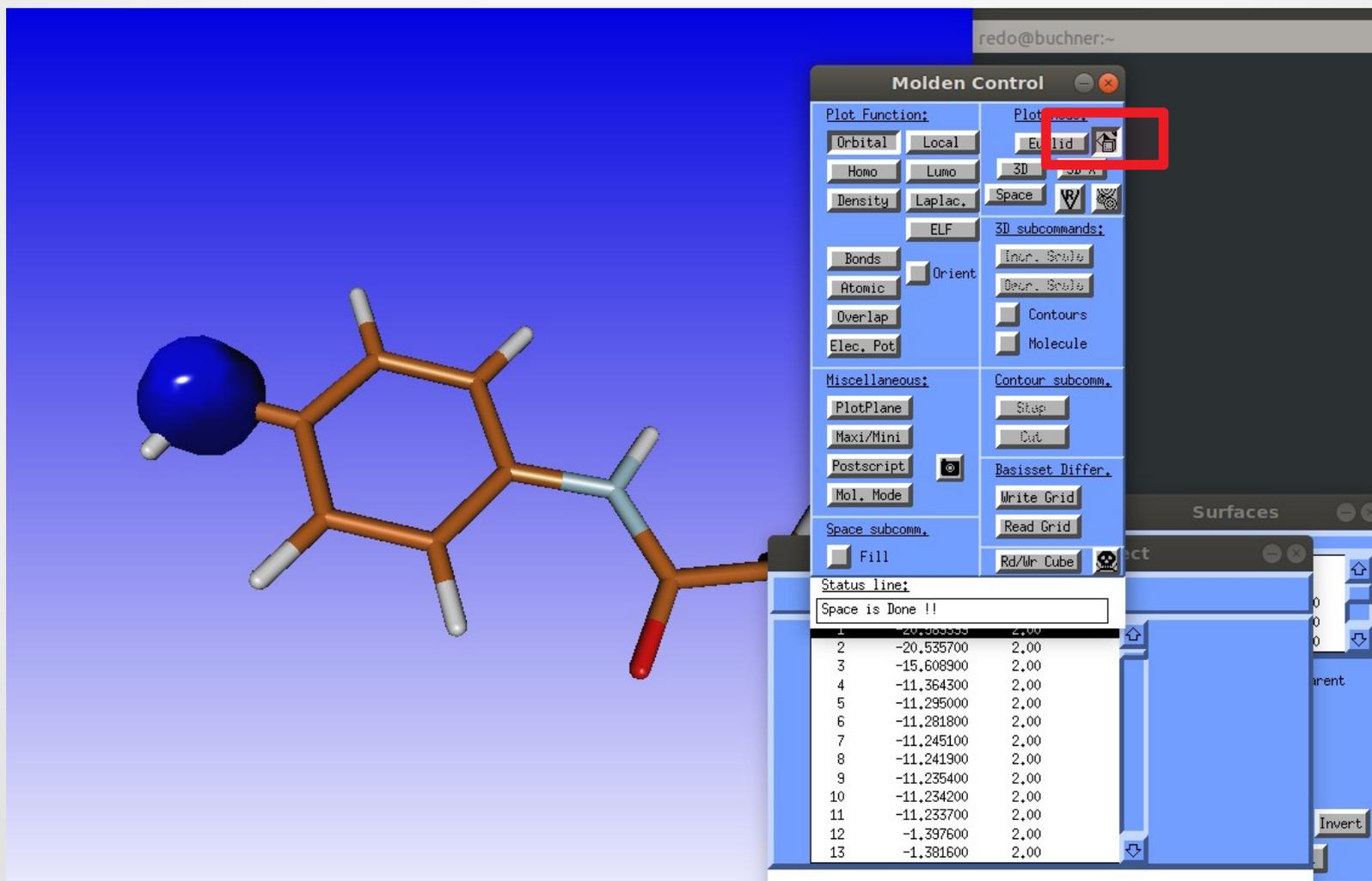
```
-----  
EIGENVECTORS  
-----  
1  
-20.5894  
A  
1 C 1 S -0.000001  
2 C 1 S -0.000004  
3 C 1 X 0.000003
```

```
149 C 10 XZ 0.000000  
150 C 10 YZ 0.000000  
151 O 11 S 0.994656 -  
152 O 11 S 0.021217 -  
153 O 11 X -0.000566  
154 O 11 Y 0.001277
```

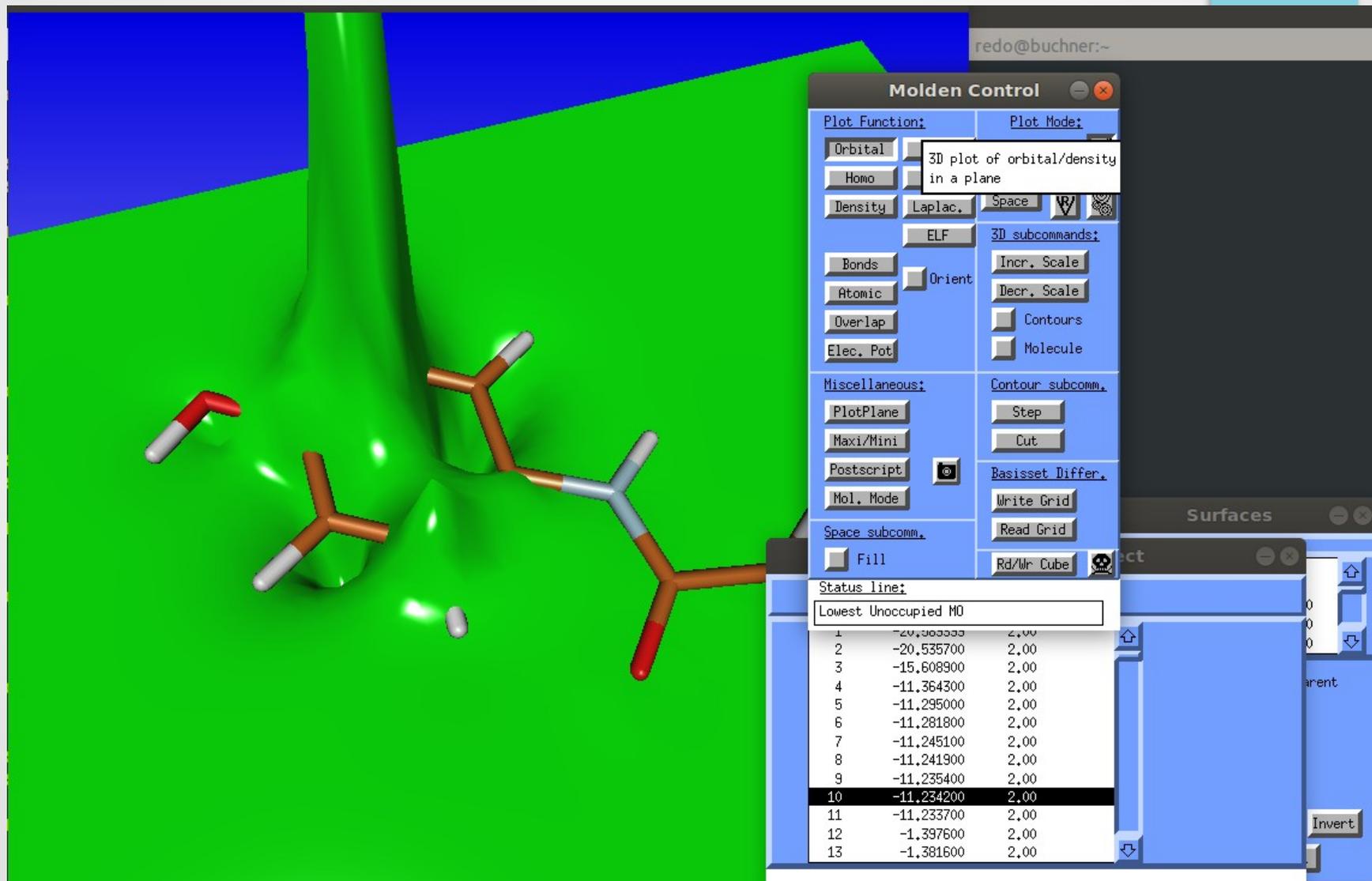


# Single point paracetamolo

- Usando gmolden



# Single point paracetamolo



- 
- 
- Adesso usando il file inchi1.txt facciamo tre single point RHF set STO-3G / UHF set STO-3G / RHF set 6-31G(d,p) e riportatemi i valori di energia



=====